Eletrofiação e nanofibras:

fundamentos e aplicações

Luiza Amim Mercante
Daniel Souza Corrêa
(Organizadores)

FAPESP
N.º 2023/03343-8
Esta obra não pode ser comercializada
Atena Editora
Ano 2023

Eletrofiação e nanofibras:

fundamentos e aplicações

Luiza Amim Mercante
Daniel Souza Corrêa
(Organizadores)

FAPESP
N.º 2023/03343-8
Esta obra não pode ser comercializada
Atena Editora
Ano 2023

Os organizadores da obra agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro (processo FAPESP 2023/03343-8), possibilitando a publicação da obra em formato *open access*

As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Editora chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Editora executiva
Natalia Oliveira
Assistente editorial
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto gráfico
Camila Alves de Cremo
Ellen Andressa Kubisty
Luiza Alves Batista
Nataly Evilin Gayde
Thamires Camili Gayde
Imagens da capa
iStock
Edição de arte
Luiza Alves Batista

2023 *by Atena Editora*
Copyright © Atena Editora
Copyright do texto © 2023 Os autores
Copyright da edição © 2023 Atena Editora
Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.
Open access publication by Atena Editora

Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial
Ciências Exatas e da Terra e Engenharias
Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre
Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Profª Dr Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Eletrofiação e nanofibras: fundamentos e aplicações

Diagramação: Ellen Andressa Kubisty
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizadores: Luiza Amim Mercante
Daniel Souza Corrêa

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E39 Eletrofiação e nanofibras: fundamentos e aplicações / Organizadores Luiza Amim Mercante, Daniel Souza Corrêa. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-258-2152-8
DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.528231312

1. Tecnologia de processamento de fibras. I. Mercante, Luiza Amim (Organizadora). II. Corrêa, Daniel Souza (Organizador). III. Título.

CDD 621.3815

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access, desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce,* ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

“Science is the great antidote to the poison of enthusiasm and superstition.”

Adam Smith

EXPLORANDO O UNIVERSO DA ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação, um campo dinâmico na interseção da nanotecnologia, ciência dos materiais e engenharia, testemunhou um progresso notável ao longo do século passado e atrai cada vez mais a atenção de pesquisadores, engenheiros e estudantes. Com sua capacidade de produzir fibras em nanoescala e arquiteturas exclusivas, a eletrofiação abriu caminho para avanços inovadores e novas aplicações em vários domínios. É com grande prazer que escrevo o prefácio para este livro abrangente, dedicado a desvendar os fundamentos e explorar as diversas aplicações da eletrofiação e das nanofibras eletrofiadas. Daniel Souza Corrêa e Luiza Amim Mercante reuniram com sucesso um grupo de pesquisadores experientes para organizar esta excelente compilação dos mais importantes aspectos da área.

Este livro, publicado no formato *open access*, serve como um guia gratuito para pesquisadores e estudantes que buscam entender as complexidades da eletrofiação. Detalhes técnicos, procedimentos experimentais e discussões aprofundadas sobre vários aspectos desta técnica estão presentes nesta compilação. Este conteúdo não apenas capacita os leitores a compreender os princípios fundamentais, mas também a explorar novos horizontes, ampliando os limites da técnica. A integração da eletrofiação com outras tecnologias de ponta tem o potencial de revolucionar indústrias, solucionar desafios complexos e melhorar nossa qualidade de vida.

A estrutura do livro, organizado por Daniel e Luiza, está dividida em duas partes principais. Na primeira delas, o Capítulo 1 mostra o desenvolvimento histórico da eletrofiação, desde as primeiras discussões sobre gotículas carregadas por Lord Rayleigh na segunda metade do século XIX, até as máquinas industriais. Os avanços feitos ao longo dos anos dão testemunho da evolução de configurações experimentais rudimentares para instrumentação sofisticada que permite um controle preciso sobre os parâmetros de processamento. Compreender os princípios fundamentais e os mecanismos envolvidos na eletrofiação é crucial; os Capítulos 2 e 3 fornecem uma visão abrangente, elucidando a complexa interação entre campos elétricos, propriedades da solução e condições ambientais, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Enquanto o Capítulo 2 detalha os aparatos experimentais, parâmetros de controle e tipos de fibras eletrofiadas, o Capítulo 3 discute a modelagem matemática do processo de eletrofiação, com base na eletrodinâmica.

A caracterização e análise de fibras eletrofiadas são vitais para avaliar sua adequação para aplicações específicas. No Capítulo 4, os autores discutem várias técnicas para examinar a morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e

composição química das fibras eletrofiadas. Ao empregar microscopia avançada, testes mecânicos e métodos espectroscópicos, os pesquisadores podem obter informações valiosas sobre a estrutura e o comportamento das fibras obtidas.

Após a introdução destes conceitos básicos, o livro explora a diversidade de aplicações que surgiram com a evolução da técnica de eletrofiação, iniciando com o uso de biopolímeros e resíduos industriais (Capítulo 5), em uma abordagem sustentável. As aplicações biomédicas aparecem a seguir, mostrando um progresso notável nas áreas de liberação controlada de solutos por hidrogéis baseados em fibras eletrofiadas (Capítulo 6), engenharia de tecidos (Capítulo 7) e curativos inteligentes para o tratamento de feridas (Capítulo 8). Os benefícios da técnica de eletrofiação para o setor de meio ambiente e remediação ambiental também são discutidos, através de novos elementos filtrantes e membranas para remoção de poluentes na atmosfera (Capítulo 9) e em meio líquido (Capítulo 10), assim como a biofixação de CO_2 em cultivos de microalgas (Capítulo 13), reduzindo efeitos deletérios dessa molécula nas mudanças climáticas.

Com implicações também na área de sensoriamento e remediação ambiental, o uso de fibras eletrofiadas em processos fotocatalíticos e sensores químicos são discutidos nos Capítulos 11 e 12, respectivamente. Nesses casos, a incorporação de nanomateriais abre um amplo espectro de possibilidades para adaptar as propriedades e funcionalidades das fibras eletrofiadas. Com isso, os pesquisadores podem fabricar novas estruturas complexas, com controle sobre composição, morfologia e desempenho. Entre elas, há também aplicações específicas na área de alimentos, como as embalagens ativas, que agregam propriedades antimicrobianas ou antioxidantes capazes de manter o alimento viável por mais tempo, através da absorção e/ou emissão de substâncias. Por outro lado, as embalagens inteligentes também podem se basear em fibras eletrofiadas; estas embalagens integram sensores de pH, O_2 e temperatura, que podem determinar se o alimento está válido para consumo ou deteriorado, por exemplo. O capítulo 14 discute este tipo de aplicações, que têm impactos econômicos óbvios.

Um outro campo onde as fibras eletrofiadas estão sendo cada vez mais utilizadas é na geração e armazenamento de energia. No primeiro caso, as fibras eletrofiadas têm sido bastante utilizadas em células solares tipo DSSC, sensibilizadas por corantes, e em células à base de perovskitas orgânicas. O uso das fibras eletrofiadas em células fotovoltaicas orgânicas, por outro lado, ainda está nos seus primórdios, devido às dificuldades no processamento dos polímeros condutores, como discutido no Capítulo 15. Já o armazenamento de energia pode ocorrer em dispositivos tipo bateria e supercapacitores, nos quais fibras eletrofiadas são usadas como eletrodo, e células de combustível onde a

membrana eletrolítica incorpora estas fibras. O Capítulo 16 deste livro cobre em detalhes estas aplicações, bem como os tipos de materiais mais utilizados.

Dispositivos de geração e armazenamento de energia, assim como sensores, também podem ser integrados em dispositivos vestíveis, baseados em materiais flexíveis – em particular, os baseados em nanofibras eletrofiadas. Os avanços neste tipo de tecnologia, descritos no Capítulo 17 deste livro, impactam principalmente a área da saúde, com sistemas de monitoramento remoto de indicadores médicos tipo pele eletrônica. Do inglês *e-skin*, estes dispositivos eletrônicos podem imitar as funcionalidades da pele humana, e cada vez mais a eletrofiação é utilizada como método de sua fabricação.

Ainda considerando dispositivos, o Capítulo 18 descreve aplicações relacionadas à fotônica. Pulsos laser ultra-curtos, com alta intensidade, são usados para o processamento de estruturas complexas e pré-definidas, a partir de fibras eletrofiadas, em uma abordagem de microfabricação. Outra utilização para nanofibras eletrofiadas, com a incorporação de materiais luminescentes, está na construção de lasers aleatórios flexíveis. Neste caso, a radiação laser está associada ao espalhamento múltiplo em um meio de ganho desordenado, em um processo de fabricação bem mais simples que os de lasers convencionais.

Finalmente, nenhuma destas aplicações sairia da prova de conceito dos laboratórios de pesquisa se não fosse a possibilidade de produção por eletrofiação em larga escala. É exatamente este o tema discutido no Capítulo 19 deste livro, que aborda as estratégias de produção e empresas – inclusive *startups* brasileiras – que se dedicam à produção de fibras eletrofiadas para os diferentes tipos de produção. As atuais tendências de uso em novas aplicações que impulsionam a inovação, juntamente com os obstáculos e limitações que os pesquisadores devem superar, também são abordados no Capítulo 19.

Daniel e Luiza, bem como o grupo de autores por eles reunido, proporcionam uma compreensão abrangente da eletrofiação para pesquisadores e estudantes, além de aplicações industriais. Parabenizo os editores por sua notável iniciativa em compilar este extenso recurso, apresentando os fundamentos e os avanços mais recentes neste campo em constante evolução.

Para encerrar, convido você a embarcar nesta jornada pelo universo da eletrofiação. Seja você um pesquisador experiente, um aspirante a cientista ou um estudante curioso, este livro serve como uma porta de entrada para desvendar as complexidades, explorar as possibilidades ilimitadas e vislumbrar o futuro dessa técnica. Espero que você considere este recurso esclarecedor e inspirador, à medida que se aprofundar nos domínios da eletrofiação e suas aplicações.

Desse modo, convido você a embarcar nesta leitura agradável, de descoberta e exploração dos *insights* essenciais sobre a eletrofiação. Espero que este livro sirva como um catalisador para suas próprias contribuições a esse campo notável.

Bem-vindo/a ao cativante universo da eletrofiação. Boa leitura!

Profa. Mônica Alonso Cotta
Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Presidente da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat

LUIZA AMIM MERCANTE: Possui graduação (2008) e doutorado (2013) em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez estágio de pesquisa (visiting scholar) durante o doutorado na Universidade de Massachussetts (UMASS – Amherst/USA). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona/Espanha). É professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) desde 2019. Desenvolve pesquisas na área de química de (nano)materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.

http://lattes.cnpq.br/4746829076971556

DANIEL SOUZA CORRÊA: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.

http://lattes.cnpq.br/0461451015026948

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1

ELETROFIAÇÃO: HISTÓRICO E FUNDAMENTOS

Luiza Amim Mercante
Daniel Souza Correa

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313121

CAPÍTULO 2 13

ELETROFIAÇÃO: PARÂMETRO E CONFIGURAÇÕES DE SISTEMA, TIPOS DE FIBRAS E MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO

Luiza A. Mercante
Rodrigo Schneider
Murilo H.M. Facure
Rafaela S. Andre
Kelcilene Teodoro
Danilo Martins
Fernanda L. Migliorini
Daniel S. Correa

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313122

CAPÍTULO 3 52

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

Marcos Akira d'Ávila
Nicolao Cerqueira Lima

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313123

CAPÍTULO 4 76

CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS

Rafaela Cristina Sanfelice
Adriana Pavinatto
Idelma Aparecida Alves Terra

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313124

CAPÍTULO 5 108

FIBRAS ELETROFIADAS OBTIDAS A PARTIR DE BIOPOLÍMEROS E RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Elisabete Frollini
Filipe Biagioni Habitzreuter
Sérgio Paulo Campana Filho

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313125

SUMÁRIO

CAPÍTULO 6 138

HIDROGÉIS CONTENDO FIBRAS ELETROFIADAS PARA LIBERAÇÃO SUSTENTADA DE SOLUTOS

Camila Fabiano de Freitas
Maria Luiza Borges Santos
Gabriela Braga Gomes Cândido
Jean Colombari Neto
Antônia Carla de Jesus Oliveira
Gabriela Brunosi Medeiros
Antonio Guilherme Basso Pereira
Douglas Cardoso Dragunski
Josiane Caetano
Elisângela Corradini
Edvani Curti Muniz

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313126

CAPÍTULO 7 168

FIBRAS ELETROFIADAS PARA ENGENHARIA DE TECIDOS

Patricia Pranke
Fernanda Stapenhorst França
Bruna B. J. Leal
Marcelo Garrido dos Santos

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313127

CAPÍTULO 8 195

FIBRAS ELETROFIADAS COMO CURATIVOS INTELIGENTES PARA O TRATAMENTO DE FERIDAS NA PELE

Danilo Martins dos Santos
Kelcilene Teodoro da Silva
Paulo Augusto Marques Chagas
Víttor Paulo Vieira da Costa
Luis Fernando Rocha Oliveira
Daniel Souza Correa

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313128

CAPÍTULO 9 213

FIBRAS ELETROFIADAS PARA FILTRAÇÃO DE AR

Daniela Patrícia Freire Bonfim
Vádila Giovana Guerra Béttega
Mônica Lopes Aguiar

https://doi.org/10.22533/at.ed.5282313129

SUMÁRIO

CAPÍTULO 10.....236

FIBRAS ELETROFIADAS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIOS LÍQUIDOS

Augusto D. Alvarenga
Ana L. Mulkson
Rafaela S. Andre
Rodrigo Schneider
Luiza A. Mercante
Daniel S. Correa

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131210

CAPÍTULO 11 269

APLICAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Annelise Kopp Alves
Felipe Amorim Berutti

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131211

CAPÍTULO 12..... 291

SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM FIBRAS ELETROFIADAS

Rafaela S. Andre
Murilo H.M. Facure
Tamires S. Pereira,
Fernanda L. Migliorini
Luiza A. Mercante
Daniel S. Correa

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131212

CAPÍTULO 13.....323

FIBRAS ELETROFIADAS PARA BIOFIXAÇÃO DE CO_2 EM CULTIVOS DE MICROALGAS

Michele Greque de Morais
Bruna da Silva Vaz
Bruna Barcelos Cardias
Allana Arcos Comitre
Thays Arpino Rasia
Jorge Alberto Vieira Costa

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131213

CAPÍTULO 14.....348

FIBRAS ELETROFIADAS APLICADAS EM EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES PARA ALIMENTOS

Estefani Tavares Jansen
Igor Henrique de Lima Costa
Alvaro Renato Guerra Dias
Elessandra da Rosa Zavareze

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131214

SUMÁRIO

CAPÍTULO 15.....379

FIBRAS ELETROFIADAS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

Rosario Elida Suman Bretas
Guilherme Henrique França Melo

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131215

CAPÍTULO 16.....401

FIBRAS ELETROFIADAS PARA APLICAÇÕES EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Helinando Pequeno de Oliveira
Mário César Albuquerque de Oliveira
Ravi Moreno Araujo Pinheiro Lima

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131216

CAPÍTULO 17.....429

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS VESTÍVEIS BASEADOS EM FIBRAS ELETROFIADAS

Gabriella Onila do Nascimento Soares
Rodrigo Lambert Oréfice

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131217

CAPÍTULO 18.....452

FIBRAS ELETROFIADAS EM FOTÔNICA: LASER ALEATÓRIO E MICROESTRUTURAÇÃO COM PULSOS ULTRACURTOS

Leonardo De Boni
Sabrina N. C. dos Santos
Kelly Tasso de Paula
Lucas Fiocco Sciuti
Lucas Konaka Nolasco
André Luis Romero
Cleber Renato Mendonça

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131218

CAPÍTULO 19.....486

PRODUÇÃO EM LARGA ESCALA DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO E OUTROS MÉTODOS ALTERNATIVOS

Aline Moreira de Alcântara
Anderson de Oliveira Lobo
Caio Vinicius Lima Natarelli
José Manoel Marconcini
Juliano Elvis Oliveira
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Rafael Melo Cardoso
Rafaella Takehara Paschoalin
Thiago Domingues Stocco

https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131219

CAPÍTULO 1

ELETROFIAÇÃO: HISTÓRICO E FUNDAMENTOS

DOI: 10.22533/at.ed.5282313121

Luiza Amim Mercante
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador – BA

Daniel Souza Correa
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

1.1 Introdução

As pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais nanoestruturados com desempenho aprimorado estão em constante expansão, abrangendo áreas como química, física, biologia, eletrônica, ciência e engenharia de materiais. Com o passar dos anos, novos métodos de síntese, bem como ferramentas para caracterização e manipulação foram desenvolvidos, permitindo a obtenção e aplicação de diferentes nanomateriais com novas estruturas, morfologias, composições e propriedades para aplicações em diversas áreas da ciência. O grande interesse nessa classe de materiais se deve ao fato de suas propriedades serem significativamente diferentes daquelas apresentadas por materiais na micro- e macroescala (conhecidos como materiais volumétricos, do inglês, *bulk materials*).[1,2]

Os nanomateriais são definidos como materiais que apresentam algumas de suas dimensões na nanoescala (ou seja, entre 1 e 100 nm).[1–3] Do ponto de vista de sua dimensionalidade, os nanomateriais podem ser classificados em 0D, 1D, 2D e 3D,[4] conforme ilustrado na Figura 1.1. Os nanomateriais de dimensão zero (0D) apresentam as três dimensões na nanoescala e incluem as nanopartículas e os pontos quânticos (do inglês, *quantum dots*). Os nanomateriais unidimensionais (1D) apresentam uma de suas dimensões fora da nanoescala. Exemplos comuns de nanomateriais 1D incluem nanobastões, nanotubos, nanofios, nanofitas e nanofibras. Já os nanomateriais com apenas uma dimensão na escala nanométrica (*e.g.*, nanofolhas, nanoplacas, filmes finos) são conhecidos como nanomateriais bidimensionais (2D).

A utilização de nanomateriais 0D, 1D e/ou 2D como blocos de construção pode levar a formação de nanoestruturas tridimensionais (3D). Além disso, materiais que apresentam poros de dimensões nanométricas também são classificados como nanoestruturas 3D. Apesar de não possuírem nenhuma dimensão externa na nanoescala, esses materiais apresentam propriedades de sistemas nanoestruturados. Para mais detalhes sobre os nanomateriais e suas propriedades, recomendamos aos leitores alguns artigos de revisão e capítulos de livros disponíveis na literatura.[1,5–9]

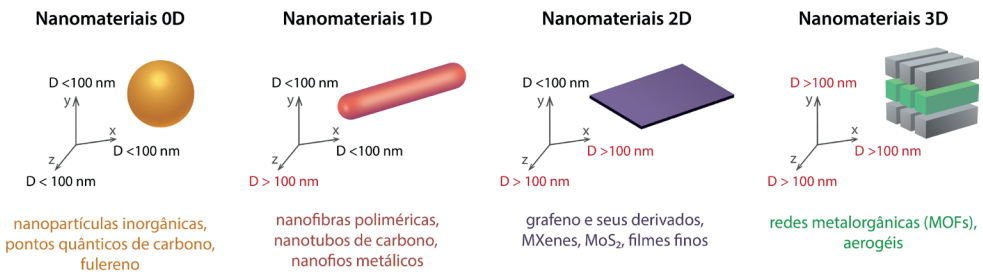


Figura 1.1. Representação de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D, onde D = dimensão do material.

Dentre as diferentes nanoestruturas, os nanomateriais 1D têm atraído cada vez mais atenção por suas vantagens relacionadas à grande área de superfície específica, propriedades mecânicas aprimoradas, transporte eficiente de elétrons ao longo de uma direção, possibilidade de construção de nanodispositivos, entre outras.[10,11] Diferentemente de outros nanomateriais, o desenvolvimento de nanoestruturas 1D foi lento até a década de 1990 devido às dificuldades de síntese de nanoestruturas com morfologia, pureza e composição química adequadas/controladas.[12] A partir da década de 1990, muitas estratégias sintéticas foram desenvolvidas visando preparar vários tipos de nanomateriais 1D.[13–16] Dentre essas, a eletrofiação se destaca por ser um método simples, versátil e de baixo custo para a produção de mantas de micro/nanofibras (Fig. 1.2a-b) com elevada porosidade e alta relação área de superfície/volume, as quais podem estar dispostas de forma randômica (Fig. 1.2c) ou orientada (Fig. 1.2d). Em geral, a eletrofiação permite a produção de fibras contínuas com estruturas cilíndricas e diâmetros variando de dezenas de nanômetros a vários micrômetros. No entanto, fibras com diâmetros inferiores a 1 nm também já foram obtidas pela técnica.[17] Na literatura, as fibras eletrofiadas são frequentemente denominadas nanofibras quando seus diâmetros são inferiores a 500 nm, enquanto que fibras ultrafinas são aquelas com diâmetros inferiores a 1 µm.[18]

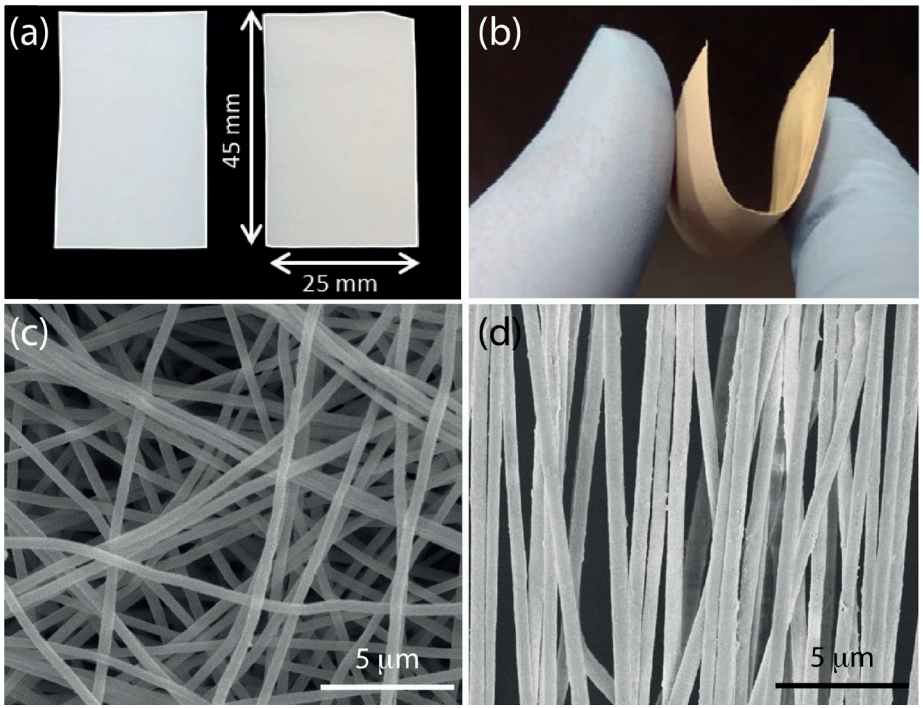


Figura 1.2. (a,b) Fotografias de mantas de poli(ácido lático). Reimpressa com permissão da referência [19]. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras (c) randomicamente orientadas[20] e (d) alinhadas[21] de poliacrilonitrila. (c) Reimpressa com permissão da referência [20]. Copyright 2022 American Chemical Society. (d) Reimpressa da referência [21] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2017 Y. Song, *et al*.

A técnica de eletrofiação permite a obtenção de fibras com comprimento contínuo, diâmetro ajustável, composição diversa e controlável, e fácil funcionalização podendo, portanto, apresentar propriedades customizáveis.[22–28] Motivado por essas interessantes características, o interesse global na técnica de eletrofiação tem crescido a cada ano, de tal forma que mais de 39 mil artigos e patentes foram publicados nos últimos 20 anos, sendo aproximadamente 50% desses trabalhos nos últimos 5 anos (Fig. 1.3a). Os avanços nessa linha de pesquisa têm possibilitado a aplicação de fibras eletrofiadas em diversas áreas, incluindo meio ambiente, biomedicina, energia, sensores e alimentos (Fig. 1.3b).

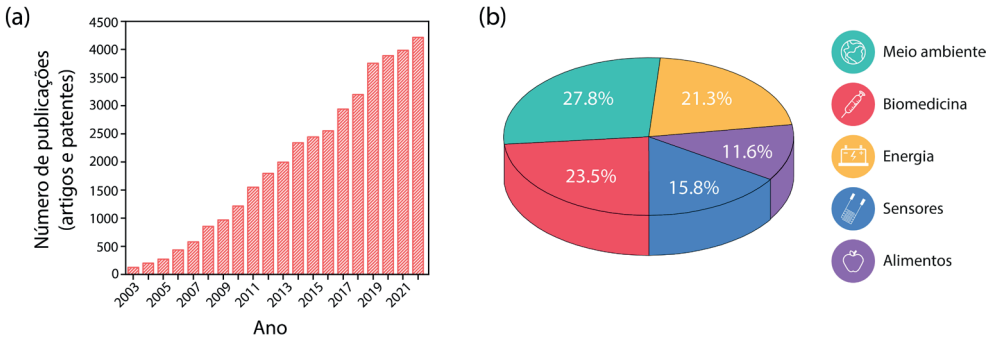


Figura 1.3. (a) Número de publicações científicas e patentes em função do ano relacionadas à técnica de eletrofiação. (b) Distribuição das publicações de acordo com as principais aplicação de fibras eletrofiadas. Pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* usando a palavra-chave *electrospinning*, considerando dados até dezembro de 2022.

1.2 Aspectos históricos do processo de eletrofiação

A eletrofiação envolve um processo eletrohidrodinâmico (maiores detalhes no Capítulo 3), no qual uma gota de um líquido é eletrificada para gerar um jato, o qual passa por processos de estiramento e alongamento levando a formação de fibras. A técnica de eletrofiação pode ser considerada uma variante da eletropulverização (do inglês, *electrospray*), uma vez que ambas dependem do uso de um potencial elétrico para gerar jatos de líquido. A principal diferença entre os métodos reside na viscoelasticidade do líquido envolvido e, portanto, no comportamento do jato. No processo de eletrofiação, o jato deve ser mantido de forma contínua para produzir fibras. Já na eletropulverização, o jato se quebra em gotas, levando à formação de partículas.[18]

A Figura 1.4 apresenta um breve resumo de alguns importantes marcos históricos relacionados ao desenvolvimento da eletrofiação. O princípio físico que fundamenta o processo foi descrito pela primeira vez em 1600 por William Gilbert, o qual observou o movimento de uma gota de um líquido sob a influência de um campo elétrico produzido pela fricção do âmbar.[29] No século XVIII, vários trabalhos fundamentais sobre a movimentação de fluidos por forças eletrostáticas foram reportados, incluindo os de Stephen Gray,[30] Abbé Nollet[31] e George Bose.[32] Eles se dedicaram a estudar a relação entre tensão superficial e força eletrostática e seu efeito na emissão de gotículas de superfícies líquidas por meio da aplicação de alta voltagem.[22]

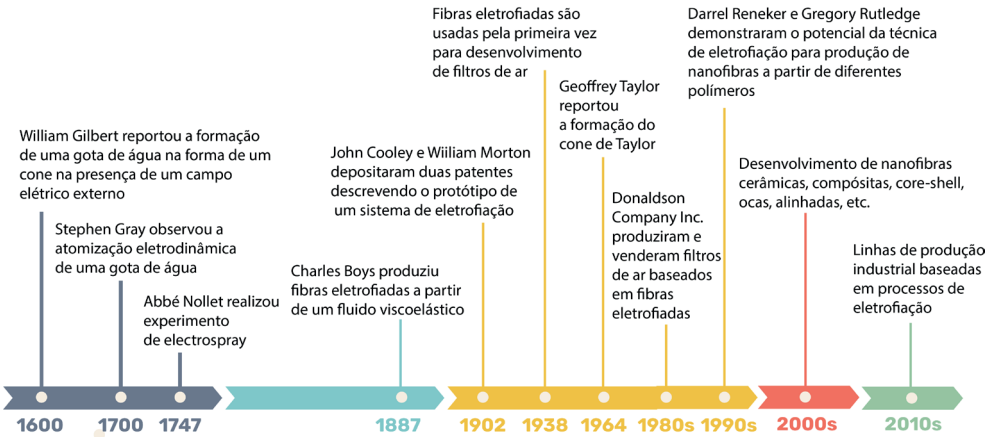


Figura 1.4. Breve resumo da história do desenvolvimento da técnica de eletrofiação. Adaptada com permissão da referência [18]. Copyright 2019 American Chemical Society.

Entre 1879 e 1882, Lord Rayleigh publicou uma série de trabalhos relacionados com o comportamento de gotículas carregadas. No trabalho de 1882, ele calculou a carga máxima (limite de Rayleigh) que uma gota de líquido poderia carregar antes que jatos fossem ejetados da superfície do líquido.[33] Cooley e Morton patentearam em 1900 e 1902, respectivamente, os primeiros dispositivos de eletrofiação.[34] Mais tarde, entre 1929 e 1944, importantes contribuições para o desenvolvimento da técnica foram dadas por Formhals, que depositou 22 patentes cobrindo inúmeros aspectos do processo de eletrofiação.[35] Em 1936, Norton solicitou a patente do processo de eletrofiação por fusão. Em 1938, Rozenblum e Petryanov-Sokolov reportaram a produção de fibras eletrofiadas de acetato de celulose, as quais, em 1939, foram produzidas em larga escala pela fábrica Tver Carriage Works para fabricação de membranas filtrantes para a produção de máscaras de gás, que desde então são conhecidas na Rússia como “filtros de Petryanov”.[36] Mais tarde, de 1964 a 1966, Taylor publicou uma série de trabalhos descrevendo matematicamente a mudança de forma esférica para cônica de uma gota de solução polimérica/polímero fundido sob a influência de um campo elétrico.[18] Especificamente, ele mostrou que se o campo elétrico aumentasse além de um nível crítico, a gota esférica evoluiria gradualmente para um cone (comumente referido como cone de Taylor) do qual emanaria um jato líquido.

Nos anos 90, vários trabalhos, notavelmente aqueles liderados por Darrell Reneker e Gregory Rutledge,[37–44] foram fundamentais para que a eletrofiação ganhasse atenção substancial tanto da academia quanto da comunidade industrial. Isso foi possível graças à maior acessibilidade a microscópios eletrônicos capazes de caracterizar a morfologia/tamanho de fibras em escala nanométrica. Em 1996, por exemplo, Reneker e Chun empregaram a técnica de eletrofiação para produção de fibras a partir de mais de 20 polímeros, incluindo óxido de polietileno, poliamida, poliimida, poliaramida e polianilina.[38] O processo de eletrofiação coaxial foi introduzido pela primeira vez em 2003, possibilitando

a obtenção de nanofibras a partir de dois ou mais tipos de soluções poliméricas.[45] Em 2004, Jirsak *et al.*[46] inventou uma tecnologia de eletrofiação sem agulha e, em seguida, a empresa tcheca Elmarco produziu a primeira máquina de eletrofiação industrial do mundo, a Nanospider™. Desde então, diversos trabalhos e patentes envolvendo a técnica de eletrofiação foram publicados, evidenciando seu potencial na obtenção de micro/nanofibras para aplicações variadas.

1.3 Princípios da técnica de eletrofiação

A configuração mais simples de um sistema de eletrofiação consiste em quatro componentes principais: uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa, um capilar (geralmente, uma agulha hipodérmica com ponta plana) e um coletor metálico,[26] conforme ilustrado na Figura 1.5a.

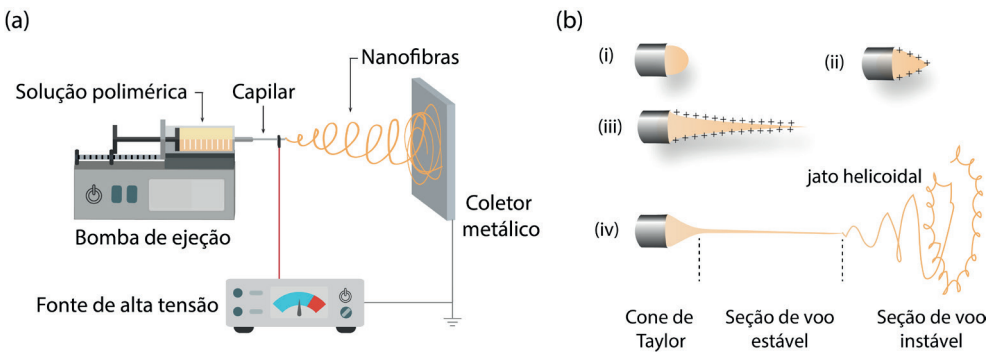


Figura 1.5. (a) Esquema de um aparato típico de eletrofiação. Adaptada da referência [26] sob os termos da licença Creative Commons 3.0 Brasil (CC BY 3.0 BR). Copyright 2020 L.A. Mercante, *et al.* (b) Esquema das etapas envolvidas no processo de eletrofiação para formação de fibras ultrafinas: (i) a gota da solução polimérica é mantida na ponta do capilar por forças de tensão superficial, (ii) a aplicação do campo elétrico cria cargas na superfície do líquido e, conforme a intensidade do campo aumenta, a gota hemisférica é convertida em forma cônica (cone de Taylor), (iii) quando as forças eletrostáticas repulsivas superam a força de tensão superficial da solução, um jato de fluido carregado é ejetado da ponta do cone de Taylor, (iv) o qual é estendido na direção do campo elétrico à medida que se move em direção ao coletor.

Durante o processo de eletrofiação, a solução polimérica é forçada a passar pelo capilar levando à formação de uma gota, a qual é mantida na ponta do mesmo por forças de tensão superficial (Fig. 1.5b(i)).[47] Em seguida, a aplicação do campo elétrico na extremidade do capilar induz a formação de cargas na superfície do líquido. Com o aumento gradual da tensão elétrica, mais cargas são acumuladas, elevando a densidade das cargas superficiais que residem na gota. Enquanto a tensão superficial favorece a forma esférica da gota, para minimizar a energia livre de superfície total da gota, a repulsão eletrostática tende a deformar a gota, de modo que sua área de superfície é aumentada para atenuar a repulsão.[48] Teoricamente, a diferença entre a tensão superficial da gota e

sua força repulsiva, ΔP, é dada pela equação:[25,41]

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} - \frac{e^2}{32\varepsilon_0 \pi^2 R^4} ,$$

onde γ é a tensão superficial (mN m^{-1}), R é o raio da gota (m), e é a carga da gota (C), e ε_0 é a constante dielétrica (F m^{-1}).

Quando o campo elétrico aplicado atinge um valor crítico (V_c), a superfície hemisférica do fluido na ponta do capilar se alonga, adquirindo um formato cônico, conhecido como cone de Taylor (Fig. 1.5b(ii)). Neste caso, V_c pode ser calculado a partir da seguinte equação:[18,25]

$$V_c^2 = \frac{4H^2}{L^2}\left(\left(\ln\frac{2L}{R}\right) - \frac{3}{2}\right)(0{,}117\pi\gamma)R_0 ,$$

onde H é a distância entre a ponta do capilar e o coletor (cm), L é o comprimento do capilar (cm) e R é o raio externo do capilar (cm). É importante destacar que V_c depende das propriedades do líquido (maiores detalhes no Capítulo 2), ou seja, quando um líquido viscoso é usado, a tensão elétrica precisa atingir um valor crítico capaz de gerar uma força de repulsão eletrostática forte o suficiente para vencer a força de tensão superficial somada à força viscoelástica do líquido.[18] Quando as forças eletrostáticas repulsivas finalmente superam a força de tensão superficial da solução, um jato do fluido carregado é ejetado da ponta do cone de Taylor (Fig. 1.5b(iii)). O jato é estendido na direção do campo elétrico à medida que se move em direção ao coletor. Conforme ilustrado na Figura 1.5b(iv), o jato inicialmente segue em uma linha aproximadamente reta (também conhecida como seção de voo estável), e esse espaço é conhecido como região de campo próximo. Para que o jato se mantenha, as propriedades viscoelásticas do fluido devem ser capazes de suprimir a instabilidade de Rayleigh, evitando assim a ruptura do fluxo do líquido em gotículas.[49] Durante a aceleração do jato como uma linha reta, a tensão superficial e a força viscoelástica no jato tendem a impedir que ele se mova para frente. Como resultado, sua aceleração é gradualmente atenuada. Quando a aceleração cai para zero ou se torna constante, qualquer pequena perturbação é capaz de desestabilizar o movimento retilíneo do jato, o qual entra no regime de campo distante (também conhecido como seção de voo instável).[22] Neste ponto, o jato começa a divergir e se mover ao longo de uma trajetória espiral (Fig. 1.5(iv)). Na região de campo distante, três tipos de instabilidade podem afetar o jato eletricamente carregado: a clássica instabilidade de Rayleigh e as instabilidades axissimétricas e de flexão (chicoteamento).[43,44] As interações entre as cargas presentes no jato e o campo elétrico externo governam esses três tipos de instabilidades, fazendo com que o jato se alongue na direção de seu eixo.

Durante o processo de alongamento, o jato solidifica, formando fibras, devido à evaporação do solvente ou pelo resfriamento do polímero fundido. Quando o processo de solidificação é lento, o alongamento do jato carregado pode durar mais tempo levando à

formação de fibras com menores diâmetros. A etapa final do processo consiste na deposição de fibras no coletor aterrado. As morfologias das fibras são determinadas principalmente pelo estágio de instabilidade de flexão em que as fibras se encontram quando são depositadas.[18] Após a deposição, a maioria das cargas nas fibras são rapidamente dissipadas através do coletor aterrado. No entanto, devido à baixa condutividade elétrica da maioria dos materiais empregados para obtenção de fibras, uma quantidade mensurável de cargas residuais pode permanecer na superfície das fibras coletadas.[50] Esse acúmulo de cargas residuais tende a repelir jatos com carga semelhante. Como resultado, a espessura de uma manta de fibras de polímeros isolantes é geralmente da ordem de 0,5 a 1 mm.[18,50] Uma discussão mais detalhada sobre as etapas do processo de eletrofiação pode ser encontrada em trabalhos disponíveis na literatura.[18,25,54,38,40,41,47,48,51–53]

Diferentes parâmetros podem influenciar a morfologia das fibras eletrofiadas resultantes, os quais podem ser amplamente classificados em: parâmetros de solução, condições de processamento e parâmetros ambientais. Com o entendimento desses parâmetros, é possível produzir estruturas fibrosas com diferentes tamanhos e morfologias, como será apresentado no Capítulo 2.

1.4 Considerações finais

Os avanços na área de eletrofiação são decorrentes de um esforço interdisciplinar, o qual vem possibilitando explorar as potencialidades de micro/nanofibras de diferentes tamanhos, morfologias e composições em diferentes aplicações. Acreditamos que essa exploração é facilitada quando conceitos básicos necessários para entender as abordagens de fabricação/aplicação são disponibilizados de forma didática. Dessa forma, esse livro tem como objetivo fornecer aos leitores os conceitos subjacentes à produção, caracterização e aplicação de fibras eletrofiadas. Sendo assim, o **Capítulo 2** tem como objetivo dar seguimento ao presente capítulo, fornecendo ao leitor uma visão qualitativa de como os diferentes parâmetros e possíveis variações do aparato experimental influenciam o processo de eletrofiação e as nanofibras resultantes. Além disso, os diversos tipos de fibras e as estratégias para modificação/funcionalização também são abordadas tendo em vista sua importância para aplicações específicas. O **Capítulo 3** apresenta uma visão matemática do processo de eletrofiação capaz de descrever os fenômenos físicos envolvidos no processo. No **Capítulo 4** são apresentadas as principais técnicas de caracterização empregadas para avaliação das características morfológicas, estruturais, mecânicas, térmicas e de superfície de fibras eletrofiadas. O **Capítulo 5** aborda a produção de fibras a partir de biopolímeros e resíduos industriais. Os aspectos envolvidos na obtenção de hidrogéis contendo fibras eletrofiadas para aplicação em liberação controlada de solutos são apresentados no **Capítulo 6**. Diferentes aplicações de fibras eletrofiadas são apresentadas nos dez capítulos seguintes. Especificamente, nos **Capítulos 7** e **8** são

destacadas as aplicações de fibras eletrofiadas na área biomédica. Os **Capítulos 9** e **10** apresentam conceitos e exemplos de fibras eletrofiadas para filtração de ar e remoção de poluentes em meios líquidos, respectivamente. Já a aplicação em processos fotocatalíticos é abordada no **Capítulo 11**. Exemplos de sensores químicos são apresentados no **Capítulo 12**. O uso de fibras eletrofiadas para biofixação de CO_2 em cultivos de microalgas e em embalagens ativas e inteligentes para alimentos é destacado nos Capítulos **13** e **14**, respectivamente. Os Capítulos **15**, **16** e **17** abordam o uso de nanofibras em aplicações de energia. No **Capítulo 18** são apresentadas estratégias de processamento avançado de fibras eletrofiadas empregando laser de pulso ultrarrápido, bem como de utilização de nanofibras eletrofiadas em lasers aleatórios. Já o último capítulo (**Capítulo 19)** apresenta os aspectos relacionados à produção de fibras em larga escala por eletrofiação e por outros métodos alternativos.

REFERÊNCIAS

1. Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 27–48.

2. Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2887.

3. Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V.; *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2008**, *40*, 2521.

4. Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V.; *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 990.

5. Gleiter, H.; *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1.

6. Saleh, T. A.; *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *20*, 101067.

7. Roduner, E.; *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583.

8. Van de Voorde, M.; Tulinski, M.; Jurczyk, M.; In *Metrology and Standardization of Nanotechnology*; Mansfield, E.; Kaiser, D. L.; Fujita, D.; Voorde, M. Van de, Eds.; Wiley-VCH Verlag, 2017; pp. 49–74.

9. Dolez, P. I.; In *Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues*; Dolez, P. I., Ed.; Elsevier, 2015; pp. 3–40.

10. Li, Y.; Zhu, J.; Cheng, H.; Li, G.; Cho, H.; Jiang, M.; Gao, Q.; Zhang, X.; *Adv. Mater. Technol.* **2021**, *6*, 2100410.

11. Gong, S.; Cheng, W.; *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600314.

12. Li, Z.; Wang, C.; *One-Dimensional Nanostructures Electrospinning Technique and Unique Nanofiber*; Springer, 2013.

13. Li, H.; Ke, Y.; Hu, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 1018.

14. Beachley, V.; Wen, X.; *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 868.

15. Zhao, J.; Han, W.; Chen, H.; Tu, M.; Zeng, R.; Shi, Y.; Cha, Z.; Zhou, C.; *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1541.

16. Rodrigues, B. V. M.; Andre, R. da S.; Mercante, L. A.; Corrêa, D. S.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 197–232.

17. Jian, S.; Zhu, J.; Jiang, S.; Chen, S.; Fang, H.; Song, Y.; Duan, G.; Zhang, Y.; Hou, H.; *RSC Adv.* **2018**, *8*, 4794.

18. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298.

19. Locilento, D. A.; Produção E Caracterização De Mantas De Nanofibras Poliméricas Eletrofiadas Contendo Proantocianidinas E Sua Potencial Aplicação No Tratamento De Lesões Cutâneas, Universidade Federal de São Carlos, 2018.

20. Facure, M. H. M.; Mercante, L. A.; Correa, D. S.; *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 6376.

21. Song, Y.; Sun, Z.; Xu, L.; Shao, Z.; *Polymers (Basel).* **2017**, *9*.

22. Si, Y.; Shi, S.; Hu, J.; *Nano Today* **2023**, *48*, 101723.

23. Peng, R.; Zhang, S.; Yao, Y.; Wang, J.; Zhu, X.; Jiang, R.; Zhang, J.; Zhang, W.; Wang, C.; *Chem. Eng. J.* **2023**, *453*, 139669.

24. Medeiros, G. B.; Lima, F. de A.; de Almeida, D. S.; Guerra, V. G.; Aguiar, M. L.; *Membranes (Basel).* **2022**, *12*, 861.

25. Shi, S.; Si, Y.; Han, Y.; Wu, T.; Iqbal, M. I.; Fei, B.; Li, R. K. Y.; Hu, J.; Qu, J.; *Adv. Mater.* **2022**, *2107938*, 2107938.

26. Mercante, L.; Andre, R.; Macedo, J.; Pavinatto, A.; Correa, D.; *Quim. Nova* **2021**, *44*, 717.

27. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 91.

28. Costa, R. G. F.; De Oliveira, J. E.; De Paula, G. F.; De Picciani, P. H. S.; De Medeiros, E. S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C.; *Polimeros* **2012**, *22*, 178.

29. Ghosal, K.; Agatemor, C.; Tucker, N.; Kny, E.; In *Electrospinning: From Basic Research to Commercialization*; The Royal Society of Chemistry, 2018; pp. 1–23.

30. Sir, S.; Society, R.; *Philos. Trans. R. Soc. London* **1731**, *37*, 227.

31. Dumont, Q.; Cole, R. B.; *Mass Spectrom. Rev.* **2014**, *33*, 418.

32. Drozin, V. G.; *J. Colloid Sci.* **1955**, *10*, 158.

33. Rayleigh, Lord; *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1882**, *14*, 184.

34. Greiner, A.; Wendorff, J. H.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670.

35. Tucker, N.; Stanger, J. J.; Staiger, M. P.; Razzaq, H.; Hofman, K.; *J. Eng. Fiber. Fabr.* **2012**, *7*, 63.

36. Guo, Y.; Wang, X.; Shen, Y.; Dong, K.; Shen, L.; Alzalab, A. A. A.; *J. Mater. Sci.* **2022**, *57*, 58.

37. Doshi, J.; Reneker, D. H.; In *Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)*; IEEE, 1993; Vol. 3, pp. 1698–1703.

38. Reneker, D. H.; Chun, I.; *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216.

39. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. .; *Polymer (Guildf).* **1999**, *40*, 4585.

40. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S.; *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4531.

41. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4836.

42. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M. P.; *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2221.

43. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M. P.; *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2201.

44. Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P.; Rutledge, G. C.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1149.

45. Sun, Z.; Zussman, E.; Yarin, A. L.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1929.

46. Oldrich Jirsak;FilipSanetrnik; David Lukas;Vaclav, K. L. M. J. C.; Method of nanofibers production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. **2009**.

47. Rutledge, G. C.; Fridrikh, S. V.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2007**, *59*, 1384.

48. Reneker, D. H.; Hao, F.; *ACS Symp. Ser.* **2006**, *918*, 1.

49. Ewaldz, E.; Brettmann, B.; *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 298.

50. Han, T.; Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; *Polymer (Guildf).* **2008**, *49*, 2160.

51. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; *Polymer (Guildf).* **2008**, *49*, 2387.

52. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Zussman, E.; Xu, H.; *Adv. Appl. Mech.* **2007**, *41*, 43.

53. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 3018.

54. Costa, R. G. F.; De Oliveira, J. E.; De Paula, G. F.; De Picciani, P. H. S.; De Medeiros, E. S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C.; *Polimeros* **2012**, *22*, 170.

SOBRE OS AUTORES

LUIZA AMIM MERCANTE: Possui graduação (2008) e doutorado (2013) em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez estágio de pesquisa (visiting scholar) durante o doutorado na Universidade de Massachussetts (UMASS – Amherst/USA). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona/Espanha). É professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) desde 2019. Desenvolve pesquisas na área de química de (nano)materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.
http://lattes.cnpq.br/4746829076971556

DANIEL SOUZA CORRÊA: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/0461451015026948

CAPÍTULO 2

ELETROFIAÇÃO: PARÂMETRO E CONFIGURAÇÕES DE SISTEMA, TIPOS DE FIBRAS E MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO

DOI: 10.22533/at.ed.5282313122

Luiza A. Mercante
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador – BA

Rodrigo Schneider
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Murilo H.M. Facure
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Rafaela S. Andre
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Kelcilene Teodoro
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Danilo Martins
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Fernanda L. Migliorini
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Daniel S. Correa
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

2.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a eletrofiação tem sido considerada uma abordagem fácil e eficiente para a fabricação de micro/nanofibras a partir de soluções poliméricas. A morfologia e a estrutura das fibras formadas determinam em grande parte suas propriedades finais. Dessa forma, controlando adequadamente os diferentes parâmetros envolvidos no processo de eletrofiação (*e.g.*, parâmetros da solução, parâmetros de processamento, parâmetros ambientais e configuração

do capilar e coletor) é possível otimizar as propriedades das fibras eletrofiadas, o que pode impactar positivamente o seu desempenho final em aplicações diversas, incluindo meio ambiente, energia, bioengenharia, alimentos, entre outras. Além disso, a fim de aproveitar ao máximo as vantagens da técnica, é possível obter nanoestruturas funcionais inorgânicas ou compósitas/híbridas através da incorporação de componentes adicionais (*e.g.*, nanopartículas, cromóforos, biomoléculas) ou combinando a técnica com métodos químicos, físicos e/ou térmicos.

Neste capítulo, apresentamos de forma sistemática os diferentes fatores que exercem influência sobre o processo de eletrofiação, assim como possíveis variações no aparato experimental para obtenção de fibras com diferentes estruturas e morfologias. Adicionalmente, são apresentados os diferentes tipos fibras que podem ser obtidos pela técnica de eletrofiação e as principais abordagens empregadas para a modificação superficial desses materiais.

2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

A formação, morfologia e o diâmetro das micro/nanofibras fabricadas pelo processo de eletrofiação dependem da otimização conjunta de três grupos principais de parâmetros,[1,2] a saber: (i) parâmetros de solução; (ii) parâmetros de processo; e (iii) parâmetros ambientais, os quais serão elencados e discutidos nas próximas subseções.

2.2.1 Parâmetros da solução

Os parâmetros de solução incluem o tipo de solvente, as propriedades estruturais do polímero, bem como a condutividade elétrica, viscosidade e tensão superficial da solução resultante.[2,3]

O solvente deve ser capaz de dissolver o polímero em concentrações adequadas e apresentar volatilidade apropriada para permitir a formação de fibras e evitar o acúmulo de solução na ponta do capilar. Soluções preparadas a partir de solventes com volatilidade muito baixa podem resultar em fibras úmidas, fibras achatadas, na formação de filmes ou até mesmo impedir o processo de eletrofiação.[4,5] Por outro lado, uma alta volatilidade pode resultar em um processo de eletrofiação intermitente devido à solidificação do polímero na ponta da agulha.[6] Solventes orgânicos incluindo acetona, clorofórmio, diclorometano, álcoois, dimetilformamida (DMF), dimetil sulfóxido (DMSO), hexafluoroisopropanol (HFIP), tetrahidrofurano (THF) e trifluoroetanol, entre outros, são comumente usados para eletrofiação.[7] Alguns polímeros podem ser solubilizados em água (*e.g.*, poli(álcool vinílico) (PVA)) ou requerem a mistura de dois ou mais solventes a fim de obter soluções adequadas para eletrofiação.[8–10]

A formação das fibras requer o emaranhamento apropriado das cadeias poliméricas, processo que depende da massa molar do polímero, tipos de grupos funcionais presentes na estrutura do polímero, solvente utilizado e concentração polimérica.[7,11] Tais parâmetros estão fortemente associados às propriedades reológicas da solução. De modo geral, para uma mesma concentração polimérica, maiores valores de massa molar resultam em maior densidade de emaranhamento. Já para uma mesma massa molar, o aumento na concentração polimérica pode resultar em um maior emaranhamento das cadeias poliméricas.[11] Por outro lado, baixa massa molar e/ou baixa concentração polimérica pode acarretar em uma menor viscosidade das soluções e resultar em menor estabilidade dos jatos de solução polimérica. Isso pode favorecer a formação de fibras com menores diâmetros, bem como a ocorrência de defeitos na estrutura das fibras ou até mesmo a ruptura do jato, favorecendo o processo de eletropulverização.[12] Por outro lado, soluções que possuem viscosidade muito elevada podem levar à produção de fibras com maiores de diâmetros. Além disso, dependendo da volatilidade do solvente, altos valores de viscosidade podem favorecer o entupimento do capilar, interrompendo o processo de eletrofiação.

Outros fatores que exercem influência na formação das fibras são a presença e os tipos de grupos funcionais nas cadeias poliméricas. Por exemplo, macromoléculas que em solução apresentam grandes quantidades de grupos carregados positivamente ou negativamente oferecem maior dificuldade para produção de fibras em função da elevada repulsão entre os grupos carregados.[13] Nesses casos, é geralmente necessário o uso de um polímero não-carregado (*e.g.*, poli(ε-caprolactona) (PCL), poli(óxido de etileno) (PEO)) para melhorar o processo de eletrofiação.[8]

A condutividade elétrica das soluções é outro parâmetro que exerce influência no processo de eletrofiação.[12] O aumento da condutividade geralmente está associado à redução do diâmetro médio das fibras, uma vez que a maior densidade de carga da solução pode resultar em redução na espessura do jato polimérico formado e, por consequência, em menor diâmetro de fibra.[14] No entanto, soluções apresentando condutividade acima de um valor crítico favorecem a formação de fibras com distribuição mais heterogênea de diâmetro médio devido à instabilidade dos jatos formados. Em alguns casos, essa instabilidade pode dificultar ou até mesmo impedir o processo de eletrofiação.[12,15]

A ocorrência do processo de eletrofiação requer que as forças eletrostáticas envolvidas superem a força de tensão superficial da solução.[16] A tensão superficial reduz a área de superfície por unidade de massa da solução, tendendo à formar esferas, ao passo que as cargas elétricas no jato de eletrofiação tentam aumentar a área superficial por meio do alongamento da gota (maiores detalhes no Capítulo 1).[17] Dessa forma, baixa tensão superficial geralmente contribui para a formação de jatos mais estáveis e, consequentemente, de fibras mais homogêneas.[12] Contudo, em algumas situações pode ocorrer predomínio das propriedades viscoelásticas da solução sobre a tensão superficial e, portanto, a baixa tensão superficial não é suficiente para resultar na formação de jatos

estáveis.[14] Enquanto a maioria dos solventes tendem a ter baixa tensão superficial, a água tem uma tensão superficial muito maior e isso torna a eletrofiação com esse solvente mais desafiadora, uma vez que o jato tem maior probabilidade de ser descontinuado, levando a formação de gotas ou fibras ramificadas.[17]

2.2.2 Parâmetros do processo

2.2.2.1 Voltagem

O ajuste da voltagem aplicada é fundamental para que ocorra o processo de eletrofiação.[14] Não há consenso na literatura sobre a influência desse parâmetro na formação e morfologia das fibras. Conforme mencionado no Capítulo 1, para que o processo de eletrofiação ocorra, a voltagem aplicada à solução deve exceder um certo limite para que a repulsão de cargas no jato seja maior que a tensão superficial da gota. Dessa forma, aumentar a voltagem pode resultar no aumento da densidade de carga na superfície do jato, reduzindo o raio do jato e, consequentemente, levar a uma diminuição no diâmetro da fibra.[18] Outros estudos sugerem que o aumento da tensão resulta em uma maior aceleração do jato polimérico levando à ejeção de maior volume de solução da ponta agulha e formação de fibras com maior diâmetro.[19] No entanto, outros trabalhos relatam que o aumento da tensão acima do valor crítico pode resultar na formação de um cone de Taylor menor e menos estável e eventualmente resultar no recuo do cone de Taylor para o interior da agulha.[12,16,20] Nesse caso, espera-se que ocorra a formação de fibras com menores diâmetros e ramificadas.

2.2.2.2 Vazão da solução polimérica

Durante a eletrofiação deve haver um equilíbrio entre a taxa em que a solução é dispensada e a taxa em que a solução é ejetada da ponta do capilar.[3] Quando o fluxo de solução é superior a um certo limite, a ejeção de jatos de solução polimérica é dificultada, o que pode resultar em deposição de fibras úmidas, fibras com defeitos na forma de contas (do inglês, *beads*), ou até mesmo impedir o processo de eletrofiação.[21] Por outro lado, uma redução na taxa de alimentação pode resultar em fibras com menores diâmetros.[19] Quando o fluxo de solução é insuficiente para manter a taxa de ejeção dos jatos contínua, pode ocorrer a formação de fibras com distribuição de diâmetro mais heterogênea e eventualmente a interrupção da fiação.[22,23]

2.2.2.3 Distância de trabalho

A distância entre a ponta do capilar e o coletor, também conhecida como distância de trabalho, exerce influência na trajetória do jato de solução e no tempo para formação e deposição das fibras no coletor.[23] Se a tensão for mantida constante, a intensidade do

campo elétrico será inversamente proporcional à distância. Em uma configuração típica de eletrofiação, esta distância pode variar entre 5 e 15 cm aproximadamente, o que geralmente possibilita um tempo suficiente para que ocorra a evaporação completa do solvente e deposição de fibras sólidas no coletor.[12] Se a distância for muito curta de modo a não permitir a completa evaporação do solvente, as fibras são depositadas no coletor ainda úmidas, o que geralmente leva à formação de fibras achatadas ou até mesmo à formação de um filme contínuo.[24,25]

Na eletrofiação de campo próximo (do inglês, *near-field electrospinning*), a distância entre a ponta do capilar e o coletor é geralmente inferior a 10 mm.[26] Nesse caso, o diâmetro do capilar é muito menor (da ordem de alguns micrômetros) do que aquele utilizado na eletrofiação convencional (da ordem de alguns milímetros), de modo que o raio do jato inicial também é reduzido. Dessa forma, o menor volume ou taxa de alimentação permite vaporização rápida e suficiente do solvente, de modo que fibras relativamente secas possam ser coletadas.

2.2.3 Parâmetros ambientais

A formação e morfologia das fibras também são influenciadas pela temperatura e umidade do ambiente.[23] A temperatura, por exemplo, afeta a viscosidade da solução e a taxa de evaporação do solvente. Dessa forma, temperaturas mais elevadas podem favorecer a formação de fibras com diâmetros menores em função da redução da viscosidade.[27] Essa condição também pode facilitar a eletrofiação de polímeros dissolvidos em água ou soluções aquosas, uma vez que facilita o processo de evaporação e solidificação das fibras.[12] Contudo, no caso de solventes altamente voláteis, a alta temperatura pode ser prejudicial para o processo, uma vez que aumenta a taxa evaporação, o que pode resultar na solidificação do polímero na ponta do capilar.[27] O aumento da temperatura também pode ser benéfico para eletrofiação por fusão (do inglês, *melt electrospinning*).[28] Nesse caso, a solidificação do polímero fundido será desacelerada em temperaturas mais altas e isso propicia ao jato polimérico mais tempo para se alongar, levando, portanto, à formação de fibras com menores diâmetros.

Em ambientes com baixa umidade relativa, a taxa de evaporação do solvente é maior, o que favorece o processo de solidificação e, portanto, a formação de fibras com diâmetros maiores.[7,12] O efeito da umidade relativa depende também da composição da solução polimérica. Por exemplo, a eletrofiação de macromoléculas hidrofóbicas em ambiente com umidade relativa elevada pode favorecer a formação de poros na superfície das fibras.[29]

2.3 VARIAÇÕES DO APARATO EXPERIMENTAL

A configuração do sistema de eletrofiação desempenha um importante papel na morfologia das fibras a serem obtidas. Desta maneira, para um melhor domínio da técnica, é importante conhecer como as variações no arranjo experimental podem influenciar nas características do produto obtido.[30,31]

2.3.1 Orientação: Horizontal e Vertical

Em relação à orientação dos sistemas de eletrofiação, dois tipos são mais frequentemente empregados: horizontal e vertical. Os sistemas verticais podem ainda ser do tipo de cima para baixo ou de baixo para cima.[30,32] Além da força eletrostática necessária para se produzir a fibra, é preciso levar em conta que a força da gravidade também age constantemente sobre o sistema. Embora, até o momento, poucos estudos tenham se dedicado a estudar profunda e sistematicamente os efeitos das diferentes orientações do sistema no processo de eletrofiação, os trabalhos já reportados indicam que a força da gravidade exerce influência sobre algumas propriedades importantes do processo e nas características das fibras produzidas, ainda que em menor magnitude do que a força eletrostática.[33]

Como pode ser observado nos detalhes da Figura 2.1a, no arranjo horizontal, a força eletrostática é perpendicular à força da gravidade. Já nos arranjos verticais (Fig. 2.1b-c), as forças possuem a mesma direção, podendo ter o mesmo sentido (configuração de cima para baixo – Fig. 2.1b) ou sentidos opostos (configuração de baixo para cima – Fig. 2.1c). A influência de ambas as forças foi investigada na fiação de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF).[32] Fibras com menores diâmetros foram obtidas utilizando o sistema de cima para baixo. Nesta configuração, a força da gravidade se soma ao efeito do campo elétrico e provoca uma maior elongação da solução, produzindo fibras mais finas. Consequentemente, no sistema de baixo para cima, as fibras obtidas apresentaram os maiores diâmetros, enquanto o sistema na horizontal apresentou diâmetros intermediários.[32]

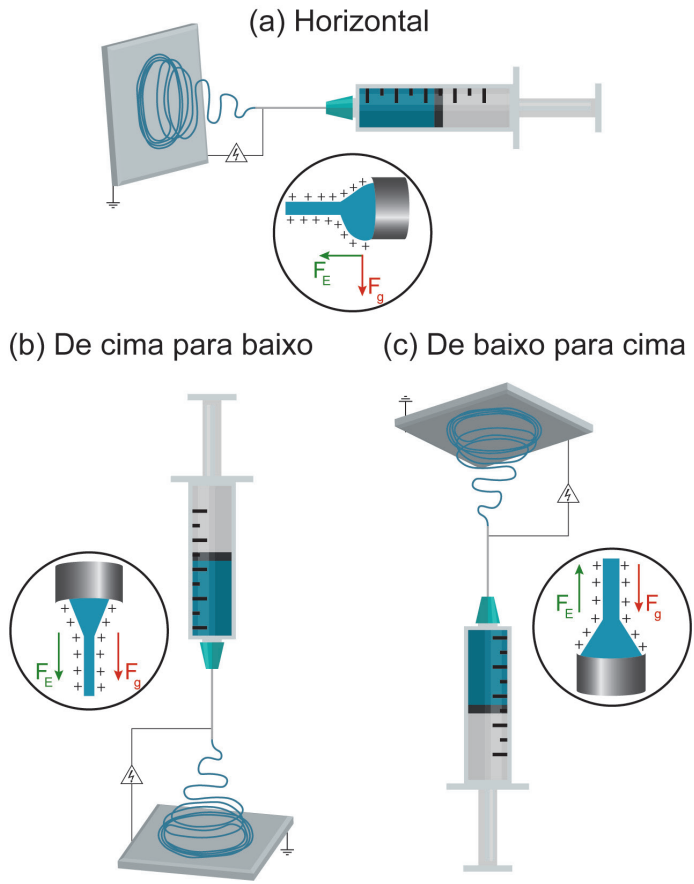


Figura 2.1. Representação esquemática das diferentes orientações de um sistema de eletrofiação: (a) horizontal, (b) vertical de cima para baixo e (c) vertical de baixo para cima. F_E: força eletrostática e F_g: força da gravidade.

A gravidade também exerce influência sobre outros parâmetros no processo de eletrofiação. O cone de Taylor, por exemplo, apresenta diferentes formatos em cada uma das configurações anteriormente mencionadas. O ângulo do cone na configuração de cima para baixo é menor do que o ângulo obtido na configuração de baixo para cima.[33,34] Porém, em ambas as configurações verticais, a gota que precede a formação do cone de Taylor está centralizada na ponta da agulha e é perfeitamente esférica. No caso do sistema horizontal, a gota sofre influência da gravidade e, com isso, sofre deformação na direção vertical (Fig. 2.1a).[33] Ademais, a gravidade também pode influenciar na trajetória do jato. Dependendo da distância entre a agulha e o coletor, a quantidade de fibras coletadas no sistema horizontal pode ser reduzida, já que elas podem se dirigir para baixo do coletor devido à ação da gravidade. A configuração de cima para baixo, por sua vez, apresenta como desvantagem a coleta de todo material que sai da agulha, inclusive de material indesejado, uma vez que o coletor está situado abaixo da seringa.[33] Neste sentido, as

configurações horizontal ou de baixo para cima, devido ao efeito da gravidade, acabam selecionando fibras mais homogêneas, com menor número de artefatos, já que as gotas de solução e fibras mais pesadas não conseguem alcançar o coletor.[32]

A quantidade de fibras produzidas também será influenciada pela ação da gravidade.[35] No sistema de cima para baixo, a gravidade se soma ao efeito do campo elétrico, resultando em uma maior velocidade do jato e, consequentemente, em uma maior quantidade de fibras produzidas. Assim, é esperado que após um determinado período, nas mesmas condições de eletrofiação, a configuração de cima para baixo produza mais fibras que a configuração de baixo para cima ou que o sistema na horizontal, nas quais a força da gravidade não está no mesmo sentido do campo elétrico.[33]

É importante ressaltar também que os efeitos da gravidade podem ser levemente alterados, tendo maior ou menor relevância, com a mudança de outras configurações no sistema, como o polímero a ser utilizado na eletrofiação, a distância entre o coletor e a agulha e a tensão aplicada, por exemplo.[33]

2.3.2 Tipo do coletor

Apesar de não ter influência significativa nas características morfológicas das fibras, como tamanho do diâmetro, presença de defeitos e artefatos indesejados, o coletor tem efeito relevante na produtividade e no arranjo das nanofibras, influenciando a estrutura da manta obtida ao final do processo.[7,31,36]

Os coletores utilizados são geralmente bons condutores elétricos, uma vez que eles devem atrair as fibras formadas através de forças eletrostáticas e, por estarem aterrados, conduzir as cargas elétricas ao solo.[31] Sendo assim, a capacidade deste coletor de atrair as fibras formadas influenciará na produtividade do processo. Coletores que possuem baixa condutividade elétrica podem reter cargas nas fibras depositadas em sua superfície, evitando, através da repulsão eletrostática, a deposição de novas fibras no coletor, o que levará a uma diminuição da produtividade.[31,37] A área superficial do coletor também tem relação com a quantidade de fibra coletada. Um coletor com elevada área superficial pode dar origem a uma maior diferença de potencial entre a solução e o coletor, resultando em uma maior produtividade.[31,36]

Em geral, no processo de eletrofiação as fibras são coletadas sem qualquer ordenamento espacial, isto é, são depositadas de forma randômica. Para se obter um maior controle neste processo de deposição e alcançar um arranjo ordenado com fibras alinhadas, o tipo de coletor empregado é fundamental.[24,31,38,39] A utilização de uma placa estática como coletor normalmente não dá origem ao alinhamento das fibras devido à instabilidade e ao movimento de chicoteamento do jato entre a agulha e o coletor. Neste sentido, têm sido amplamente reportada a utilização de coletores rotatórios para a aquisição de fibras alinhadas.[31,38–41] Nesse caso, o alinhamento pode ser induzido empregando-se

velocidades de rotação específicas, geralmente da ordem de centenas ou milhares de rotações por minuto.[24,31] A utilização de uma velocidade de rotação adequada é crucial, baixas velocidades de rotação podem não ser suficientes para induzir o alinhamento das fibras, ao passo que velocidades muito altas podem provocar mudanças na morfologia das fibras, como afinamento, estiramento ou até a quebra das fibras.[31,41,42] É importante destacar que a velocidade limite para o alinhamento da fibra varia de sistema para sistema. Outro ponto importante é que o grau de alinhamento das fibras geralmente diminui com o aumento do tempo de eletrofiação e, consequentemente, com o aumento da espessura da manta de fibras. Uma possível explicação para esse comportamento é o acúmulo de uma carga residual das mantas no coletor, o que pode afetar o alinhamento da próxima fibra alterando a distribuição do campo elétrico.[43] Alguns dos coletores rotatórios mais comumente utilizados estão ilustrados na Figura 2.2.

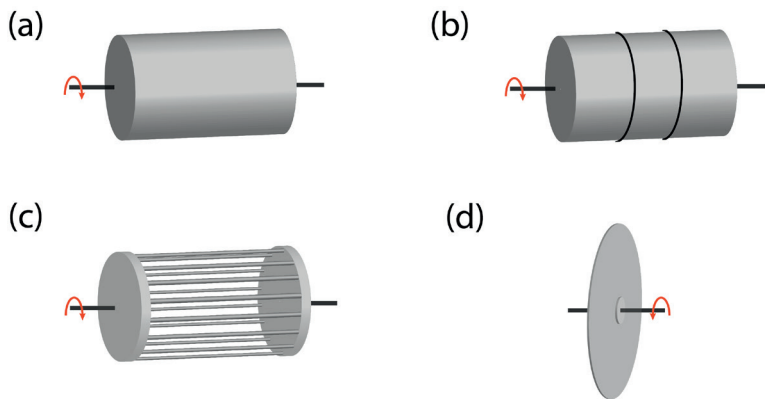


Figura 2.2. Representação esquemática de diferentes coletores rotatórios utilizados em sistemas de eletrofiação. (a) cilindro ou tambor, (b) cilindro envolvido com fios metálicos, (c) cilindro de arame e (d) disco rotatório.

A obtenção de fibras alinhadas utilizando coletores estáticos também pode ser realizada.[31] Nesses casos, o alinhamento é geralmente alcançado utilizando a ação de um campo elétrico adicional criado a partir de dois coletores paralelos. Como existe ar entre os coletores condutores, o jato da eletrofiação é direcionado alternadamente para esses dois coletores, induzindo à formação de fibras alinhadas.[44] Variantes deste sistema, utilizando diferentes tamanhos, formatos e números de coletores também tem sido utilizados visando obter fibras alinhadas.[45–47]

Em tese, o formato do coletor pode ser escolhido de acordo com a aplicação desejada para as nanofibras produzidas e, por isso, diversos formatos já foram reportados na literatura. Coletores inclinados,[48,49] anulares,[50] em formatos de funil[51] e coletor de pontas,[52] por exemplo, foram utilizados para aumentar a produtividade, produzir fibras alinhadas[49,52] ou permitir a obtenção de estruturas 3D a partir das nanofibras produzidas.[48,52–54]

2.3.3 Configuração do capilar

A maioria dos sistemas de eletrofiação de laboratório utiliza como capilar uma agulha metálica com ponta plana. Essa configuração é geralmente preferida por fornecer uma superfície apropriada para a formação de um cone de Taylor estável e jatos com pouca oscilação em comparação com a agulha de ponta chanfrada.[7,12] O controle do diâmetro do capilar é importante no processo de eletrofiação, pois, de modo geral, o aumento do diâmetro possibilita o aumento no volume de solução disponível para o processo de fiação, o que pode resultar em maior produtividade.[55,56] No entanto, tal condição também favorece a formação de fibras com diâmetros maiores e distribuição de tamanho mais heterogênea.[55] Atualmente, outras configurações de capilares tem sido propostas de modo a viabilizar a fabricação de nanofibras com diferentes estruturas e propriedades, ampliando assim os campos de aplicações destes materiais. A Figura 2.3a apresenta um esquema das principais configurações de capilares empregadas nos sistemas de eletrofiação: monoaxial, multiaxial e Janus.

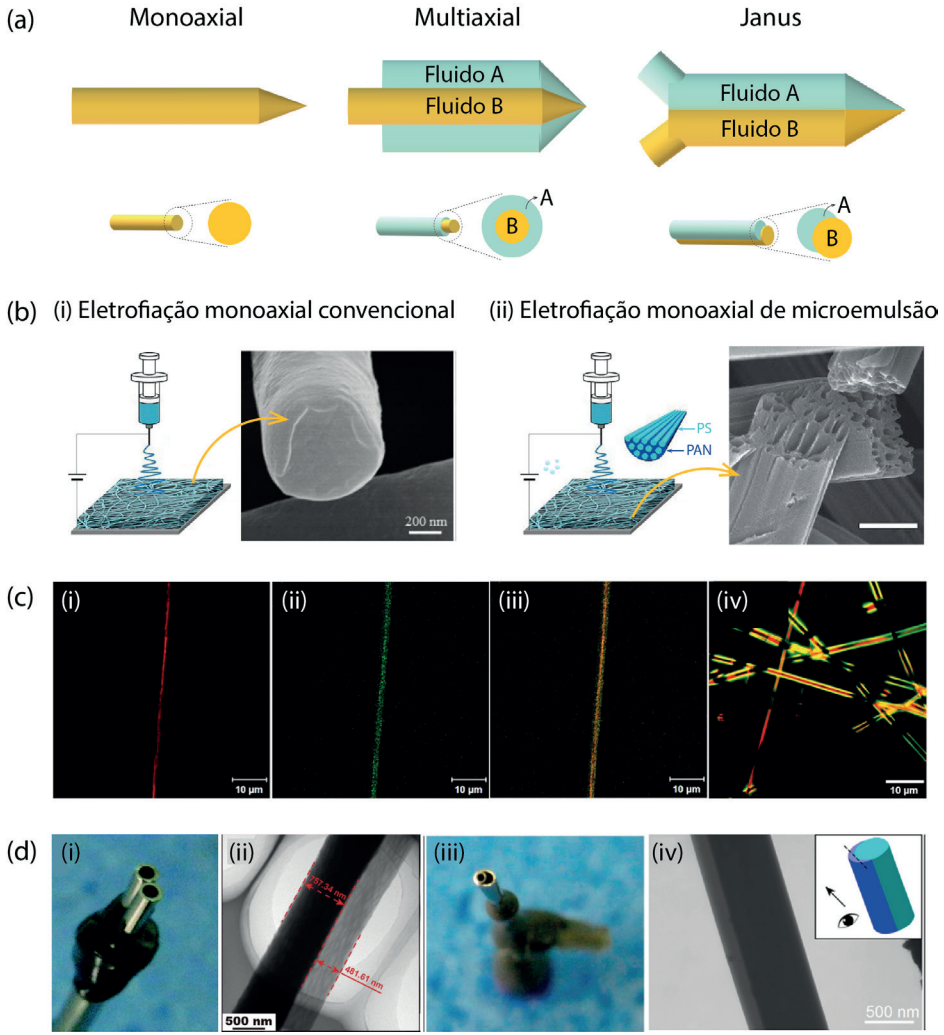


Figura 2.3. (a) Representações esquemáticas das configurações de capilares para obtenção de fibras monoaxiais, multiaxiais e Janus. (b) Exemplos de nanofibras obtidas pela técnica de eletrofiação monoaxial: (i) imagem de MEV da seção transversal de uma nanofibra monolítica de PVDF obtida pela técnica de eletrofiação monoaxial convencional. Adaptada da referência [57] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2018 B. Zaarour, *et al.*; (ii) imagem de MEV da seção transversal de nanofibras de carbono obtidas pelo método de eletrofiação de microemulsões seguido de carbonização. Adaptada da referência [58] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2015 Z. Li, *et al.* (c) Imagens de microscopia confocal de fluorescência de nanofibras de fibroína (casca) e poli(ácido lático-co-ε-caprolactona) (PLCL)/PEO (núcleo) obtidas pela técnica de eletrofiação coaxial: (i) fase do núcleo, (ii) fase da casca, (iii) fase do núcleo em vermelho e fase da casca em verde, (iv) fase do núcleo em vermelho e fase da casca em verde/amarelo. Reimpressa da referência [59] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2017 R. Xu, *et al.* (d) Eletrofiação Janus usando capilares paralelos: (i) imagem digital do arranjo de capilares e (ii) imagem de TEM de nanofibras Janus de PCL/acetato de celulose. (i): Reimpressa da referência [60] sob os termos da licença Creative Commons 3.0 Unported (CC BY 3.0). Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry. (ii): Reimpressa da referência [61] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2022 M. Wang, *et al.* Eletrofiação Janus usando capilares acêntricos: (iii) imagem digital do arranjo de capilares e (iv) imagem de MEV de nanofibras Janus de PVP K10/PVP K90. Reimpressa com permissão da referência [62]. Copyright 2018 American Chemical Society.

2.3.3.1 Monoaxial

A eletrofiação monoaxial envolve o arranjo experimental convencional, no qual se utiliza apenas um capilar com cavidade única. De modo geral, as fibras obtidas por eletrofiação monoaxial são monolíticas, ultrafinas, uniaxiais e podem apresentar morfologia cilíndrica, em fita, ou outras estruturas complexas.[58,63,64] A Figura 2.3b(i) apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de nanofibras monolíticas de PVDF obtidas por eletrofiação monoaxial convencional.[57] Por outro lado, na Figura 2.3b(ii) é apresentada a imagem de MEV de uma nanofibra obtida por um sistema de eletrofiação monoaxial não convencional. Nesse caso, as nanofibras foram preparadas em duas etapas: eletrofiação de uma microemulsão formada por poliacrilonitrila (PAN) e poliestireno (PS), seguida da pirólise e carbonização dos componentes.[58] Observa-se que as nanofibras obtidas são constituídas por microcanais interconectados paralelamente. A quantidade de microcanais pôde ainda ser controlada variando-se as proporções dos polímeros, neste caso, aumentando ou diminuindo a concentração do PS.

É importante ressaltar que, embora o sistema monoaxial represente o tipo convencional de eletrofiação, ele também vem sendo empregado para obtenção de micro/nanofibras em larga escala, como realizado por sistemas que empregam vários capilares (maiores detalhes no Capítulo 19). Além disso, essa configuração também pode ser empregada em sistemas portáteis que objetivam aproximar esta tecnologia de seus usuários finais.[65]

2.3.3.2 Multiaxial

Outra configuração que vem sendo amplamente utilizada é a eletrofiação multiaxial, sendo a eletrofiação coaxial a variação mais conhecida. Diferentemente do capilar monoaxial convencional, na eletrofiação coaxial e multiaxial são empregados capilares constituídos de dois (coaxial) ou mais capilares ocos (multiaxial) alinhados de forma concêntrica.[66,67] Essas configurações de capilares possibilitam a eletrofiação simultânea de duas ou mais soluções poliméricas de diferentes composições.[68] Assim como no arranjo monoaxial convencional, a aplicação de um campo elétrico conduz à deformação da gota na ponta do capilar multiaxial, levando a formação do cone de Taylor.[63]

Respeitando-se os devidos parâmetros experimentais, é possível obter nanofibras multicamadas, as quais se distribuem de forma concêntrica mantendo suas identidades separadas, sem que haja considerável mistura entre as fases. Essas estruturas são denominadas núcleo-casca (do inglês, *core-shell*). A espessura das fases da casca e do núcleo podem ser controladas por ajustes dos parâmetros experimentais, tais como diâmetro dos capilares concêntricos e distância entre eles.[65] Além da interessante morfologia, a eletrofiação coaxial/multiaxial também propicia a produção de nanofibras ocas, a encapsulação de compostos ativos e de materiais biológicos.[59,69,70] Esta técnica

permite, ainda, a incorporação de líquidos não-fiáveis, tanto por retenção no interior da fibra (atuando como núcleo), quanto como um revestimento (casca) de uma nanofibra constituída de um polímero facilmente fiável.[67]

A Figura 2.3c mostra imagens de microscopia confocal de fluorescência das diferentes partes de uma nanofibra obtida por eletrofiação coaxial.[59] O núcleo da fibra é constituído por uma mistura de fibroína de seda e albumina do soro bovino (BSA) e a fase da casca por poli(ácido lático-co-ε-caprolactona) (PLCL), PEO e BSA. O BSA que constitui o núcleo foi corado com o fluoróforo rodamina e que, conforme mostrado na Figura 2.3c(i), é identificado pela coloração vermelha intensa. O BSA que constitui a casca por sua vez, pode ser identificado pela coloração verde (Fig. 2.3c(ii)), emitida pelo fluoróforo isotiocianato de fluoresceína. A Figura 2.3c(iii) mostra a estrutura completa da nanofibra núcleo-casca, diferenciando ambas as fases. Na Figura 2.3c(iv), aplicando-se a técnica de contraste de fase, é possível identificar a distribuição das proteínas pela estrutura desta nanofibra.

2.3.3.3 Side-by-side (Janus)

A técnica de eletrofiação conhecida como *side-by-side* ou Janus também é empregada para produção de nanofibras a partir de dois fluidos.[60,71,72] No entanto, a técnica Janus emprega capilares alinhados paralelamente, conforme mostrado na Figura 2.3d(i). Esta morfologia incitou a intitulá-las com o nome de um deus da mitologia grega, Janus, o qual possui duas faces que perscrutam, separadamente, o passado e o futuro.[73] A vantagem do uso desta técnica em comparação à eletrofiação multiaxial consiste no fato de que na eletrofiação Janus todos os componentes encontram-se igualmente expostos, conforme demostrado pela imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da Figura 2.3d(ii), o que é altamente vantajoso para certas aplicações.[74] Este tipo de eletrofiação possibilita a produção de materiais que se beneficiam das propriedades de cada uma das nanofibras, podendo, por exemplo, uma das nanofibras contribuir em termos de propriedades mecânicas, enquanto a outra pode aumentar a molhabilidade,[75] ou ainda uma das nanofibras ser hidrofílica e a outra hidrofóbica.[65] Entretanto, os desafios experimentais que cerceiam a produção de nanofibras do tipo Janus são um contraponto às vantagens associadas às suas aplicações. Primeiramente, é necessário garantir que ambas as soluções fluam continuamente de forma independente, sem que haja entupimento do capilar com muita frequência. Além disso, é necessário avaliar a compatibilidade entre os dois fluidos de forma a evitar que processos secundários, como coagulação, ocorram antes da formação das fibras. Para evitar esses problemas experimentais, são comumente empregadas soluções que apresentam propriedades semelhantes (*e.g.*, tensão superficial, condutividade elétrica, etc.), como o uso de uma solução de policloreto de vinila/poliuretano segmentado (PVC/PU) em um capilar e de outra solução de PVC/PVDF no capilar adjacente.[75]

Outra opção compreende a junção lateral dos capilares de modo que um deles apresente-se como um círculo completo, como uma lua cheia, e os demais capilares com formato de semicírculos, como luas crescentes, conforme mostrado na Figura 2.3d(iii).[71] Empregando-se essa configuração foram obtidas, por exemplo, nanofibras Janus compostas de um lado por PVP K10 contendo dodecilsulfato de sódio e do outro lado por PVP K90 (Fig. 2.3d(iv)).

2.4 TIPOS DE FIBRAS ELETROFIADAS

A técnica de eletrofiação foi originalmente desenvolvida para a produção de micro/nanofibras poliméricas e, apesar da grande maioria da fibras serem formadas por polímeros, a técnica também vêm sendo empregada para obtenção de fibras de outras composições (Fig. 2.4).[7,76] Além dos polímeros orgânicos, compostos orgânicos de baixa massa molar (*e.g.*, ciclodextrinas) também podem ser empregadas para a produção de fibras por eletrofiação.[16,77] Fibras inorgânicas compostas por materiais cerâmicos ou metais podem, por exemplo, ser obtidas quando a técnica de eletrofiação é combinada à química de sol-gel seguida de tratamento térmico.[78–80] Nanofibras de carbono também podem ser preparadas após o tratamento térmico de fibras poliméricas.[81,82] Além disso, a combinação de mais de um material resulta em nanofibras compósitas/hibridas (*e.g.*, combinação de um material cerâmico com um polímero).[83,84] A seguir, serão apresentados em mais detalhes os tipos de fibra produzida por eletrofiação e suas características principais.

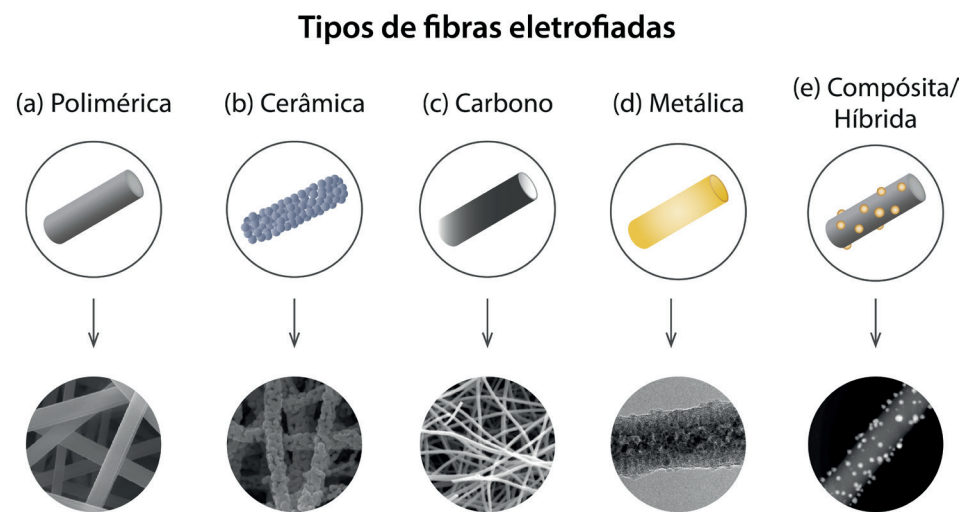


Figura 2.4. Representação esquemática (parte superior) e imagens de microscopia eletrônica (parte inferior) de diferentes tipos de nanofibras eletrofiadas: (a) polimérica. Reimpressa com permissão da referência [85]. Copyright 2012 American Chemical Society; (b) cerâmica. Reimpressa com permissão da referência [86]. Copyright 2019 American Chemical Society; (c) de carbono. Reimpressa com permissão da referência [87]. Copyright 2018 American Chemical Society; (d) metálica. Reimpressa com permissão da referência [88]. Copyright 2007 American Chemical Society; (e) compósita/híbrida. Reimpressa com permissão da referência [89]. Copyright 2019 American Chemical Society.

2.4.1 Nanofibras poliméricas

Uma grande diversidade de polímeros, incluindo polímeros naturais, sintéticos e blendas poliméricas, pode ser empregada para produção de fibras eletrofiadas. As fibras poliméricas apresentam alta versatilidade, podendo ser aplicadas em sistemas de entrega controlada de fármacos, sistemas de conversão de energia, sensores, sistemas de filtração, entre outras aplicações,[90–94] as quais são discutidas em mais detalhes nos próximos capítulos. Poli(ácido lático) (PLA), poliamida 6 (PA6), PCL, PEO e PVA são exemplos de polímeros sintéticos que vêm sendo extensivamente utilizados para esse fim.[95,96] Em comparação aos polímeros sintéticos, os polímeros naturais exibem geralmente melhor biocompatibilidade e alguns também apresentam propriedades antibacterianas intrínsecas.[97,98] Exemplos de polímeros naturais (maiores detalhes no Capítulo 5) incluem os polissacarídeos (celulose, quitina, quitosana, dextrose) e as proteínas (colágeno, gelatina, seda, etc.).[77] A escolha entre polímeros sintéticos ou naturais vai depender das propriedades requeridas para a aplicação pretendida. Assim, por exemplo, os polímeros naturais são preferíveis para aplicações médicas devido à sua alta biocompatibilidade enquanto os polímeros sintéticos são geralmente empregados quando a aplicação de interesse requer alto desempenho mecânico, hidrofobicidade e/ou relativa estabilidade química.[99,100] Adicionalmente, o uso de copolímeros e blendas poliméricas têm se apresentado como uma alternativa atraente para a obtenção de fibras com características otimizadas em relação aos homopolímeros ou polímeros isolados.[101] Em alguns casos, as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradabilidade dos polímeros podem ser customizadas usando copolímeros no processo de eletrofiação. Por exemplo, a incorporação de um polímero hidrofílico em fibras de um polímero hidrofóbico resulta no aumento da afinidade celular possibilitando o seu emprego em aplicações medicas e biológicas.[102]

2.4.2 Nanofibras de carbono, cerâmicas e metálicas

Os avanços nos estudos da técnica de eletrofiação possibilitaram a obtenção de fibras de carbono, cerâmicas e metálicas. As nanofibras de carbono, por exemplo, são obtidas a partir da carbonização de nanofibras poliméricas.[82] As propriedades das nanofibras de carbono vão depender tanto dos parâmetros empregados no processo de eletrofiação e do tipo de solução polimérica, quanto dos parâmetros de tratamento térmico, incluindo atmosfera empregada, temperatura e taxa de aquecimento.[78,103] A PAN é um dos polímeros mais empregados para produção de fibras de carbono devido ao seu alto rendimento e possibilidade de se modular as propriedades mecânicas finais do material em função do ajuste dos parâmetros do tratamento térmico.[104,105] De modo geral, o processo de formação das fibras de carbono se baseia em duas etapas: (i) estabilização/pré-oxidação em ar e baixa temperatura (até 200 °C) e (ii) carbonização em atmosfera inerte e alta temperatura (a partir de 200 °C). Na segunda etapa são formadas estruturas carbônicas cíclicas com

alta estabilidade térmica.[106] O tratamento térmico acarreta significativa perda de massa, resultando na diminuição do diâmetro das fibras. As fibras de carbono apresentam elevado potencial para adsorção de poluentes, além de serem amplamente empregadas em dispositivos de armazenamento de energia, baterias recarregáveis de íon de lítio e capacitores eletroquímicos (maiores detalhes no Capítulo 16).[104,107–109]

De modo similar, as nanofibras cerâmicas são obtidas a partir da eletrofiação de uma solução polimérica contendo precursores dos íons metálicos de interesse, seguida de tratamento térmico em temperatura adequada.[79] Neste caso, a solução polimérica vai conferir viscosidade adequada para a formação das fibras, além de atuar como matriz estrutural para manutenção da estrutura 1D após o tratamento térmico. O processo térmico subsequente é responsável pela remoção seletiva da matriz polimérica e cristalização da fase cerâmica. Materiais como ZnO, SnO_2, SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2, Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$ e $BaTiO_3$ são exemplos de fases que podem ser obtidas na forma de nanofibras por eletrofiação.[80] A depender da fase cerâmica desejada, a técnica de eletrofiação pode ser combinada ao método sol-gel.[111,112] Para isso, a solução polimérica (gel) é combinada com uma suspensão coloidal estável do precursor metálico (sol), dando origem a um sistema sol-gel.

A via de cristalização da fase cerâmica depende diretamente do tipo de precursor metálico empregado para obtenção das fibras. Assim, para fibras obtidas por eletrofiação da solução polimérica contendo os íons sem a etapa de complexação, a fase cerâmica se forma por coprecipitação seguida do crescimento das partículas pelas etapas de nucleação e coalescência.[103] Já para as nanofibras cerâmicas obtidas pelo método sol-gel, a fase cerâmica é formada por hidrólise do alcóxido, seguida de uma reação de condensação formando a ligação metal-oxigênio.[103] Outras variáveis importantes para manutenção da estrutura 1D e obtenção da fase cerâmica de interesse são: temperatura empregada durante o tratamento térmico e a taxa de aquecimento. Para que a fase cerâmica se forme com a pureza e estrutura cristalina desejada, o tratamento térmico deve ser realizado em altas temperaturas visando fornecer a energia necessária.[79] Além disso, a temperatura também vai influenciar na estrutura final das nanofibras, sendo que temperaturas moderadamente acima da temperatura de cristalização são indicadas para a obtenção de nanofibras com superfícies lisas, enquanto o uso de temperaturas elevadas são indicadas para a obtenção de nanofibras cerâmicas porosas.[113] Porém, o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas aumenta substancialmente o tamanho das partículas, levando à eliminação dos poros e formação de estruturas sólidas.[111] Já as taxas de aquecimento muito altas podem resultar na perda da estrutura de fibra uma vez que pode promover a remoção da matriz polimérica de forma abrupta.[114]

Nanofibras metálicas também podem ser obtidas empregando o tratamento térmico após o processo de eletrofiação. Para isso, nanofibras de óxido metálico são submetidas à tratamento térmico em condições específicas como atmosfera redutora e temperaturas acima da temperatura de decomposição do óxido metálico.[115] Além disso,

estudos mostram que as nanofibras metálicas também podem ser obtidas diretamente após a remoção da matriz polimérica quando o íon metálico é fornecido na forma de sal acetato.[106] As nanofibras metálicas são mais suscetíveis à defeitos e heterogeneidade estruturais, baixa condutividade elétrica devido aos efeitos de espalhamento de elétrons e propriedades mecânicas relativamente fracas.[116] Apesar disto, as nanofibras metálicas apresentam coercividade magnética extremamente alta em comparação com seus similares na macroescala, sendo promissoras para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de dados.[88,117] Adicionalmente, elas apresentam excelente propriedade catalítica superando as nanopartículas de mesma composição, e tal desempenho é atribuído ao transporte de elétrons mais eficiente devido ao menor número de interfaces a serem transpostas.[115]

2.4.3 Nanofibras compósitas/híbridas

Nanocompósitos são um dos materiais mais pesquisados atualmente devido às propriedades mecânicas, químicas e elétricas de destaque.[118,119] Esses nanomateriais são geralmente formados pela combinação de dois ou mais materiais constituintes com características físicas e químicas dissimilares, sendo que pelo menos uma das fases se encontra na escala nanométrica. Deste modo, nanofibras compósitas[1] podem ser obtidas combinando-se materiais distintos que podem ser orgânicos ou inorgânicos.[84,110,120] Os materiais compósitos geralmente apresentam excelente desempenho devido ao efeito sinérgico dos materiais constituintes, possibilitando aplicações em diversas áreas.[2,67,121,122]

As nanofibras compósitas/híbridas podem ser fabricadas empregando-se tanto a técnica de eletrofiação sozinha ou combinando-se a técnica com etapas adicionais.[83,123] Ao empregar duas ou mais soluções precursoras no processo de eletrofiação, por exemplo, são obtidas nanofibras multifásicas, como nanofibras bifásicas do tipo núcleo-casca. Além disso, as nanofibras compósitas/híbridas podem ser preparadas através da incorporação de diferentes compostos e nanomateriais seguindo-se duas abordagens: (i) durante o processo de eletrofiação[124] e/ou (ii) após a obtenção das nanofibras,[125] conforme esquematizado na Figura 2.5. A primeira estratégia apresenta desafios, já que requer otimização dos parâmetros experimentais do processo de eletrofiação, bem como da composição da solução/dispersão a ser fiada.[126,127] Dessa maneira, a mistura de diferentes tipos de materiais à solução polimérica pode, em alguns casos, ser pouco vantajosa para o processo de fabricação da fibra, uma vez que pode influenciar parâmetros experimentais como taxa de evaporação do solvente, viscosidade e condutividade elétrica da solução, impactando diretamente na fiabilidade, morfologia e propriedades das fibras.[127] Desta forma, a funcionalização após a obtenção das nanofibras vêm se destacando como uma alternativa promissora para explorar os grupos químicos funcionais dos polímeros utilizados na eletrofiação.[128]

1 Importante ressaltar que alguns autores utilizam o termo “nanofibras compósitas” como sinônimo de “nanofibras híbridas”, sendo que não há um consenso na literatura científica em relação à diferenciação entre os termos.

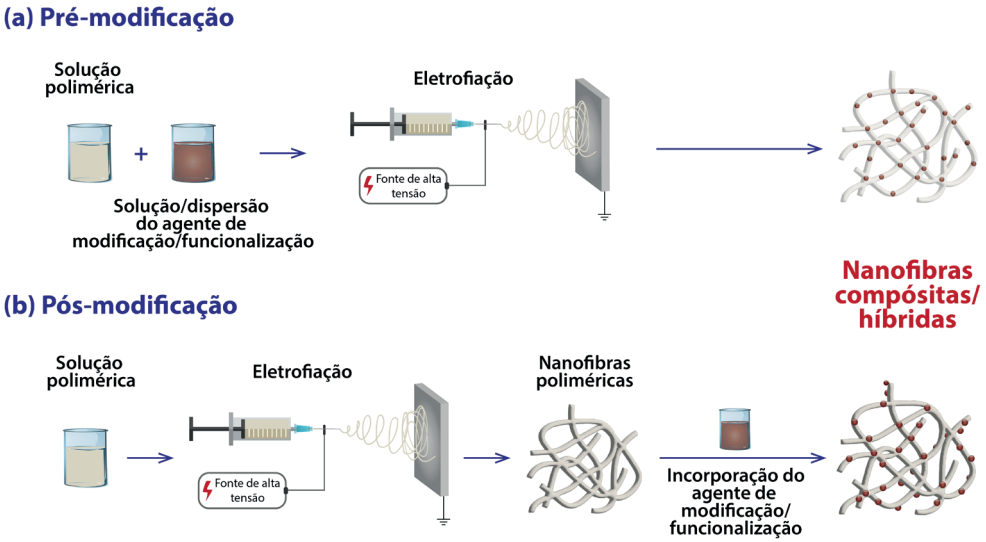


Figura 2.5. Esquema ilustrativo das abordagens de (a) pré-modificação e (b) pós-modificação empregadas para obtenção de nanofibras compósitas/híbridas.

Dentre os nanomateriais empregados para dar novas funcionalidades às fibras eletrofiadas, destacam-se as nanopartículas inorgânicas,[129,130] *quantum dots*,[131,132] nanotubos de carbono,[133,134] grafeno e seus derivados,[135–137] entre outros materiais. Esses materiais, na maioria das vezes, são selecionados por serem capazes de modificar propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e elétricas das nanofibras.[38,138] Por exemplo, o uso de nanomateriais carbonáceos têm atraído grande interesse devido às suas propriedades de destaque, já que ao se adicionar pequenas quantidades desses materiais, a resistência mecânica, térmica e condutividade dos compósitos são melhoradas quando comparadas às propriedades das fibras não modificadas.[139] A incorporação de nanomateriais inorgânicos (*e.g.*, nanopartículas metálicas, de óxidos metálicos) também estão sendo muito utilizadas.[139] Na literatura é relatado que, para a incorporação desse tipo de material, a metodologia mais simples é dispersá-las diretamente na solução polimérica antes da etapa de eletrofiação (Fig. 2.5a). Utilizando essa metodologia, alguns trabalhos relatam a obtenção de nanofibras com menores diâmetros, porém quando é necessário um alto carregamento de nanopartículas, ocorre um aumento da viscosidade da dispersão resultante, a qual por sua vez prejudica a formação das fibras. Adicionalmente, também pode ocorrer a tendência de aglomeração das nanopartículas, causando efeitos adversos na propriedades finais da nanofibras.[140] Outros materiais, como macromoléculas naturais, tem sido empregadas devido ao fato de serem biocompatíveis (em alguns casos), biodegradáveis e serem encontradas com facilidade na natureza.[67,141–144]

Adicionalmente, as nanofibras têm sido utilizadas como suporte para imobilização de proteínas, enzimas, anticorpos, aptâmeros, células, polímero de impressão molecular

(MIP, do inglês *molecular imprinting polymers*), microorganismos.[2,67,126,145] Nesses casos, a escolha da estratégia de imobilização está diretamente relacionada com as características físico-químicas das nanofibras e da agente de modificação.[126] Alguns trabalhos na literatura, principalmente na área biomédica e de (bio)sensores no geral, apresentam com sucesso o desenvolvimento de novas arquiteturas baseadas em nanofibras para a incorporação de moléculas biológicas.[124,125,146–148] A Figura 2.6 apresenta um esquema com os possíveis materiais a serem utilizados para obtenção de nanofibras compósitas/híbridas, bem como, as principais aplicações destes materiais.

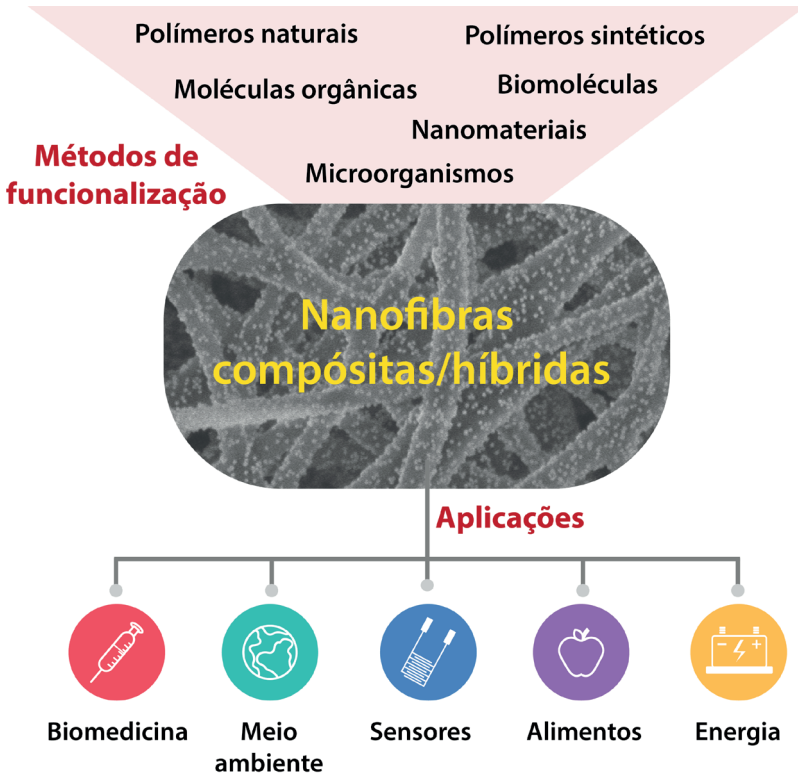


Figura 2.6. Esquema ilustrativo evidenciando os diferentes materiais/compostos que podem ser empregados para obtenção de nanofibras compósitas/híbridas, bem como as diversas aplicações possíveis.

2.5 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOFIBRAS

A modificação da superfície de fibras eletrofiadas é uma estratégia adotada com o intuito de acrescentar funcionalidades e propriedades à superfície do material.[149] Estas estratégias se limitam a uma região próxima à interface sólido/ar e a maioria delas não causam drásticas transformações no interior das fibras. Por meio delas, as propriedades de superfície das fibras são alteradas através da permutação ou inserção de grupamentos

químicos, alterações na rugosidade e área superficial, resultando em mudanças nas propriedades químicas, físicas, elétricas, biológicas, mecânicas e/ou térmicas das fibras.[127,150] Diferentes metodologias podem ser empregadas para alterações superficiais de fibras poliméricas eletrofiadas e, nesta seção, serão abordadas as estratégias químicas, físicas e térmicas mais empregadas, como esquematizado na Figura 2.7.

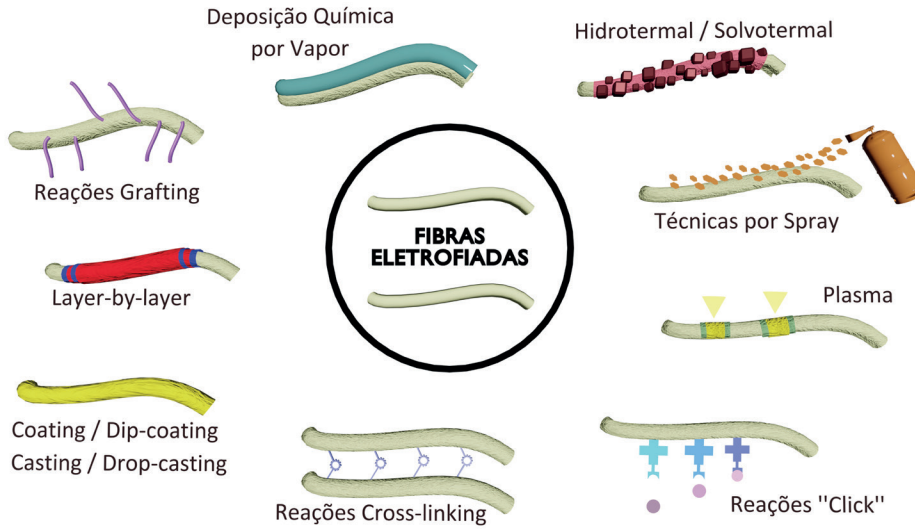


Figura 2.7. Ilustração dos principais métodos de modificações de superfícies de fibras eletrofiadas classificadas em relação às metodologias químicas, físicas e térmicas.

2.5.1 Modificações Químicas

As modificações químicas conduzidas por "via úmida" se apresentam como alternativa promissora para inserção de grupamentos funcionais na superfície das fibras.[32,127] Uma grande diversidade de reações químicas pode ser conduzida para modificação superficial de fibras eletrofiadas por meio da remoção, conversão ou inserção de grupamentos químicos e moléculas. Dentre essas reações pode-se destacar: reticulação (do inglês, *cross-linking*),[151] grafitização (do inglês, *grafting*),[152] reação *click*,[153] hidrólise,[15] polimerização,[155] entre outras.

A hidrólise básica, por exemplo, é uma dos métodos químicos que pode ser empregado para modificação de fibras.[156–158] Neste método, as mantas de fibras eletrofiadas são imersas em soluções de bases concentradas (*e.g.*, NaOH, KOH, LiOH) por diferentes tempos e/ou concentrações da base, levando à formação de grupamentos -OH e -COOH, a depender da composição da fibra.[156,159,160] Por exemplo, o tratamento de fibras de poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) com NaOH resultou na diminuição do ângulo de contato de 132° para 98°, devido à formação de grupos hidroxila e carboxila.[160] Além disso, as fibras hidrolisadas apresentaram uma redução na tensão e no alongamento de ruptura para menos da metade do valor inicial. Esse comportamento se deve principalmente à redução do tamanho e do enovelamento das cadeias poliméricas como consequência da quebra da ligação poliéster, gerando ácido lático e ácido glicólico.[160]

Entre os agentes para modificação por reticulação, um dos mais utilizados é o glutaraldeído (GA).[161,162] O GA é capaz de formar ligações covalentes com diferentes grupamentos funcionais (*e.g.*, hidroxila, amina, tiol) devido à alta reatividade dos grupamentos aldeídos presentes na sua estrutura. Além da metodologia de imersão das fibras em solução do agente de reticulação, a modificação por contato com o vapor e foto-indução de iniciador de agentes de reticulação também são descritas na literatura.[163] A reação de reticulação em vapor de GA de fibras eletrofiadas de PVA contendo nanopartículas de sílica, por exemplo, levou a um aumento na hidrofilicidade e na rugosidade superficial da membrana.[164] Dependendo da aplicação de interesse, o uso do GA deve ser evitado devido à sua toxicidade.[165] Nesses casos, outros agentes de reticulação podem ser empregados, como genipina,[13] 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC)/N-hidroxisucinamida (NHS),[160] glicose[166] e ácido cítrico.[167]

A grafitização compreende a inserção de pequenas moléculas ou de cadeias poliméricas na superfície das fibras.[1] Por exemplo, a reação de grafitização pode ser empregada para inserção de uma camada polimérica sobre a superfície de nanofibras de PLA.[168] Para isso, o PVP foi primeiramente combinado com gelatina através de uma reação de polimerização. Em seguida, o PLA foi hidrolisado com NaOH para formação de grupos $-COO^-$ na superfície das fibras, de forma a favorecer a interação com grupos amina da gelatina, levando à formação de ligações peptídicas entre PLA e gelatina-PVP.[168]

As reações *click* pode sem empregadas para inserção de várias moléculas na superfície das fibras eletrofiadas, como peptídeos,[169] polímeros,[170] moléculas fluorescentes[171] e ciclodextrinas.[172,173] No caso das modificações por reações *click,* a especificidade e a velocidade da reação podem evitar reações paralelas e concorrentes, sendo apontada como outra vantagem deste tipo de modificação frente ao processo de grafitização.[174] Entretanto, como nem todas as funções orgânicas são susceptíveis a esse tipo reação, geralmente são necessárias etapas prévias de modificação dos grupamentos funcionais da superfície da fibra, o que pode ser apontado como uma desvantagem deste método.[175]

A polimerização *in* situ também vêm sendo empregada para modificação de mantas eletrofiadas. Neste caso, a manta de nanofibras é imersa em uma solução contendo o monômero do polímero de interesse e, na presença do iniciador da reação de polimerização, esses monômeros são transformados em longas cadeias poliméricas através da formação de ligações covalentes, cobrindo a superfície das nanofibras. Muitas dessas reações são realizadas para síntese de polímeros condutores sobre a superfície de nanofibras isolantes, sendo esta uma estratégia recorrente para utilização destas fibras em sensores químicos e supercapacitores.[176–178] Diferentes trabalhos reportam notável alteração morfológica na superfície e maior condutividade elétrica das fibras após a deposição de polímeros condutores por polimerização *in situ*.[135,179,180]

2.5.2 Modificações Físicas

Dentre os métodos de modificação física, pode-se citar as modificações empregando solução (*coating* ou *dip-coating*,[181] *layer-by-layer,*[182] *drop-casting* ou *casting*[181]), spray (ar-spray/eletro-spray),[183] deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*)[184] e radiação (plasma).[185]

O recobrimento por imersão (do inglês, *coating* ou *dip-coating*) permite a deposição de um filme sobre a superfície das mantas de nanofibras, possibilitando a deposição de diferentes substâncias/moléculas, incluindo polímeros,[186] nanopartículas,[187] proteinas,[188] RNA,[189] entre outros. Basicamente, o processo consiste na imersão do substrato, *i.e.*, mantas nanofibrosas, na solução/dispersão do material de interesse, seguida da sua remoção e posterior secagem das fibras modificadas. A técnica de imersão é uma das metodologias mais simples e difundidas por não demandar instrumentos sofisticados e também por não induzir reações químicas na superfície do material.[190] A repetição de ciclos da imersão/secagem na mesma solução pode levar ao incremento da espessura do filme depositado na amostra.[190–193]

A técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*) se baseia na adsorção espontânea de materiais em substratos sólidos, levando à formação de filmes de duas ou mais camadas.[182] Cada bicamada é formada pela imersão sequencial do substrato em soluções contendo moléculas/nanomateriais ou polieletrólitos que possuem cargas de sinais opostos.[194] Além da interação eletrostática, outras interações intermoleculares, como ligações covalentes, van der Waals, e ligação de hidrogênio podem atuar na formação do filme LbL, a depender das características do material escolhido. A modificação por LbL demonstra resultados promissores no campo de biomateriais[195–197] e para construção hierárquica de nanofibras eletrofiadas compósitas para dispositivos de armazenamento de energia.[198–200]

Modificações empregando aerossol (*spray*) podem fazer uso de duas técnicas: assistida por fluxo de gás (do inglês *air-spray/air-brush*)[201] ou por diferença de potencial elétrico (do inglês *electrospray*).[202] A depender das propriedades da solução e da natureza do material a ser depositado, as modificações superficiais por esta técnica podem resultar em diferentes morfologias. No caso da utilização de soluções poliméricas/macromoléculas, um filme com espessura de alguns nanômetros ou até micrômetros pode ser formado sobre as mantas poliméricas,[203–205] se assemelhando com um filme obtido pela técnica de imersão. Já o uso de aerossóis formados por suspensões de nanopartículas favorecerá a decoração da superfície das fibras.[202,206]

A CVD é um método de deposição epitaxial de filmes (< 50 nm) sobre a superfície de um substrato durante a fase de vapor de uma reação química controlada. A técnica possibilita a deposição de materiais bidimensionais ou filmes finos de metais, carbono, nitretos, óxidos e dicalcogenetos de metais de transição com espessura uniforme e porosidade controlada,

mesmo em superfícies rugosas, como é o caso das mantas eletrofiadas.[207,208] A técnica de CVD foi, por exemplo, empregada para deposição de filme de carbono amorfo com espessura de 15 nm sobre nanofibras de Si/SiO_2 obtidas após a carbonização de fibras de PVA contendo tetra etil-orto-silicato (TEOS).[209] O recobrimento com carbono por CVD foi conduzido por uma hora a 700 °C e 20 torrs utilizando acetileno.

A modificação por plasma permite a alteração da composição da superfície de fibras poliméricas através da introdução de grupos funcionais.[210,211] Nesta metodologia, um equipamento gerador de plasma induz diferentes processos na superfície do material por meio da irradiação da amostra durante um curto tempo de exposição, tendo ainda a possibilidade de se controlar a potência irradiada e o tempo de exposição. Esta modificação se caracteriza por ser uma técnica livre de solventes e por ser conduzida em baixa temperatura.[212] Os processos desencadeados pelo plasma são capazes de produzir e/ou alterar grupos funcionais, aumentar a energia de superfície, aumentar a hidrofilicidade, remover moléculas fracamente aderidas e impurezas, alterar a cristalinidade e a rugosidade superficiais, entre outras alterações.[213]

Processos de modificação de nanofibras assistida pela temperatura em condições brandas induzem a rearranjos estruturais se forem conduzidos próximo ou acima da temperatura de transição vítrea do polímero[214], podendo causar alterações das propriedades físico-químicas[215], mecânicas-estruturais[215,216] e no histórico térmico do polímero.[216] Por exemplo, membranas eletrofiadas de polietersulfona (PES) para sistemas de ultrafiltração foram termicamente tratadas a temperatura de 210 °C por 6 horas e demonstraram uma série de alterações nas propriedades das membranas após o tratamento. Foram observados efeitos no diâmetro da fibra, ângulo de contato, FTIR e propriedade mecânica.[215] Em outro trabalho, foram investigados os efeitos da temperatura, força e tempo de tratamento térmico conduzido com o auxílio de uma seladora a quente (do inglês, *hot-press* ou *heat-press*) sobre nanofibras de PAN.[217] Mantendo a força de 50 kN e tempo de 5 minutos, o efeito da temperatura foi bastante pronunciável, sendo observado aumento no diâmetro das fibras de 176 para 204 nm, como resultado da fusão e achatamento das fibras. Constatou-se ainda que o fator de qualidade (FQ) da membrana tratada a menor temperatura (110 °C, 5 kN, 5 min) foi superior ao da membrana tratada a maior temperatura (130 °C, 5 kN, 5 min). O FQ é um parâmetro relacionado à eficiência de filtração e queda de pressão para sistemas de filtração de ar, apresentando os valores de ≈0,0028 e ≈0,0016, respectivamente para a membrana modificada na menor temperatura e na maior temperatura.[217] Ainda com poucos trabalhos publicados na literatura, outra estratégia de modificação é a modificação mecânica das fibras por compressão (do inglês, *cold-press*), sendo que neste caso, a pressão atua compactando a rede tridimensional e diminuindo o volume livre entre as nanofibras.[218]

2.5.3 Modificações Térmicas

Quando as modificações térmicas (ou termoquímicas) são conduzidas em temperaturas não brandas, ocorrem processos de decomposição das cadeias poliméricas, reações de oxidação, e evolução de gás carbônico (CO_2) e outros gases (H_2, H_2O, CO).[80,219,220] A decomposição pode ser realizada em duas diferentes atmosferas: na presença de oxigênio (calcinação)[80] ou na ausência de oxigênio (pirólise).[220] Esses dois tratamentos térmicos em ambientes distintos podem transformar a fibra polimérica em fibra cerâmica[110] ou em fibra de carbono,[106] como discutido na seção 2.5.

Reações hidrotérmicas e solvotérmicas são muito empregadas especialmente para a deposição de nanopartículas de diferentes formatos e tamanhos e podem ser utilizadas para produção de nanofibras compósitas/hibridas,[221–224] conforme mencionado na seção 2.4.3. Estas reações ocorrem em temperaturas geralmente entre 180 e 250 °C, por períodos que variam em média de 8 – 36 horas. Elas são conduzidas em um reator do tipo autoclave, em que ocorre a elevação da temperatura e da pressão interna, que promovem a nucleação e o crescimento de diversas estruturas.[225,226] Quando o meio reacional da síntese é a água, se dá o nome de reação hidrotermal; mas, se ocorre em solvente não aquoso, diz-se que a reação é solvotermal. Nos dois casos, as nanofibras eletrofiadas são inseridas conjuntamente com os reagentes precursores das partículas a serem sintetizadas durante a síntese hidrotérmica/solvotérmica, e sob condições pré-estabelecidas (controle da temperatura e tempo de reação) ocorre a síntese das nanopartículas. Ao final da síntese, o crescimento das partículas se dará de forma que as nanopartículas permaneçam depositadas sob a superfície das fibras. Assim, portanto, as fibras eletrofiadas atuam como uma espécie de suporte para qual as nanopartículas ficarão imobilizadas, alterando as propriedades superficiais da fibra, produzindo nanofibras hibridas/compósitas.

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nos últimos anos a eletrofiação se estabeleceu como uma tecnologia promissora de processamento de nanomateriais e tem sido amplamente utilizada para obtenção de micro/nanofibras com diferentes composições, morfologias e propriedades. Após a otimização em termos de diâmetro, porosidade, alinhamento, empilhamento, grupos funcionais de superfície, propriedades mecânicas e biodegradabilidade, as fibras eletrofiadas podem ser aplicadas em diferentes áreas, incluindo biomedicina (maiores detalhes nos Capítulos 7 e 8), meio ambiente (maiores detalhes nos Capítulos 9, 10 e 11), sensores (maiores detalhes no Capítulo 12), alimentos (maiores detalhes no Capítulo 14) e energia (maiores detalhes no Capítulo 15, 16 e 17). Além disso, acredita-se que num futuro próximo novas aplicações também serão relatadas, através da integração de nanofibras eletrofiadas com outros tipos de nanomateriais funcionais.

Apesar dos esforços significativos de pesquisa e desenvolvimento que vêm sendo realizados, das melhorias na técnica e da ampla variedade de aplicações onde as nanofibras eletrofiadas já estão envolvidas, ainda existem alguns desafios e problemas a serem superados, dentre os quais pode-se destacar: (i) a influência de alguns parâmetros nas propriedades das fibras eletrofiadas ainda não é clara e faltam modelos confiáveis para previsão teórica do processo de eletrofiação. Desde os primeiros trabalhos experimentais da década de 90, vários grupos de pesquisa se concentraram na obtenção, caracterização e aplicação de fibras eletrofiadas. No entanto, a maioria desses trabalhos se limita a estudar a influência dos parâmetros que afetam o processo e suas aplicações, resultando num conjunto de parâmetros específicos adequados para um determinado sistema polímero/solvente, existindo ainda escassos modelos que permitam prever e controlar o comportamento/propriedades finais das fibras resultantes. Com o desenvolvimento da inteligência artificial e big data, acredita-se que o método de simulação será mais aplicado na tecnologia de eletrofiação para controlar e prever a morfologia e o desempenho de processos e parâmetros complexos; (ii) a velocidade de produção de fibras pelos equipamentos de eletrofiação ainda é uma desvantagem que pode limitar sua produção e aplicação em larga escala (maiores detalhes no Capítulo 19); (iii) como a eletrofiação requer o uso de grandes volumes de solventes, a escolha do solvente tem um grande impacto na sustentabilidade do processo de produção. Especialmente o uso de solventes halogenados deve ser evitado devido ao seu impacto ambiental e de segurança. Assim, alternativas de solventes mais amigáveis ambientalmente vêm sendo relatadas, entre as quais as mais comuns são água, etanol, acetona e DMSO.[227] No entanto, limitar a escolha do solvente àqueles considerados "verdes" reduz as possibilidades de otimizar os parâmetros do processo de fiação. Além disso, os solventes verdes geralmente têm pontos de ebulição mais altos, o que os tornam mais seguros para trabalhar, mas podem causar uma demanda maior de energia, como por meio de altas voltagens empregadas no processo, fabricação mais demorada e complexa, ou temperatura mais alta e/ou umidade do ar mais baixa.

REFERÊNCIAS

1. Rodrigues, B. V. M.; Andre, R. da S.; Mercante, L. A.; Corrêa, D. S.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 197–232.

2. Mercante, L.; Andre, R.; Macedo, J.; Pavinatto, A.; Correa, D.; *Quim. Nova* **2021**, *44*, 717.

3. Haider, A.; Haider, S.; Kang, I.-K.; *Arab. J. Chem.* **2018**, *11*, 1165.

4. Doshi, J.; Reneker, D. H.; In *Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)*; IEEE, 1993; Vol. 3, pp. 1698–1703.

5. Wannatong, L.; Sirivat, A.; Supaphol, P.; *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1851.

6. Lu, C.; Chen, P.; Li, J.; Zhang, Y.; *Polymer (Guildf).* **2006**, *47*, 915.

7. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298.

8. dos Santos, D. M.; Leite, I. S.; Bukzem, A. de L.; de Oliveira Santos, R. P.; Frollini, E.; Inada, N. M.; Campana-Filho, S. P.; *Carbohydr. Polym.* **2018**, *186*, 110.

9. Abolghasemzade, S.; Pourmadadi, M.; Rashedi, H.; Yazdian, F.; Kianbakht, S.; Navaei-Nigjeh, M.; *J. Mater. Chem. B* **2021**, *9*, 658.

10. Van Der Schueren, L.; De Schoenmaker, B.; Kalaoglu, Ö. I.; De Clerck, K.; *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1256.

11. Shenoy, S. L.; Bates, W. D.; Frisch, H. L.; Wnek, G. E.; *Polymer (Guildf).* **2005**, *46*, 3372.

12. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C.; *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325.

13. dos Santos, D. M.; Chagas, P. A. M.; Leite, I. S.; Inada, N. M.; de Annunzio, S. R.; Fontana, C. R.; Campana-Filho, S. P.; Correa, D. S.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *142*, 521.

14. Sun, B.; Long, Y. Z.; Zhang, H. D.; Li, M. M.; Duvail, J. L.; Jiang, X. Y.; Yin, H. L.; *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 862.

15. Hayati, I.; Bailey, A. I.; Tadros, T. F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *117*, 205.

16. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; *Polymer (Guildf).* **2008**, *49*, 2387.

17. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. .; *Polymer (Guildf).* **1999**, *40*, 4585.

18. Shi, S.; Si, Y.; Han, Y.; Wu, T.; Iqbal, M. I.; Fei, B.; Li, R. K. Y.; Hu, J.; Qu, J.; *Adv. Mater.* **2022**, *2107938*, 2107938.

19. Veerabhadraiah, A.; Ramakrishna, S.; Angadi, G.; Venkatram, M.; Kanivebagilu Ananthapadmanabha, V.; Hebbale NarayanaRao, N. M.; Munishamaiah, K.; *Appl. Nanosci.* **2017**, *7*, 355.

20. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C.; *Polymer (Guildf).* **2001**, *42*, 261.

21. Beachley, V.; Wen, X.; *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 663.

22. Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G.; Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 1197–1211.

23. Pelipenko, J.; Kristl, J.; Janković, B.; Baumgartner, S.; Kocbek, P.; *Int. J. Pharm.* **2013**, *456*, 125.

24. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 91.

25. Geng, X.; Kwon, O. H.; Jang, J.; *Biomaterials* **2005**, *26*, 5427.

26. Park, Y.-S.; Kim, J.; Oh, J. M.; Park, S.; Cho, S.; Ko, H.; Cho, Y.-K.; *Nano Lett.* **2020**, *20*, 441.

27. De Vrieze, S.; Van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagström, B.; Westbroek, P.; De Clerck, K.; *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1357.

28. Brown, T. D.; Dalton, P. D.; Hutmacher, D. W.; *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *56*, 116.

29. Fashandi, H.; Karimi, M.; *Polymer (Guildf).* **2012**, *53*, 5832.

30. Ibrahim, H. M.; Klingner, A.; *Polym. Test.* **2020**, *90*, 106647.

31. Long, Y.-Z.; Yan, X.; Wang, X.-X.; Zhang, J.; Yu, M.; In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*; Ding, B.; Wang, X.; Yu, J. B. T.-E. N. and A., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 21–52.

32. Yang, C.; Jia, Z.; Xu, Z.; Wang, K.; Guan, Z.; Wang, L.; In *2009 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*; IEEE, 2009; pp. 204–207.

33. Suresh, S.; Becker, A.; Glasmacher, B.; *Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 2448.

34. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4836.

35. Taylor, G. I.; *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **1983**, *387*, 133.

36. Adomavičiute, E.; Stanys, S.; *Fibres Text. East. Eur.* **2011**, *87*, 34.

37. Stanger, J.; Tucker, N.; Wallace, A.; Larsen, N.; Staiger, M.; Reeves, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 1729.

38. Thenmozhi, S.; Dharmaraj, N.; Kadirvelu, K.; Kim, H. Y.; *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *217*, 36.

39. Islam, M. S.; Ang, B. C.; Andriyana, A.; Afifi, A. M.; *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1248.

40. Katta, P.; Alessandro, M.; Ramsier, R. D.; Chase, G. G.; *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2215.

41. Matthews, J. A.; Wnek, G. E.; Simpson, D. G.; Bowlin, G. L.; *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 232.

42. Becker, A.; Zernetsch, H.; Mueller, M.; Glasmacher, B.; *Curr. Dir. Biomed. Eng.* **2015**, *1*, 104.

43. Yuan, H.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; *Improving fiber alignment during electrospinning*; Afshari, M., Ed.; Elsevier Ltd., 2017.

44. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y.; *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1167.

45. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y.; *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 361.

46. Secasanu, V. P.; Giardina, C. K.; Wang, Y.; *Biotechnol. Prog.* **2009**, *25*, 1169.

47. Teo, W. E.; Ramakrishna, S.; *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1878.

48. Zhou, Y.; Hu, Z.; Du, D.; Tan, G. Z.; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *100*, 3045.

49. Park, S. H.; Yang, D.-Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 1800.

50. Liu, C.-K.; Sun, R.-J.; Lai, K.; Sun, C.-Q.; Wang, Y.-W.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4467.

51. Li, N.; Hui, Q.; Xue, H.; Xiong, J.; *Mater. Lett.* **2012**, *79*, 245.

52. Rafique, J.; Yu, J.; Yu, J.; Fang, G.; Wong, K. W.; Zheng, Z.; Ong, H. C.; Lau, W. M.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063126.

53. Mi, S.; Kong, B.; Wu, Z.; Sun, W.; Xu, Y.; Su, X.; *Mater. Lett.* **2015**, *160*, 343.

54. Stocco, T. D.; Rodrigues, B. V. M.; Marciano, F. R.; Lobo, A. O.; *Mater. Lett.* **2017**, *196*, 221.

55. Macossay, J.; Marruffo, A.; Rincon, R.; Eubanks, T.; Kuang, A.; *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 180.

56. Hekmati, A. H.; Rashidi, A.; Ghazisaeidi, R.; Drean, J. Y.; *Text. Res. J.* **2013**, *83*, 1452.

57. Zaarour, B.; Zhu, L.; Huang, C.; Jin, X.; *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*, 285.

58. Li, Z.; Zhang, J. T.; Chen, Y. M.; Li, J.; Lou, X. W.; *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8850.

59. Xu, R.; Zhao, H.; Muhammad, H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Chen, M.; *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8509.

60. Yu, D. G.; Li, J. J.; Zhang, M.; Williams, G. R.; *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4542.

61. Wang, M.; Yu, D. G.; Williams, G. R.; Bligh, S. W. A.; *Pharmaceutics* **2022**, *14*.

62. Wang, K.; Liu, X. K.; Chen, X. H.; Yu, D. G.; Yang, Y. Y.; Liu, P.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2859.

63. Yarin, A. L.; *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 310.

64. Wendorff, J. H.; Agarwal, S.; Greiner, A.; *Electrospinning: Materials, Processing and Applications*; Wiley, 2012.

65. Ding, B.; Wang, X.; Yu, J.; *Electrospinning: nanofabrication and applications*; Elsevier, 2019.

66. Cavaliere, S.; *Electrospinning for advanced energy and environmental applications*; Cavaliere, S., Ed.; Taylor & Francis Group, LLC, 2016.

67. dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 45673.

68. Qin, X.; In *Electrospun Nanofibers*; Elsevier, 2017; pp. 41–71.

69. Kajekar, A. J.; Dodamani, B. M.; Isloor, A. M.; Karim, Z. A.; Cheer, N. B.; Ismail, A. F.; Shilton, S. J.; *Desalination* **2015**, *365*, 117.

70. Khalf, A.; Madihally, S. V; *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2017**, *112*, 1.

71. Lv, H.; Yu, D.; Wang, M.; Ning, T.; *Mater. Highlights* **2021**, *2*, 18.

72. Wang, M. L.; Yu, D. G.; Bligh, S. W. A.; *Appl. Mater. Today* **2023**, *31*, 101766.

73. Wu, Z.; Li, L.; Liao, T.; Chen, X.; Jiang, W.; Luo, W.; Yang, J.; Sun, Z.; *Nano Today* **2018**, *22*, 62.

74. Yang, J.; Wang, K.; Yu, D.; Yang, Y.; Bligh, S. W. A.; Williams, G. R.; *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *111*, 110805.

75. Gupta, P.; Wilkes, G. L.; *Polymer (Guildf).* **2003**, *44*, 6353.

76. Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y.; *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1976.

77. Hu, X.; Liu, S.; Zhou, G.; Huang, Y.; Xie, Z.; Jing, X.; *J. Control. Release* **2014**, *185*, 12.

78. Panda, P. K.; *Trans. Indian Ceram. Soc.* **2007**, *66*, 65.

79. Wu, H.; Pan, W.; Lin, D.; Li, H.; *J. Adv. Ceram.* **2012**, *1*, 2.

80. Esfahani, H.; Jose, R.; Ramakrishna, S.; *Materials (Basel).* **2017**, *10*, 1238.

81. Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S.; *Handbook of Nanomaterials*; Vajtai, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, Heidelberg, 2013.

82. Inagaki, M.; Yang, Y.; Kang, F.; *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2547.

83. Manjumeena, R.; Elakkiya, T.; Duraibabu, D.; Feroze Ahamed, A.; Kalaichelvan, P. T.; Venkatesan, R.; *J. Biomater. Appl.* **2015**, *29*, 1039.

84. Sawicka, K. M.; Gouma, P.; *J. Nanoparticle Res.* **2006**, *8*, 769.

85. Wold, K. A.; Damodaran, V. B.; Suazo, L. A.; Bowen, R. A.; Reynolds, M. M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3022.

86. Kim, S. J.; Jung, H.; Lee, C.; Kim, M. H.; Lee, Y.; *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8613.

87. Khalily, M. A.; Yurderi, M.; Haider, A.; Bulut, A.; Patil, B.; Zahmakiran, M.; Uyar, T.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 26162.

88. Wu, H.; Zhang, R.; Liu, X.; Lin, D.; Pan, W.; *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3506.

89. Wen, Y.; Zhu, H.; Zhang, L.; Hao, J.; Wang, C.; Zhang, S.; Lu, S.; Zhang, M.; Du, M.; *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 2013.

90. Li, Y.; Yin, X.; Yu, J.; Ding, B.; *Compos. Commun.* **2019**, *15*, 6.

91. de Faria, A. F.; Perreault, F.; Shaulsky, E.; Arias Chavez, L. H.; Elimelech, M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12751.

92. Abideen, Z. U.; Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Kim, J.-Y.; Mirzaei, A.; Kim, H. W.; Kim, S. S.; *J. Korean Ceram. Soc.* **2017**, *54*, 366.

93. Liao, S.; Li, B.; Ma, Z.; Wei, H.; Chan, C.; Ramakrishna, S.; *Biomed. Mater.* **2006**, *1*, R45.

94. Ji, X.; Wang, P.; Su, Z.; Ma, G.; Zhang, S.; *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 181.

95. Mishra, R. K.; Mishra, P.; Verma, K.; Mondal, A.; Chaudhary, R. G.; Abolhasani, M. M.; Loganathan, S.; *Electrospinning production of nanofibrous membranes*; Springer International Publishing, 2019; Vol. 17.

96. Rather, A. H.; Khan, R. S.; Wani, T. U.; Beigh, M. A.; Sheikh, F. A.; *Biotechnol. Bioeng.* **2022**, *119*, 9.

97. Liu, Z.; Ramakrishna, S.; Liu, X.; *APL Bioeng.* **2020**, *4*, 030901.

98. Dziemidowicz, K.; Sang, Q.; Wu, J.; Zhang, Z.; Zhou, F.; Lagaron, J. M.; Mo, X.; Parker, G. J. M.; Yu, D.-G.; Zhu, L.-M.; Williams, G. R.; *J. Mater. Chem. B* **2021**, *9*, 939.

99. Eatemadi, A.; Daraee, H.; Zarghami, N.; Yar, H. M.; Akbarzadeh, A.; *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* **2016**, *44*, 111.

100. Chinnappan, A.; Baskar, C.; Baskar, S.; Ratheesh, G.; Ramakrishna, S.; *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 12657.

101. Wang, C.; Wang, J.; Zeng, L.; Qiao, Z.; Liu, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Ding, J.; *Molecules* **2019**, *24*, 834.

102. Valizadeh, A.; Bakhtiary, M.; Akbarzadeh, A.; Salehi, R.; Frakhani, S. M.; Ebrahimi, O.; Rahmati-yamchi, M.; Davaran, S.; *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.* **2016**, *44*, 504.

103. Sigmund, W.; Yuh, J.; Park, H.; Maneeratana, V.; Pyrgiotakis, G.; Daga, A.; Taylor, J.; Nino, J. C.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 395.

104. Zhang, B.; Yu, Y.; Xu, Z.-L.; Abouali, S.; Akbari, M.; He, Y.-B.; Kang, F.; Kim, J.-K.; *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301448.

105. Ali, A. B.; Slawig, D.; Schlosser, A.; Koch, J.; Bigall, N. C.; Renz, F.; Tegenkamp, C.; Sindelar, R.; *Carbon N. Y.* **2021**, *172*, 283.

106. Nie, G.; Zhao, X.; Luan, Y.; Jiang, J.; Kou, Z.; Wang, J.; *Nanoscale* **2020**, *12*, 13225.

107. Faccini, M.; Borja, G.; Boerrigter, M.; Morillo Martín, D.; Martìnez Crespiera, S.; Vázquez-Campos, S.; Aubouy, L.; Amantia, D.; *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1.

108. Agyemang, F. O.; Tomboc, G. M.; Kwofie, S.; Kim, H.; *Electrochim. Acta* **2018**, *259*, 1110.

109. Weng, W.; Kurihara, R.; Wang, J.; Shiratori, S.; *Compos. Commun.* **2019**, *15*, 135.

110. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4026.

111. Katoch, A.; Choi, S.-W.; Kim, S. S.; *Met. Mater. Int.* **2015**, *21*, 213.

112. Silva, A. dos S. da; Santos, J. H. Z. dos; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 459–496.

113. Albetran, H.; O'Connor, B. H.; Low, I. M.; *Mater. Des.* **2016**, *92*, 480.

114. Szilágyi, I. M.; Santala, E.; Heikkilä, M.; Kemell, M.; Nikitin, T.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Ritala, M.; Leskelä, M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 73.

115. Khalil, A.; Singh Lalia, B.; Hashaikeh, R.; Khraisheh, M.; *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 171301.

116. Hansen, N. S.; Cho, D.; Joo, Y. L.; *Small* **2012**, *8*, 1510.

117. Barakat, N. A. M.; Khalil, K. A.; Mahmoud, I. H.; Kanjwal, M. A.; Sheikh, F. A.; Kim, H. Y.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15589.

118. Singh, N. B.; Agarwal, S.; *Emerg. Mater. Res.* **2016**, *5*, 5.

119. Martins, D.; Migliorini, F. L.; Teodoro, K. B. R.; Facure, M. H. M.; Corrêa, D. S.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 133–170.

120. Mohammadalizadeh, Z.; Bahremandi-Toloue, E.; Karbasi, S.; *React. Funct. Polym.* **2022**, *172*, 105202.

121. Andre, R. S.; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Mater. Des.* **2018**, *156*, 154.

122. Terra, I.; Mercante, L.; Andre, R.; Correa, D.; *Biosensors* **2017**, *7*, 61.

123. Sahay, R.; Kumar, P. S.; Sridhar, R.; Sundaramurthy, J.; Venugopal, J.; Mhaisalkar, S. G.; Ramakrishna, S.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12953.

124. Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Pena, R. B.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 431.

125. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *443*, 18.

126. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Pereira, T. S.; Migliorini, F. L.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; *Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, 100048.

127. Schneider, R.; Facure, M. H. M.; Chagas, P. A. M.; Andre, R. S.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100430.

128. Chen, H.; Huang, M.; Liu, Y.; Meng, L.; Ma, M.; *Sci. Total Environ.* **2020**, *739*, 139944.

129. Karagoz, S.; Burak Kiremitler, N.; Sarp, G.; Pekdemir, S.; Salem, S.; Goksu, A. G.; Serdar Onses, M.; Sozdutmaz, I.; Sahmetlioglu, E.; Ozkara, E. S.; Ceylan, A.; Yilmaz, E.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 5678.

130. Huang, C.; Dong, J.; Zhang, Y.; Chai, S.; Wang, X.; Kang, S.; Yu, D.; Wang, P.; Jiang, Q.; *Mater. Des.* **2021**, *212*, 110240.

131. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Facure, M. H. M.; Fugikawa-Santos, L.; Correa, D. S.; *Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, 100050.

132. Zhang, P.; Zhao, X.; Ji, Y.; Ouyang, Z.; Wen, X.; Li, J.; Su, Z.; Wei, G.; *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2487.

133. Yang, L.; Zhang, L.; Li, C.; *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *200*, 108429.

134. Liu, Y.; Wang, S.; Lan, W.; Qin, W.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *121*, 1329.

135. Tambakoozadeh, N.; Youssefi, M.; Semnani, D.; *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30*, 2819.

136. Al-Dhahebi, A. M.; Gopinath, S. C. B.; Saheed, M. S. M.; *Nano Converg.* **2020**, *7*, 27.

137. Neibolts, N.; Platnieks, O.; Gaidukovs, S.; Barkane, A.; Thakur, V. K.; Filipova, I.; Mihai, G.; Zelca, Z.; Yamaguchi, K.; Enachescu, M.; *Mater. Today Chem.* **2020**, *17*, 100301.

138. Rossin, A.; de Oliveira, É.; de Moraes, F.; da S. Júnior, R.; Scheidt, D.; Caetano, W.; Hioka, N.; Dragunski, D.; *Quim. Nova* **2020**, *43*, 613.

139. Su, Z.; Ding, J.; Wei, G.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52598.

140. Zhang, M.; Zhao, X.; Zhang, G.; Wei, G.; Su, Z.; *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 1699.

141. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; *Carbohydr. Polym.* **2019**, *207*, 747.

142. Teodoro, K. B. R.; Sanfelice, R. C.; Migliorini, F. L.; Pavinatto, A.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; *ACS Sensors* **2021**, *6*, 2473.

143. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Christinelli, W. A.; Correa, D. S.; *Carbohydr. Polym.* **2019**, *212*, 235.

144. Teodoro, K. B. R.; Shimizu, F. M.; Scagion, V. P.; Correa, D. S.; *Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *290*, 387.

145. Liu, Y.; Hao, M.; Chen, Z.; Liu, L.; Liu, Y.; Yang, W.; Ramakrishna, S.; *Curr. Opin. Biomed. Eng.* **2020**, *13*, 174.

146. Soares, J. C.; Iwaki, L. E. O.; Soares, A. C.; Rodrigues, V. C.; Melendez, M. E.; Fregnani, J. H. T. G.; Reis, R. M.; Carvalho, A. L.; Corrêa, D. S.; Oliveira, O. N.; *ACS Omega* **2017**, *2*, 6975.

147. Baek, J.; Lee, E.; Lotz, M. K.; D'Lima, D. D.; *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2020**, *23*, 102090.

148. Bonani, W.; Motta, A.; Migliaresi, C.; Tan, W.; *Langmuir* **2012**, *28*, 13675.

149. Agarwal, S.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1317.

150. Sagitha, P.; Reshmi, C. R.; Sundaran, S. P.; Sujith, A.; *Eur. Polym. J.* **2018**, *105*, 227.

151. Lim, D.-J.; *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5444.

152. Bhattacharya, A.; Misra, B. N.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 767.

153. Moses, J. E.; Moorhouse, A. D.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249.

154. Guebitz, G. M.; Cavaco-Paulo, A.; *Trends Biotechnol.* **2008**, *26*, 32.

155. Roghani-Mamaqani, H.; Haddadi-Asl, V.; Salami-Kalajahi, M.; *Polym. Rev.* **2012**, *52*, 142.

156. Jassal, M.; Bhowmick, S.; Sengupta, S.; Patra, P. K.; Walker, D. I.; *Environ. Eng. Sci.* **2014**, *31*, 288.

157. Luickx, N.; Van den Vreken, N.; D'Oosterlinck, W.; Van der Schueren, L.; Declercq, H.; De Clerck, K.; Cornelissen, M.; Verbeeck, R.; *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2015**, *103*, 511.

158. Chen, J.; Chu, B.; Hsiao, B. S.; *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *79A*, 307.

159. Khaliliazar, S.; Akbari, S.; Kish, M. H.; *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 593.

160. Sadeghi, A. R.; Nokhasteh, S.; Molavi, A. M.; Khorsand-Ghayeni, M.; Naderi-Meshkin, H.; Mahdizadeh, A.; *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *66*, 130.

161. Rahmani, F.; Ziyadi, H.; Baghali, M.; Luo, H.; Ramakrishna, S.; *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 2779.

162. Mirzaeei, S.; Taghe, S.; Asare-Addo, K.; Nokhodchi, A.; *AAPS PharmSciTech* **2021**, *22*, 170.

163. Campiglio, C. E.; Contessi Negrini, N.; Farè, S.; Draghi, L.; *Materials (Basel).* **2019**, *12*, 2476.

164. Hou, D.; Ding, C.; Li, K.; Lin, D.; Wang, D.; Wang, J.; *Desalination* **2018**, *428*, 240.

165. Beauchamp, R. O.; St Clair, M. B. G.; Fennell, T. R.; Clarke, D. O.; Morgan, K. T.; Karl, F. W.; *Crit. Rev. Toxicol.* **1992**, *22*, 143.

166. Deng, L.; Li, Y.; Feng, F.; Zhang, H.; *Food Hydrocoll.* **2019**, *87*, 1.

167. Ding, J.; Lai, R.; Chen, W.; He, M.; Zhu, G.; Huang, S.; Yin, G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 1.

168. Imani, F.; Karimi-Soflou, R.; Shabani, I.; Karkhaneh, A.; *Polymer (Guildf).* **2021**, *218*, 123487.

169. Fang, J.; Ye, S.-H.; Wang, J.; Zhao, T.; Mo, X.; Wagner, W. R.; *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1622.

170. Yin, G.; Chen, G.; Zhou, Z.; Li, Q.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 33356.

171. Lancuški, A.; Fort, S.; Bossard, F.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6499.

172. Celebioglu, A.; Demirci, S.; Uyar, T.; *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 581.

173. Fu, G.-D.; Xu, L.-Q.; Yao, F.; Li, G.-L.; Kang, E.-T.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2424.

174. Goodge, K.; Frey, M.; *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1.

175. Chang, Z.; Xu, Y.; Zhao, X.; Zhang, Q.; Chen, D.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2804.

176. Atram, R. R.; Bhuse, V. M.; Atram, R. G.; Wu, C.; Koinkar, P.; Kondawar, S. B.; *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *262*, 124253.

177. Atram, R. R.; Bhuse, D. V.; Bhuse, V. M.; Atram, R. G.; Kondawar, S. B.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32*, 13787.

178. Sonwane, N. D.; Kondawar, S. B.; *Mater. Lett.* **2021**, *303*, 130566.

179. Yanilmaz, M.; Dirican, M.; Asiri, A. M.; Zhang, X.; *J. Energy Storage* **2019**, *24*, 100766.

180. Tian, D.; Lu, X.; Nie, G.; Gao, M.; Song, N.; Wang, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 389.

181. Pavinatto, A.; Soares, A. C.; Torres, B. B. M.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 303–326.

182. Barros, A. de; Soares, J. C.; Cruz, V. R. da; Jr., A. R.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 275–302.

183. Aziz, F.; Ismail, A. F.; *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *39*, 416.

184. Vahlas, C.; Caussat, B.; Serp, P.; Angelopoulos, G. N.; *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2006**, *53*, 1.

185. Vandenabeele, C. R.; Lucas, S.; *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2020**, *139*, 100521.

186. Gali, K. K.; Soundararajan, N.; Katiyar, V.; Sivaprakasam, S.; *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *13*, 686.

187. Qian, Y.; Zhou, X.; Zhang, F.; Diekwisch, T. G. H.; Luan, X.; Yang, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 37381.

188. Nilebäck, L.; Chouhan, D.; Jansson, R.; Widhe, M.; Mandal, B. B.; Hedhammar, M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 31634.

189. Chooi, W. H.; Ong, W.; Murray, A.; Lin, J.; Nizetic, D.; Chew, S. Y.; *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 3019.

190. Zhao, L.; Duan, G.; Zhang, G.; Yang, H.; He, S.; Jiang, S.; *Nanomaterials* **2020**, *10*, 150.

191. Mushtaq, M.; Wasim, M.; Naeem, M.; Khan, M.; Yue, S.; Saba, H.; Hussain, T.; Siddiqui, M.; Farooq, A.; Wei, Q.; *Coatings* **2020**, *10*, 484.

192. Contreras-Martínez, J.; Mohsenpour, S.; Ameen, A. W.; Budd, P. M.; García-Payo, C.; Khayet, M.; Gorgojo, P.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 42635.

193. Liang, T.; Liang, W. H.; Cao, J. H.; Wu, D. Y.; *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 2578.

194. Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Rydzek, G.; Ji, Q.; Yonamine, Y.; Wu, K. C.-W.; Hill, J. P.; *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 36.

195. Wang, D.-P.; Jin, K.-Y.; Zhao, P.; Lin, Q.; Kang, K.; Hai, J.; *Int. J. Nanomedicine* **2021**, *Volume 16*, 3661.

196. Wu, K.; Zhang, X.; Yang, W.; Liu, X.; Jiao, Y.; Zhou, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *390*, 838.

197. Dai, F.; Yu, J.; Yuan, M.; Deng, Z.; Wang, Y.; Fan, Y.; Deng, H.; Cheng, Y.; *Mater. Des.* **2021**, *205*, 109717.

198. Zhou, Z.; Panatdasirisuk, W.; Mathis, T. S.; Anasori, B.; Lu, C.; Zhang, X.; Liao, Z.; Gogotsi, Y.; Yang, S.; *Nanoscale* **2018**, *10*, 6005.

199. Xiao, W.; Song, J.; Huang, L.; Yang, Z.; Qiao, Q.; *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 29212.

200. Atangana Etogo, C.; Huang, H.; Hong, H.; Liu, G.; Zhang, L.; *Energy Storage Mater.* **2020**, *24*, 167.

201. Schneider, R.; Facure, M. H. M.; Alvarenga, A. D.; Chagas, P. A. M.; Dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 4881.

202. Su, J.; Yang, G.; Cheng, C.; Huang, C.; Xu, H.; Ke, Q.; *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *507*, 386.

203. Liu, H. Y.; Hsieh, H. C.; Chen, J. Y.; Shih, C. C.; Lee, W. Y.; Chiang, Y. C.; Chen, W. C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1.

204. Ge, J.; Zong, D.; Jin, Q.; Yu, J.; Ding, B.; *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705051.

205. Ge, J.; Jin, Q.; Zong, D.; Yu, J.; Ding, B.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 16183.

206. Jiang, D. H.; Chiu, P. C.; Cho, C. J.; Veeramuthu, L.; Tung, S. H.; Satoh, T.; Chiang, W. H.; Cai, X.; Kuo, C. C.; *Nanomaterials* **2019**, *9*.

207. Chen, C.; Li, G.; Lu, Y.; Zhu, J.; Jiang, M.; Hu, Y.; Cao, L.; Zhang, X.; *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 1751.

208. Manikandan, M.; Manimuthu, P.; Venkateswaran, C.; *AIP Conf. Proc.* **2014**, *1576*, 194.

209. Dirican, M.; Yanilmaz, M.; Fu, K.; Yildiz, O.; Kizil, H.; Hu, Y.; Zhang, X.; *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A2197.

210. Yoo, H. S.; Kim, T. G.; Park, T. G.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2009**, *61*, 1033.

211. Ma, Z.; Kotaki, M.; Yong, T.; He, W.; Ramakrishna, S.; *Biomaterials* **2005**, *26*, 2527.

212. Hawker, M. J.; Pegalajar-Jurado, A.; Fisher, E. R.; *Plasma Process. Polym.* **2015**, *12*, 846.

213. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H.; *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24*, 1.

214. Wang, Z.; Sahadevan, R.; Crandall, C.; Menkhaus, T. J.; Fong, H.; *J. Memb. Sci.* **2020**, *611*, 118327.

215. Al-Husaini, I. S.; Yusoff, A. R. M.; Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Al-Abri, M. Z.; Al-Ghafri, B. N.; Wirzal, M. D. H.; *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *212*, 205.

216. Ma, Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S.; *J. Memb. Sci.* **2006**, *272*, 179.

217. Roche, R.; Yalcinkaya, F.; *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 97.

218. Zhao, G.; Gong, S.; Wang, H.; Ren, J.; Wang, N.; Yang, Y.; Gao, G.; Chen, S.; Li, L.; *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **2021**, *8*, 855.

219. Chen, W.; Wang, H.; Lan, W.; Li, D.; Zhang, A.; Liu, C.; *Ind. Crops Prod.* **2021**, *170*, 113700.

220. Harussani, M. M.; Sapuan, S. M.; Rashid, U.; Khalina, A.; Ilyas, R. A.; *Sci. Total Environ.* **2022**, *803*, 149911.

221. Chen, Y. M.; Yu, X. Y.; Li, Z.; Paik, U.; Lou, X. W. (David); *Sci. Adv.* **2016**, *2*, 1.

222. Jia, B.-B.; Wang, J.-N.; Wu, J.; Li, C.-J.; *Chem. Eng. J.* **2014**, *254*, 98.

223. Zhang, C. L.; Jiang, Z. H.; Lu, B. R.; Liu, J. T.; Cao, F. H.; Li, H.; Yu, Z. L.; Yu, S. H.; *Nano Energy* **2019**, *61*, 104.

224. Petrović, Ž.; Ristić, M.; Marciuš, M.; Ivanda, M.; Đurina, V.; Musić, S.; *Mater. Lett.* **2016**, *176*, 278.

225. Wang, J.; Huang, F.; Wang, X.; Wan, Y.; Xue, Y.; Cai, N.; Chen, W.; Yu, F.; *Process Biochem.* **2019**, *83*, 35.

226. Mosaad, K. E.; Shoueir, K. R.; Saied, A. H.; Dewidar, M. M.; *Ann. Biomed. Eng.* **2021**, *49*, 2006.

227. Avossa, J.; Herwig, G.; Toncelli, C.; Itel, F.; Rossi, R. M.; *Green Chem.* **2022**, *24*, 2347.

SOBRE OS AUTORES

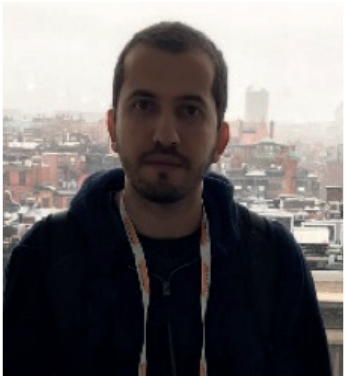
LUIZA AMIM MERCANTE: Possui graduação (2008) e doutorado (2013) em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez estágio de pesquisa (visiting scholar) durante o doutorado na Universidade de Massachussetts (UMASS – Amherst/USA). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona/Espanha). É professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) desde 2019. Desenvolve pesquisas na área de química de (nano)materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.
http://lattes.cnpq.br/4746829076971556

RODRIGO SCHNEIDER: Recebeu seu diploma de Bacharel em Química em 2016 pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNOESTE), o título de Mestre em Química em 2018 pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e o título de Doutor em Química pela UFSCar onde desenvolve seu projeto no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação, sob orientação do Dr. Daniel S. Correa. Durante o Doutorado ele realizou estágio no State University of New York, Buffalo/NY (EUA), sob orientação do Dr. Haiqing Lin. Atualmente é Pós-Doutor na Embrapa Instrumentação. Suas áreas de pesquisa de interesse incluem a síntese e caracterização de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e síntese e caracterização de nanofibras compósitas para aplicações ambientais.
http://lattes.cnpq.br/8667292843233423

MURILO HENRIQUE MOREIRA FACURE: Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) e mestre em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente é aluno de doutorado no mesmo programa de pós-graduação e desenvolve seu projeto no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA) da Embrapa Instrumentação sob a orientação do prof. Dr. Daniel S. Correa. Seus interesses de pesquisa são na síntese e caracterização de nanomateriais, com foco em materiais à base de grafeno, para aplicação em sensores e remediação ambiental.
http://lattes.cnpq.br/4173216607463824

RAFAELA DA SILVEIRA ANDRE: Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Connecticut (UConn – Storrs). Atualmente realiza pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. No período de 2019-2020 realizou pós-doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT – Cambridge). Tem experiência na área de química e ciências dos materiais, especialmente em síntese e processamento de nanopartículas e nanofibras poliméricas e cerâmicas para aplicação em sensores.
http://lattes.cnpq.br/4843978824084924

KELCILENE TEODORO DA SILVA: Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar (2007), mestrado em Físico-Química pelo programa de pós-graduação em química na UFSCar (2014) e doutorado em Química pelo mesmo programa (2019). Realizou estágio de pesquisa no exterior na Melbourne University (Austrália) (2017). Possui experiência em síntese, caracterização e aplicação de nanoestruturas como nanocristais de celulose e nanopartículas de ouro e prata, além de experiência com nanocompósitos poliméricos para aplicação como reforço mecânico, material biodegradável, sensores e liberação controlada (produção, processamento e caracterização).
http://lattes.cnpq.br/3203774759570089



DANILO MARTINS DOS SANTOS: Doutor em Físico-Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC, USP), mestre em Físico-Química e bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás (UEG). Tem experiência na síntese e caracterização de derivados de quitosana e celulose bem como no desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de biopolímeros para aplicações biomédicas e agro-ambientais. Atualmente é pós-doutorando no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – Embrapa Instrumentação e desenvolve projeto com foco na obtenção por eletrofiação e manufatura aditiva de plataformas para liberação controlada de fármacos.
http://lattes.cnpq.br/3932323253589858

FERNANDA LANZONI MIGLIORINI: Graduada em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2008). Fez Mestrado e Doutorado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores (2015). Tem experiência na área de física, química e desenvolvimento de novos materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: filmes finos, filmes semicondutores, diamante CVD, nanofibras poliméricas, desenvolvimento e caracterização de nanomateriais, sensores químicos, métodos eletroquímicos e armazenamento de energia.
http://lattes.cnpq.br/0855395981464500

DANIEL SOUZA CORRÊA: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (visiting scholar) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/0461451015026948

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

DOI: 10.22533/at.ed.5282313123

Marcos Akira d'Ávila
Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP

Nicolao Cerqueira Lima
Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP

3.1 INTRODUÇÃO

O processo de eletrofiação (do inglês, *electrospinning*) é reconhecido como um dos métodos mais versáteis para a obtenção de fibras de alta razão de aspecto com diâmetros na ordem de dezenas de nanômetros a alguns micrômetros. Este processo consiste em forçar um fluido polimérico, geralmente em solução, através de um capilar, no qual um campo elétrico da ordem de alguns kV/cm é aplicado na saída do capilar, gerando uma tensão eletrostática no polímero. As fibras são formadas quando as forças eletrostáticas superam as forças interfaciais em condições específicas, de tal maneira que ocorra um estiramento contínuo e não a quebra do fluido polimérico na forma de gotículas (maiores detalhes no Capítulo 1). Esta técnica foi desenvolvida inicialmente na década de 1930, mas somente explorada a partir da década de 1990 com a finalidade de produzir fibras poliméricas com diâmetros nas escalas micrométricas e nanométricas.[1]

Na eletrofiação, quando um fluido polimérico é submetido a um campo elétrico contínuo, o jato usualmente apresenta duas regiões distintas de escoamento: i) região de jato estável e ii) região de instabilidade.[2,3] A primeira região ocorre desde a ponta do capilar até uma determinada distância deste, e caracteriza-se pela formação de um jato estável, que estira o polímero devido às tensões exercidas na solução polimérica pelo campo elétrico.[4,5] A segunda região caracteriza-se pela ocorrência de uma instabilidade de escoamento caracterizada por um movimento caótico do fio, similar a um movimento de "chicote"; esta instabilidade é conhecida como instabilidade do tipo "*whipping*".[6–8]

O escoamento desenvolvido no processo de eletrofiação consiste no chamado escoamento eletrohidrodinâmico (EHD), que é essencialmente o mesmo tipo de escoamento encontrado em processos de *spray* eletrostático (*electrospraying*). Um modelo geral para os problemas EHD foi inicialmente formulado por G. I. Taylor,[9] e uma revisão da teoria EHD pode ser encontrada no artigo de Saville.[10] Por envolver o escoamento em superfície livre de um fluido não-Newtoniano e viscoelástico induzido pela ação de um campo elétrico, fatores como tensão superficial, condutividade elétrica e as propriedades reológicas, fazem com que esse tipo de escoamento desenvolvido durante o processo seja de grande complexidade.[2]

Os esforços para compreender o processo de eletrofiação, através das equações fundamentais de transporte, iniciaram-se com o trabalho de Spivak e Dzenis.[11] Mais tarde, Feng[5] propôs um modelo unidimensional baseado na teoria de corpo delgado (*slender body*) para descrever o escoamento EHD de fluidos viscosos para a região de jato estável. Hohman *et al.*,[6,12] através da análise de estabilidade linear, demonstraram que o modelo do corpo delgado é capaz de prever os fenômenos de instabilidade de escoamento observados no processo. Posteriormente, Carroll e Joo,[13,14] Feng[4] e Helgeson *et al.*[15] simularam o processo considerando a viscoelasticidade não-linear e efeitos elongacionais. Esses trabalhos demonstraram que o modelo de corpo delgado fornece boa concordância quantitativa para o diâmetro do jato para várias soluções poliméricas em diferentes condições de processo, apesar de ser um modelo essencialmente unidimensional.

Uma outra abordagem unidimensional desenvolvida para simular o processo de eletrofiação foi apresentada por Yarin, Koombhongse e Reneker.[8] Trata-se de uma abordagem Lagrangeana, na qual o jato eletrofiado é considerado como segmentos viscoelásticos modelados como um sistema mola-amortecedor. Apesar de ser um modelo simplificado, ele apresenta como vantagens o menor custo computacional e capacidade de avaliar, ao menos qualitativamente, os fenômenos de instabilidade do processo. Recentemente, um artigo de revisão foi publicado descrevendo com detalhe esse modelo e suas aplicações.[16]

Outras abordagens de simulação podem ser encontradas na literatura, como simulações de dinâmica molecular[17] e simulações utilizando pacotes comerciais como o COMSOL, visando fazer estudos da distribuição de campo elétrico através da avaliação da disposição e da geometria de eletrodos para a otimização do processo.[18] Entretanto, deve-se sempre considerar que o processo de eletrofiação é fundamentalmente um escoamento eletrohidrodinâmico e, por isso, espera-se que as simulações do modelo EHD geral forneçam os resultados mais fidedignos, bem como proporcionem um entendimento mais fundamental dos fenômenos físicos envolvidos no processo. Neste contexto, simulações do modelo EHD utilizando métodos de fluidodinâmica computacional (CFD) são promissoras, pois permitem o melhor entendimento do processo, além da versatilidade em realizar simulações com diferentes geometrias. Nessas simulações é importante considerar a

viscoelasticidade do fluido, o que aumenta a complexidade do modelo; porém, atualmente, alguns pacotes de CFD de código aberto permitem que fenômenos EHD sejam estudados a partir da implementação das equações governantes do processo na forma geral.

Assim, neste capítulo será apresentado o modelo EHD geral, que, a princípio, é capaz de descrever os fenômenos físicos envolvidos na eletrofiação, dadas as devidas condições e particularidades relacionadas ao fluido. Na seção 3.2 é apresentado o histórico do desenvolvimento da teoria eletrohidrodinâmica, descrevendo os sucessivos avanços na teoria até chegar ao modelo geral de Taylor e Melcher,[9] o qual é apresentado na seção 3.3. Na seção 3.4 é apresentado o modelo do corpo delgado (*slender body*), que, conforme mencionado acima, é um modelo unidimensional obtido a partir do modelo geral e utilizado para simulações de eletrofiação. Na seção 3.5 são apresentados resultados de simulação numérica da formação do jato no processo de eletrofiação a partir de simulações do modelo EHD geral. As simulações foram realizadas utilizando o software OpenFoam®, onde foram implementadas as equações do modelo EHD, considerando um fluido viscoelástico de Giesekus.[34] Esses resultados servem para ilustrar a capacidade do modelo EHD em fornecer soluções numéricas que permitem elucidar os fenômenos físicos envolvidos na eletrofiação, o que poderá ser de grande valor para futuros avanços dessa tecnologia e de suas aplicações. Finalmente, considerações finais sobre o que foi apresentado nesse capítulo estão na seção 3.6.

3.2 HISTÓRIA DA ELETROHIDRODINÂMICA

As primeiras patentes do processo de eletrofiação, datadas do início do século XX,[19] vieram pouco antes da pesquisa pioneira desenvolvida por Zeleny,[20,21] que estudou a instabilidade gerada por forças eletrostáticas em gotas localizadas na ponta de capilares metálicos. Suas observações foram o ponto de partida para elaboração de teorias e motivaram o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever os fenômenos físicos relacionados ao comportamento de fluidos sob o efeito de um campo elétrico. Apesar dos diversos estudos que sucederam os trabalhos de Zeleny ao longo da primeira metade do século XX, foi somente na década de 1960, com os consagrados trabalhos de Taylor,[10,22–24] que os conceitos fundamentais e os principais modelos generalizados se efetivaram. Nesta mesma época, o termo “eletrohidrodinâmica” passou a ser utilizado para se referir ao ramo da mecânica dos fluidos relacionado ao efeito de forças elétricas. De maneira recíproca, pode ser considerado um ramo da eletrodinâmica relacionado ao movimento de meios contínuos em um campo elétrico.[9]

De um modo geral, quando um fluido está sob a influência de um campo elétrico, os efeitos eletrohidrodinâmicos estarão associados à dois fenômenos principais: a migração de íons carregados e/ou elétrons livres pelo fluido, e a polarização de suas moléculas. Ambos os fenômenos se relacionam a duas propriedades físicas do meio, respectivamente:

- a condutividade elétrica (σ), que representa a capacidade de um fluido de conduzir corrente elétrica, ou seja, a facilidade da movimentação de suas cargas elétricas quando submetidas a um campo elétrico;
- a permissividade dielétrica (ε), que associa a capacidade de alinhamento (polarização elétrica) das moléculas de um meio sob a influência de um campo elétrico.

Assim, podemos determinar dois limites possíveis de definição para um fluido em relação às suas propriedades elétricas: fluidos perfeitamente condutores e fluidos perfeitamente dielétricos. Fluidos perfeitamente condutores caracterizam-se por sua alta condutividade elétrica de modo que a condução ôhmica seja a única responsável pelo transporte de cargas. Neste caso, sob o efeito de um campo elétrico, considera-se que as cargas migram instantaneamente para a superfície do fluido gerando uma superfície equipotencial (Fig. 3.1a). Por outro lado, fluidos perfeitamente dielétricos, às vezes denominados isolantes elétricos, são fluidos que não possuem íons ou elétrons livres. Ao considerar um meio dielétrico homogêneo, ou seja, quando o fluido possui uma permissividade dielétrica constante, os efeitos de polarização são equilibrados no seu interior e a força elétrica surge apenas na superfície onde os dipolos elétricos não estão balanceados (Fig. 3.1b).[10]

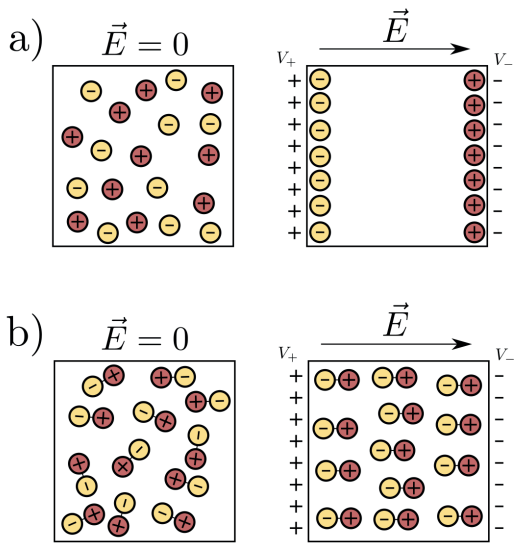


Figura 3.1. Efeito do campo elétrico na (a) distribuição de densidade de carga livre e (b) na polarização das moléculas.

Quando um campo elétrico atravessa uma superfície que separa dois fluidos imiscíveis, ele sofre um desvio devido à diferença entre as propriedades elétricas de ambos os meios. Na ausência de cargas elétricas livres, ou seja, se ambos os fluidos forem

considerados perfeitamente dielétricos, ou se uma fase for considerada perfeitamente condutora enquanto a outra for perfeitamente dielétrica, a descontinuidade no campo elétrico induz uma força na interface que sempre atuará perpendicularmente à superfície: apontando do fluido com maior constante dielétrica em direção ao fluido com menor; ou do fluido condutor em direção ao isolante.[9,24] Uma vez que essas forças elétricas são sempre normais à interface, elas podem ser balanceadas mecanicamente pelo ajuste da interface e pela tensão superficial, fazendo com que o sistema atinja um regime de estado estacionário.[10] Este tipo de fenômeno também é conhecido como eletrohidroestática (EHS).

Antes dos trabalhos de Taylor, praticamente todas as pesquisas em eletrohidrodinâmica consideravam os fluidos dentro destes dois limites. Porém, fluidos perfeitamente condutores são incomuns e fluidos perfeitamente dielétricos são pouco realistas, pois por menor que seja a condutividade elétrica de um fluido, sempre haverá uma densidade de carga não-nula que irá se acumular na interface até que um estado estável seja atingido.[24] Portanto, a melhor forma de aproximação para um fluido é considerar que ele tenha de certa forma uma condutividade finita.

Os primeiros estudos desenvolvidos por O´Konski e Harris,[25] seguidos pelos experimentos de Allan e Mason,[26] estenderam a teoria de EHS e mostraram que, quando considerados meios condutores (*leaky dielectrics*), a distribuição de densidade de carga gerada pela corrente elétrica dentro e fora da interface também induz uma tensão elétrica tangencial na superfície. Esta observação foi posteriormente confirmada por Taylor,[24] que desenvolveu uma teoria capaz de prever a deformação de gotas condutoras inseridas em um campo elétrico. Ele verificou que uma gota pode permanecer esférica dentro de um campo elétrico desde que ambos os fluidos internos e externos à gota estejam em movimento. Este equilíbrio é somente viável se as tensões elétricas tangenciais forem balanceadas por tensões viscosas (tensões hidrodinâmicas). Esta teoria eletrohidrodinâmica desenvolvida por Taylor,[24] foi posteriormente concretizada com a notável revisão sobre EHD de Melcher e Taylor,[9] que definiram o que passou a ser conhecido como *leaky dielectric model*[1]. Este modelo, apesar de muito utilizado para representar escoamentos EHD, desconsidera a existência de densidade de carga no interior do fluido. A seguir será apresentado o modelo eletrohidrodinâmico geral, onde, a partir deste, modelos simplificados são obtidos visando uma determinada aplicação que envolva efeitos eletrohidrodinâmicos, que especificamente no nosso caso, corresponde à eletrofiação. Posteriormente, Saville[10] revisou o modelo levando em conta efeitos eletrocinéticos e passou então a considerar o transporte de cargas e forças elétricas de corpo, anteriormente ignoradas por Melcher e Taylor.

1 Como não existe uma tradução direta para o nome do modelo *leaky dielectric*, deste ponto em diante passaremos a denominá-lo como “modelo de fluidos condutores”.

3.3 MODELO ELETROHIDRODINÂMICO GERAL

O modelo EHD geral tem como base a combinação das equações de conservação de massa e momento para fluidos incompressíveis com as equações de Maxwell sob certas condições. É um modelo que contempla escoamentos desde fluidos com altas e baixas condutividades até fluidos perfeitamente dielétricos. Para explicar sua formulação e os fenômenos intrínsecos a estes escoamentos, é importante definirmos inicialmente três tempos característicos: i) tempo elétrico característico $te = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$, relacionado ao tempo de relaxação das cargas elétricas, onde $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m é a permissividade do vácuo; ii) tempo característico para os fenômenos magnéticos $t_m = \mu_m\mu_0\sigma L^2$, que caracteriza o tempo de relaxação de correntes elétricas dinâmicas, onde μ_m é a permeabilidade magnética do fluido, $\mu 0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m é a permeabilidade magnética do vácuo, e L representa um comprimento característico; e iii) tempo característico hidrodinâmico $th = pL^2/\mu$, representando a relaxação viscosa, efeitos difusivos ou a movimentação de uma interface, onde p é a densidade do fluido e μ sua viscosidade dinâmica.

Em geral, em problemas EHD o tempo característico elétrico é diversas ordens de grandeza maior do que o tempo característico magnético.[26] Com a ausência de campos magnéticos, efeitos de indução magnética podem ser ignorados e a utilização das equações de eletrostática passa a ser uma boa aproximação. Assim, o campo elétrico pode ser considerado irrotacional $(\nabla \times \vec{E} = 0)$ e, em termos de potencial elétrico V, o vetor do campo elétrico pode ser escrito como:

$$\vec{E} = -\nabla V \tag{1}$$

A Lei de Gauss para um fluido dielétrico de permissividade pode ser escrita em termos do deslocamento elétrico, $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$,como:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot \left(\varepsilon\vec{E}\right) = q_{\mathrm{v}} \tag{2}$$

onde q_{v} representa a densidade de carga volumétrica. Esta, por sua vez, é advectada com o escoamento e conduzida de acordo com a condutividade do fluido usando a seguinte equação de conservação:

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\mathrm{D}q_{\mathrm{v}}}{\mathrm{D}t} = \nabla \cdot \left(\sigma\vec{E}\right) + \frac{\partial q_{\mathrm{v}}}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla q_{\mathrm{v}} = 0 \tag{3}$$

onde $\vec{J} = \sigma\vec{E}$ é a densidade de corrente devido à condutividade elétrica; $\mathrm{D}/\mathrm{D}t = \partial/\partial t + \vec{U} \cdot \nabla$ representa a derivada material de uma propriedade; e $\vec{U}$ é a velocidade do fluido. As forças elétricas $\vec{F}_e$ por unidade de volume são acopladas às equações de conservação do fluido como uma força de campo, e são calculadas tomando-se o divergente do tensor tensão de Maxwell, dado por:

$$\vec{\sigma}_M = \varepsilon\vec{E}\vec{E} - \frac{1}{2}\varepsilon\left[1 - \frac{\rho}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)\right]\vec{E}\cdot\vec{E}\delta_k \tag{4}$$

, onde *p* é a densidade do fluido e δ_k é o delta de Kronecker.

$$\vec{F}_e = \nabla\cdot\vec{\sigma}_M = q_v\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E}\cdot\vec{E}\nabla\varepsilon + \nabla\left(\frac{1}{2}\vec{E}\cdot\vec{E}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\rho\right) \tag{5}$$

O primeiro termo do lado direito da equação (5), representa a força elétrica exercida nas cargas livres. O segundo termo representa a força exercida pelo campo elétrico nos dipolos elétricos. O terceiro e último termo é conhecido como força de eletrostrição, e está associada às mudanças na constante dielétrica devido à variação do volume do material. Ela representa uma contribuição isotrópica do tensor tensão de Maxwell e, em geral, é ignorada em casos incompressíveis ou é acrescida como uma correção ao gradiente de pressão na equação de conservação de momento do fluido, que, para um fluido incompressível, será então dada por:

$$\rho\left(\frac{\partial(\vec{U})}{\partial t} + \vec{U}\cdot\nabla\vec{U}\right) = -\nabla p + \nabla\cdot\vec{\sigma}_v + \vec{F}_e + \vec{F}_\gamma + \vec{F}_c \tag{6}$$

ou de uma forma expandida:

$$\rho\left(\frac{\partial(\vec{U})}{\partial t} + \vec{U}\cdot\nabla\vec{U}\right) = -\nabla\left(p - \frac{1}{2}\vec{E}\cdot\vec{E}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\rho\right) - \frac{1}{2}\vec{E}\cdot\vec{E}\nabla\varepsilon + q_v\vec{E} + \nabla\cdot\vec{\sigma}_v + \vec{F}_\gamma + \vec{F}_c \tag{7}$$

, onde $\vec{F}_\gamma$ é a força devido à tensão superficial entre os dois meios e $\vec{F}_c$ é uma força de corpo genérica, podendo representar a contribuição da gravidade, por exemplo. $\vec{\sigma}_v$ é o tensor tensão viscoso, que pode ser dividido em duas partes de acordo com cada caso: uma contribuição Newtoniana, podendo representar um fluido Newtoniano qualquer, ou o solvente, no caso de soluções poliméricas, dada por $\vec{\sigma}_{v_S} = \mu\left(\nabla\vec{U} + \left[\nabla\vec{U}\right]^T\right)$, onde μ é a viscosidade dinâmica do fluido; e uma contribuição polimérica $\vec{\sigma}_{v_P}$, descrita por meio de equações constitutivas oriundas de modelos reológicos. As equações apresentadas anteriormente, juntamente com a equação da conservação de massa, que para um fluido incompressível é dada por $\nabla\cdot\vec{U} = 0$, formam o conjunto de equações que regem escoamentos eletrohidrodinâmicos. Para o fechamento do sistema, entretanto, é necessário definirmos as condições na interface fluido-fluido.

3.3.1. Condições na interface

O potencial elétrico *V* é contínuo através de uma interface fluido-fluido e, como consequência, as componentes tangenciais do campo elétrico também são. Assim, definindo o símbolo $[\![\cdot]\!]$ como a descontinuidade, variação ou salto de uma propriedade na interface, temos que:

$$\vec{t} \cdot \vec{E}_1 = \vec{t} \cdot \vec{E}_2 \rightarrow [\![\vec{E}_t]\!] = 0 \text{ ou } \vec{n} \times [\![\vec{E}]\!] = 0 \quad (8)$$

, onde $\vec{t}$ e $\vec{n}$ representam os vetores unitários tangenciais e normais à interface, respectivamente, e os índices e representam cada um dos dois fluidos. Além disso, devido ao acúmulo de carga na superfície proveniente das diferenças entre as propriedades elétricas dos fluidos, o salto da componente normal do campo elétrico $[\![\vec{E}_n]\!]$ pode ser calculado de acordo com a lei de Gauss:

$$[\![\varepsilon \vec{E}_n]\!] = q_s \quad (9)$$

, onde q_s denota a carga livre por unidade de área acumulada na interface. De maneira similar à Equação (3), a carga superficial q*s* também se conserva com o escoamento de acordo com a seguinte equação de conservação:

$$\frac{\partial q_s}{\partial t} + \vec{U}_s \cdot \nabla_s q_s + [\![\sigma \vec{E}_n]\!] = 0 \quad (10)$$

, onde ∇_s e $\vec{U}_s$ representam o operador gradiente e a velocidade do fluido na superfície. Finalmente, com base nas condições apresentadas nas Equações (8) e (9), e da Equação do tensor tensão de Maxwell (Equação (4) - assumindo que a componente isotrópica foi adicionada à pressão), podemos obter as expressões para as tensões elétricas tangenciais e normais que agem na interface, respectivamente:

$$\vec{t} \cdot [\![\vec{\sigma}_M]\!] \cdot \vec{n} = \left(\varepsilon_1 \vec{E}_{n_1} - \varepsilon_2 \vec{E}_{n_2}\right) = q_s \vec{E}_t \quad (11)$$

e

$$\vec{n} \cdot [\![\vec{\sigma}_M]\!] \cdot \vec{n} = \frac{1}{2}\left[\varepsilon_1 \vec{E}_{n_1}^2 - \varepsilon_2 \vec{E}_{n_2}^2 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\vec{E}_t^2\right] \quad (12)$$

A componente tangencial do tensor tensão de Maxwell (Equação (11)) será balanceada pela tensão viscosa, enquanto a componente normal (Equação (12)) será balanceada pelo gradiente de pressão e pela tensão superficial. Assim, as tensões na interface satisfazem as seguintes relações de equilíbrio:

$$\vec{t} \cdot [\![\vec{\sigma}_M]\!] \cdot \vec{n} + \vec{t} \cdot [\![\vec{\sigma}_v]\!] \cdot \vec{n} = 0 \quad (13)$$

e

$$\vec{n} \cdot [\![\vec{\sigma}_M]\!] \cdot \vec{n} + \vec{n} \cdot [\![\vec{\sigma}_v]\!] \cdot \vec{n} + [\![p]\!] + \gamma \kappa \vec{n} = 0 \quad (14)$$

, onde Υ é a tensão superficial e $\kappa = [(\boldsymbol{I} - \vec{n}\vec{n}) \cdot \nabla] \cdot \vec{n}$ é a curvatura da interface, com *I* sendo o tensor identidade.

3.3.2 Simplificações do modelo

Para compreender melhor o comportamento das cargas livres no interior do fluido, podemos utilizar a relação entre o tempo elétrico característico e a variação no tempo da densidade de carga na interface. Esta relação surge naturalmente combinando as Equações (2) e (3):

$$\frac{\mathrm{D}q_\mathrm{v}}{\mathrm{D}t} = -\frac{\sigma}{\varepsilon}q_\mathrm{v} \rightarrow q_\mathrm{v} = q_{\mathrm{v}_0}e^{-\frac{\sigma}{\varepsilon}t} \text{ ou } q_\mathrm{v} = q_{\mathrm{v}_0}e^{-\frac{t}{t_e}} \tag{15}$$

, onde o índice 0 representa a propriedade no tempo inicial. Analisando a Equação (15) nota-se que a densidade de carga livre na vizinhança de um elemento de fluido diminui, de uma densidade de carga inicial q_{v0}, com o aumento do tempo de relaxação elétrico. Assim, se o fluido possuir uma alta condutividade elétrica, o tempo de relaxação elétrico será muito menor que o tempo característico hidrodinâmico $t_e << t_h$. Ou seja, o deslocamento de carga para interface é instantâneo quando comparado com a escala de movimento do fluido. Por outro lado, fluidos com condutividades quase nulas, $t_e >> t_h$, se comportam como fluidos perfeitamente dielétricos, podendo-se desconsiderar efeitos de carga livre. A partir da Equação (15), podemos reavaliar as equações gerais de eletrohidrodinâmica para os casos particulares de fluidos com altas condutividades e fluidos perfeitamente dielétricos.

- Fluidos condutores - Modelo de fluidos condutores $t_e << t_h$

Esta aproximação, apresentada no trabalho de Saville,[10] é muito utilizada em simulações de eletrohidrodinâmica, pois aplica-se a fluidos com condutividades da ordem de 1 μS/m, geralmente considerados em problemas deste tipo. Em fluidos com altas condutividades elétricas, as correntes elétricas dinâmicas são pequenas e, portanto, considera-se que as cargas migram instantaneamente do interior para a interface do fluido, reduzindo a zero as cargas livres no interior do fluido. Nesse caso, a conservação de carga no interior atinge um estado estacionário muito mais rápido que o tempo de movimentação do meio. Assim, a equação de conservação de carga (Equação (3)) pode ser simplificada para um caso quase-estático, reduzindo-se para:

$$\nabla \cdot \left(\sigma \vec{E}\right) = 0 \tag{16}$$

Como a condutividade elétrica é constante em cada fluido, o potencial elétrico (e consequentemente o campo elétrico por meio da Equação (1)) pode ser calculado no interior do meio diretamente pela solução da equação de Laplace,

$$\nabla^2 V = 0 \tag{17}$$

, com um salto na interface de $\left[\!\left[\sigma \vec{E}_n\right]\!\right] = 0$ devido à diferença nas condutividades elétricas de cada fluido. O cálculo da densidade de carga volumétrica na interface pode ser feito por meio da Equação (2) e a força elétrica, para um fluido incompressível, se reduz para:

$$\vec{F}_e = q_v\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E}\cdot\vec{E}\nabla\varepsilon \tag{18}$$

- Fluidos perfeitamente dielétricos $t_e >> t_h$

Quando ambos os fluidos são considerados perfeitamente dielétricos, suas condutividades são pequenas o suficiente para satisfazer a condição $t_e >> t_h$. Nesse caso, o campo elétrico polariza as moléculas do fluido, que por sua vez modificam o campo elétrico novamente. Uma vez que não há densidade de cargas livres ($q_v = 0$) no interior do fluido, o cálculo desta interação pode ser feito reduzindo-se a Equação (2) para:

$$\nabla\cdot\left(\varepsilon\vec{E}\right) = 0 \tag{19}$$

Novamente, o potencial elétrico pode ser calculado pela solução da equação de Laplace (Equação (17)) no interior do fluido, mas deve satisfazer a condição $\left[\!\left[\varepsilon\vec{E}_n\right]\!\right] = 0$ na interface por causa das diferenças entre as constantes dielétricas dos fluidos. Além disso, devido à falta de cargas livres, a força elétrica para um fluido incompressível se reduz para:

$$\vec{F}_e = -\frac{1}{2}\vec{E}\cdot\vec{E}\nabla\varepsilon \tag{20}$$

Vemos pela Equação (20) que, no caso de fluidos perfeitamente dielétricos, a força elétrica depende do gradiente de , e por isso será sempre normal a interface, apontando do fluido com maior permissividade elétrica para o fluido com menor.

3.4 TEORIA DO CORPO DELGADO (*SLENDER BODY THEORY*)

O modelo apresentado na Seção 3.3.2 é um modelo geral e pode ser aplicado a qualquer problema que envolva efeitos de campos elétricos em fluidos. Apesar da sua generalidade, a solução das equações é complexa e envolve conhecimentos em métodos numéricos além de possuir um alto custo computacional dependendo do problema. Por estes motivos, diversos modelos simplificados para a solução específica do afinamento de um jato na saída de um capilar foram introduzidos ao longo das últimas décadas.[4–7,11,12,27,28] Nesta seção, apresentamos o modelo desenvolvido por Feng,[5] conhecido como *slender body theory*, que até hoje é tido como referência para a solução do jato e para o desenvolvimento de novos modelos. Sua teoria é uma extensão da teoria desenvolvida por Hohman,[6] porém incluindo efeitos não-Newtonianos e uma correção na inicialização da densidade de carga. Posteriormente, Feng[5] acrescentou em sua teoria a solução do jato para um fluido viscoelástico descrito pelo modelo de Giesekus.

O modelo da teoria do corpo delgado é baseado no modelo de fluidos condutores e, portanto, considera que há apenas densidade de carga na superfície do jato. Além disso, este modelo prevê apenas a primeira etapa do processo de eletrofiação, que consiste no afinamento do jato na saída do tubo capilar. Assim, o modelo é simplificado de modo que

todos os parâmetros dependam apenas da direção axial do jato (direção *z*). Para isso, o modelo parte de duas principais hipóteses: que o raio do jato *R* reduz gradativamente ao longo da direção axial *z*, ou seja $|dR(z)/dz| \ll 1$; e que a velocidade axial *v* é constante na seção transversal do jato.

As equações de conservação que governam o movimento do jato durante o processo de eletrofiação são a conservação da massa, a conservação da carga, a conservação de momento linear e a lei de Coulomb juntamente com a lei de Gauss. Sendo *Q* a vazão volumétrica, a conservação de massa é dada por:

$$\pi R^2 v = Q \tag{21}$$

A corrente elétrica total *I* induzida pelo campo elétrico no jato pode ser dividida em uma componente devido à condução de cargas I_{cond} e uma componente devido à convecção de cargas I_{conv}. Assim, a equação de conservação de carga será dada por:[5]

$$I = I_{cond} + I_{conv} = \pi R^2 \sigma E_z + 2\pi R v q_s \tag{22}$$

, onde E_z corresponde à componente *z* do campo elétrico. O balanço de momento pode ser deduzido com base nas forças atuando em uma pequena parcela do jato. A forma geral da equação de momento é dada por:

$$\frac{d}{dz}(\pi R^2 \rho v^2) = \pi R^2 \rho g + \frac{d}{dz}\left[\pi R^2 \left(-p + \sigma_{v_{zz}}\right)\right] + \frac{\gamma}{R} 2\pi R R' + 2\pi R\left(\sigma_{M_t} - \sigma_{M_n} R'\right) \tag{23}$$

onde σv_{zz} corresponde *à* tensão viscosa axial e o apóstrofo denota a derivada com relação à *z*. Assim, *R'* corresponde à taxa de decrescimento do jato. σ_{Mt} e σ_{Mn} são as tensões elétricas tangenciais e normais atuando na superfície do jato, respectivamente, dadas por:

$$\sigma_{M_t} = q_s \vec{E}_t \approx q_s E_z \tag{24}$$

$$\sigma_{M_n} = \left[\left[\frac{\varepsilon}{2}\left(\vec{E}_n^2 - \vec{E}_t^2\right)\right]\right] \approx \frac{{q_s}^2}{2\bar{\varepsilon}} - \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon}{2} {E_z}^2 \tag{25}$$

, onde ε e $\bar{\varepsilon}$ são as permissividades do fluido e do ar, respectivamente. A pressão nesse caso pode ser determinada fazendo o balanço das forças normais na superfície do jato:

$$-p + \sigma_{v_{rr}} = \sigma_{M_n} - \frac{\gamma}{R} \tag{26}$$

, onde σ_{vrr} corresponde à tensão viscosa radial. Combinando as Equações (24), (25) e (26) na Equação (23), obtemos a forma final da equação de momento na direção axial:[4]

$$\rho v v' = \rho g + \frac{T'}{R^2} + \frac{\gamma R'}{R^2} + \frac{q_s q_s'}{\bar{\varepsilon}} + (\varepsilon - \bar{\varepsilon}) E_z E_z' + \frac{2 q_s E_z}{R} \tag{27}$$

, onde $T = R^2\left(\sigma_{v_{zz}} - \sigma_{v_{rr}}\right)$ corresponde *à* força de tensão, e está relacionada à taxa de deformação por meio de uma determinada relação constitutiva. O potencial elétrico axial pode ser estimado por meio de uma aproximação assintótica após a combinação da lei de Gauss com a lei de Coulomb. O resultado do potencial elétrico na direção *z* é dado por[6]:

$$V(z) \approx V_\infty(z) + \ln\chi\left(\frac{1}{\bar{\varepsilon}} q_s R - \frac{\beta}{2}\frac{d(E_z R^2)}{dz}\right) \tag{28}$$

, onde $V_\infty(z)$ corresponde ao potencial elétrico externo (sem o efeito do jato), $X = L/R_0$ é a razão entre o comprimento do jato *L* e o raio inicial R_0, e $\beta = \varepsilon/\bar{\varepsilon} - 1$. Assim, o campo elétrico na direção axial é dado finalmente por:

$$E(z) \approx E_\infty(z) + \ln\chi\left(\frac{1}{\bar{\varepsilon}}\frac{d(q_s R)}{dz} - \frac{\beta}{2}\frac{d^2(E_z R^2)}{dz^2}\right) \tag{29}$$

, onde $E_\infty(z)$ é o campo elétrico externo, considerado espacialmente uniforme[4,5]. As Equações (21), (22), (27), (29) e mais a equação constitutiva do fluido viscoelástico formam o sistema de equações que determinam as variáveis $R(z)$, $v(z)$, $E(z)$, $q_s(z)$, $\sigma v_{zz}(z)$ e $\sigma v_{rr}(z)$ na direção axial do jato. É importante notar que, para solucionar o sistema, os valores de *Q* e *I* devem ser dados como valores de entrada nas equações. Para uma explicação detalhada sobre o desenvolvimento e derivação destas equações, além da visualização completa dos resultados obtidos por elas, sugere-se a leitura das referências [4–6,11,12,29].

3.5 RESULTADOS NUMÉRICOS DO MODELO GERAL DE ELETROHIDRODINÂMICA

Nesta seção serão apresentados os resultados das simulações numéricas do estiramento de um jato Newtoniano e viscoelástico utilizando o modelo EHD geral apresentado na Seção 3.3.2. As simulações foram realizadas em um software de CFD (*computational fluid dynamics*) gratuito e de código aberto chamado OpenFOAM.[30] Os cálculos são baseados no método dos volumes finitos e, portanto, os resultados são calculados dentro de uma malha definida pela discretização de uma determinada geometria. Para maiores detalhes do software, dos métodos numéricos e do código sugere-se a leitura das referências.[30,31]

Os resultados apresentados aqui serão restritos apenas à etapa inicial do processo de eletrofiação, que consiste na aceleração e no estiramento de um jato polimérico por meio de forças elétricas na saída de um capilar. Esta etapa, apesar de não ser a maior responsável pelo afinamento do jato, tem contribuição direta no diâmetro final da fibra. Além disso, é neste ponto que as condições para o segundo estágio do processo são estabelecidas.

A geometria utilizada nas simulações está representada na Figura 3.2. Para reduzir o custo computacional, foi utilizada uma geometria axissimétrica. Apesar da sua aparência plana, diferentemente da geometria bidimensional, simulações axissimétricas consideram o cálculo das variáveis na direção normal à face frontal e anterior. Em geral, a geometria é construída em formato de cunha com um pequeno ângulo interno (*e.g.* ≤ 5). Este tipo de abordagem é muito comum em simulações em que há um eixo central de simetria, por exemplo com cilindros e cones.[31,32]

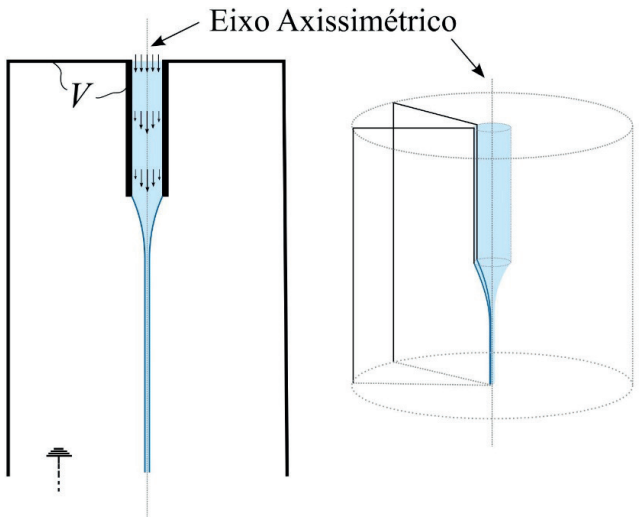


Figura 3.2. Esboço da geometria axissimétrica utilizada nas simulações.

No processo experimental de eletrofiação, em geral a fonte de alta voltagem é conectada apenas no capilar e no coletor. Porém, para simular o processo de atomização, alguns autores também incluem a voltagem na parede superior.[32,33] Assim, neste trabalho, a voltagem foi incluída nas paredes superiores e no capilar, de modo a gerar um campo elétrico externo uniforme que vai do topo ao chão ao longo da direção do jato. A fronteira inferior é considerada aterrada, *i.e.*, $V = 0$. Além disso, foi definida uma vazão constante para o jato na entrada do capilar e o problema foi construído de tal forma que permitisse que o fluido escoasse livremente pela fronteira inferior, como se estivesse aberta. A geometria foi discretizada em uma malha contendo um total de 24.200 volumes de controle. Os detalhes das condições de contorno das simulações e da malha podem ser encontrados na referência [34].

Nos restringimos a apresentar aqui apenas os principais resultados que ilustram a capacidade do modelo em descrever os fenômenos relacionados à etapa inicial do processo de atomização/eletrofiação.

3.5.1 Nota

Os resultados apresentados nesta seção são frutos da pesquisa desenvolvida por Lima,[34] que consistiu na implementação das equações gerais de EHD (apresentadas anteriormente) em um software de CFD gratuito e de código aberto. Foi utilizado como base um código de escoamento bifásico baseado no método VOF (*volume of fluid*),[35] que calcula as equações de conservação dentro de cada fluido com base em um parâmetro de localização e balanço chamado fração volumétrica. A implementação e o modelo foram validados utilizando o clássico problema da deformação de uma gota Newtoniana condutora imersa em um fluido condutor sob o efeito de um campo elétrico. Os resultados mostraram-se satisfatórios. O mesmo código foi posteriormente reutilizado em diversos outros problemas de escoamentos eletrohidrodinâmicos, entre eles a deformação de uma gota viscoelástica em um campo elétrico,[36,37] ajuste de lentes líquidas por meio de forças elétricas,[36,38,39] e análises de fenômenos de *electrowetting*.[40] Estes estudos mostram não só a gama de aplicações dos efeitos eletrohidrodinâmicos, mas também a versatilidade do modelo geral.

3.5.2 Simulações de um jato Newtoniano

Simulações com fluidos viscoelásticos acrescentam uma maior complexidade ao sistema de equações, uma vez que as equações constitutivas são não-lineares e muitas vezes dependem de diversos parâmetros difíceis de serem quantificados experimentalmente.[41] Por isso, para verificar a validade do modelo implementado, inicialmente foram feitos diversos testes com um jato Newtoniano. A literatura nesta linha é vasta tanto na área experimental[42–44] quanto teórica.[32,45–48] Iniciamos por comparar os resultados com o trabalho de Hohman *et al.*,[12] que desenvolveu uma teoria para eletrofiação capaz de prever as soluções estáveis para o estiramento do jato, transporte de carga e para o campo elétrico. Neste trabalho, os autores compararam as previsões de sua teoria com medições experimentais apenas para o glicerol, considerando as seguintes propriedades: $\varepsilon = 4.12 \times 10^{-10}$ F/m, $\sigma = 4.8 \times 10^{-6}$ S/m, $\nu = 1.49 \times 10^{-3}$ m^2 /s, $\Upsilon = 0.0634$ N/m e $\rho = 1260$ kg/m^3. O estiramento do jato foi avaliado aplicando-se um potencial elétrico de 30 kV e uma vazão de em um tubo capilar de raio $R_0 = 0.08$cm com uma distância de 6 cm entre as placas. A Figura 3.3 mostra a comparação dos resultados do modelo eletrohidrodinâmico geral com os resultados teóricos e experimentais obtidos por Hohman e colaboradores.[12] As três curvas praticamente colapsam, mostrando que o modelo geral é capaz de prever corretamente a curvatura inicial do jato.

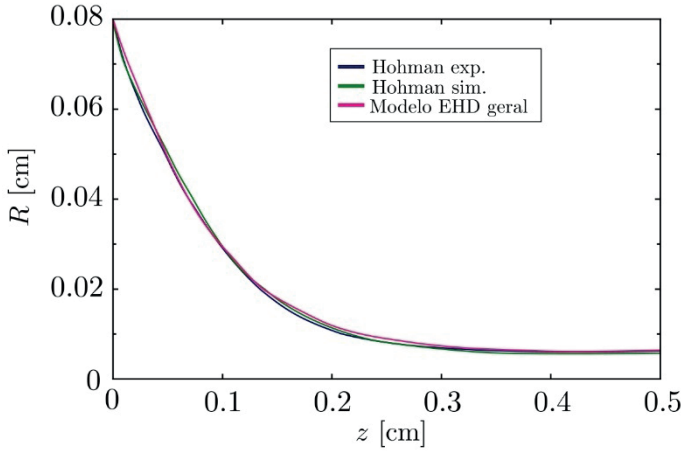


Figura 3.3. Comparação do resultado do afinamento de um jato Newtoniano previsto pelo modelo eletrohidrodinâmico geral com os resultados teóricos e experimentais obtidos por Hohman *et al.*[12]

Diferentemente das soluções unidimensionais apresentadas por Hohman *et al.*[12] e Feng,[4,5] a simulação numérica tridimensional também nos permite a visualização do campo de escoamento no interior do jato. Tendo como base o trabalho de Lastow e Balachandran,[32] verificamos o efeito de recirculação no interior de um jato de heptano ao se aplicar um potencial elétrico de 20 kV e uma vazão de ≈ 1mL/min em um tubo capilar de raio R_0 = 0.35mm. Utilizamos as seguintes propriedades para o heptano: $\varepsilon = 1.6815 \times 10^{-11}$ F/m, $\sigma = 7.7 \times 10^{-7}$ S/m, $v = 5.858 \times 10^{-7}$ m²/s, $\Upsilon = 0.021$ N/m e $p = 684$kg/m³. Assim como observado por Lastow e Balachandran,[32] a Figura 3.4 apresenta a circulação do fluido no interior do cone. Este fenômeno foi primeiro observado por Hayati *et al.*[49] e discutido em outros trabalhos,[48,50,51] e é similar às recirculações observadas em gotas condutoras, ocorrendo principalmente por influência das tensões elétricas cisalhantes na superfície do cone. Nas imagens, as cores vermelho e azul caracterizam a distribuição de fração volumétrica no domínio e diferem as duas fases, sendo a transição de cores a região de interface.

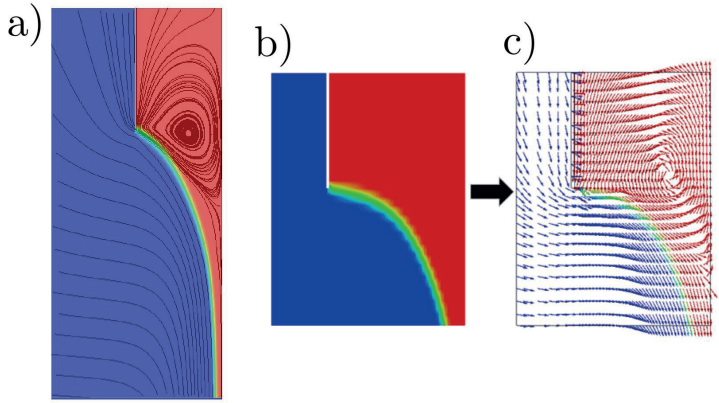


Figura 3.4. Recirculação produzida em um jato de heptano. Mesmo fenômeno observado por Lastow *et al.*[32] (a) linhas de corrente sobrepostas à distribuição de fração volumétrica; (b) Fração volumétrica na saída do capilar (azul – ar; vermelho – fluido); (c) Vetores de velocidade com cores representando a distribuição de fração volumétrica.

Mantendo as configurações de simulação da Figura 3.4, exploramos o efeito do campo elétrico no afinamento do jato Newtoniano. A Figura 3.5 mostra os formatos estáveis do cone na saída do tubo capilar para diferentes voltagens. Como esperado, um aumento na intensidade do campo elétrico aumenta a intensidade das forças elétricas atuando na superfície do cone, intensificando o estiramento do jato. Dois efeitos são importantes de serem observados: o primeiro é a formação antecipada do jato devido ao recuo do ápice do cone em direção à saída do tubo; e o segundo é a redução do diâmetro do jato com o aumento do potencial elétrico. Ambos os resultados estão de acordo com resultados observados na literatura.[5,33]

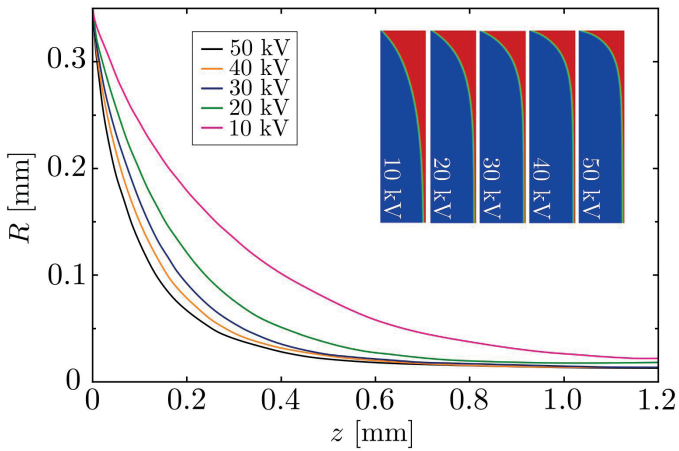


Figura 3.5. Efeito da intensidade do campo elétrico no estiramento de um jato de heptano. No detalhe da figura está apresentada a distribuição de fração volumétrica (azul-ar, e vermelho – fluido), representado a curvatura do jato em cada caso.

3.5.3 Simulações de um jato viscoelástico

Uma vez verificada a consistência dos resultados obtidos pelo modelo eletrohidrodinâmico geral para casos com fluidos Newtonianos, passamos para casos mais complexos utilizando fluidos viscoelásticos. O acréscimo de equações constitutivas em softwares de CFD não é uma tarefa simples. Porém, a implementação e validação de diversos modelos constitutivos não-newtonianos no OpenFOAM já haviam sido feitas previamente nos trabalhos de Favero[52–54]. Portanto, as equações de EHD foram incorporadas neste mesmo código, possibilitando a simulação de escoamentos eletrohidrodinâmicos com fluidos viscoelásticos. Assim como com fluidos Newtonianos, o afinamento de um jato viscoelástico por meio de forças elétricas também foi alvo de estudos por diversos autores.[4,16,55] Dando continuidade no trabalho de Hohman *et al.*,[6,12] Feng[4] estendeu o modelo de fluidos Newtonianos para incluir o efeito de um fluido de Giesekus no estiramento do jato. Ele comparou seus resultados de simulação com os obtidos em laboratório por Doshi e Reneker[55] para uma solução de poli(óxido de etileno) (PEO). Com base nestes resultados, nesta etapa, apresentamos a comparação do modelo eletrohidrodinâmico geral utilizando fluidos viscoelásticos com os resultados numéricos obtidos por Feng[4] e com os dados experimentais de Doshi e Reneker.[55] Assim como Feng,[4] utilizamos o modelo de Giesekus[56] para descrever o comportamento não-Newtoniano do fluido. A escolha deste modelo é justificada por ele fornecer melhores resultados para escoamentos elongacionais.[4,57] O modelo constitutivo de Giesekus entra como uma contribuição polimérica $\vec{\sigma}_{vP}$ no tensor tensão na equação de momento (Equação(7)), e é dado por:

$$\vec{\sigma}_{vP} + \lambda\overset{\sim}{\vec{\sigma}_{vP}} + \alpha\frac{\lambda}{\eta_0}\left(\vec{\sigma}_{vP}\cdot\vec{\sigma}_{vP}\right) = 2\eta_0\left(\nabla\vec{U} + \left[\nabla\vec{U}\right]^T\right) \tag{30}$$

, onde $\overset{\sim}{\vec{\sigma}_{vP}}$ representa a derivada convectiva superior no tempo do tensor das tensões dado por:

$$\overset{\sim}{\vec{\sigma}_{vP}} = \frac{D\vec{\sigma}_{vP}}{Dt} - \left[\nabla\vec{U}^T\cdot\vec{\sigma}_{vP}\right] - \left[\vec{\sigma}_{vP}\cdot\nabla\vec{U}\right] \tag{31}$$

, sendo $D\vec{\sigma}_{vP}/Dt$ a derivada material. O modelo contém três parâmetros principais, sendo eles: o tempo de relaxação λ, a viscosidade polimérica η_0 à taxa de deformação nula, e um fator adimensional de mobilidade α, que está associado ao movimento Browniano anisotrópico e/ou arrasto hidrodinâmico das moléculas do polímero.[58]

A Figura 3.6 apresenta a forma final de um jato de uma solução de 4% de PEO obtida pela simulação realizada com o modelo eletrohidrodinâmico geral, pelo modelo numérico de Feng[4] e pelo trabalho experimental de Doshi e Reneker.[55] Os parâmetros utilizados foram: p = 1200 kg/m^3, uma vazão de 20 µl/min, uma permissividade de ε = 4,12 x 10^{-10} F/m, uma condutividade de σ = 4.9 x 10^{-3} S/m e Υ = 0.0766 N/m para a tensão superficial. Neste caso, foi considerada a existência de um solvente. Portanto, incluímos uma contribuição

Newtoniana na Equação (7) com base em uma viscosidade dinâmica de μ = 0.001 Pa · s para o solvente. A viscosidade do polímero à taxa de deformação nula foi dada por η_0 = 1.25 Pa · s, e foram utilizados um fator de mobilidade α = 0.01 e um tempo de relaxação λ = 1s. O valor do campo elétrico externo considerado no problema foi de E_∞ = 40kV/m. Uma vez que a distância entre as placas que geram a diferença de potencial não foi dada, consideramos, no presente trabalho, uma distância de , o que implica um valor de diferença de potencial elétrico igual a ΔV = 24kV.

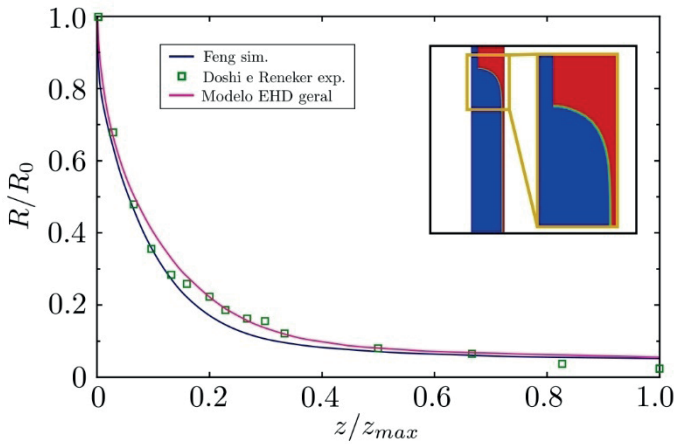


Figura 3.6. Afinamento do jato de uma solução de 4% de PEO; comparação do resultado do modelo eletrohidrodinâmico geral com o resultado numérico de Feng[4] e com os dados experimentais obtidos por Doshi e Reneker.[55] No detalhe da figura é mostrada a distribuição de fração volumétrica (azul - ar, e vermelho - fluido) na saída do capilar, representando sua curvatura.

Apesar do desvio na curvatura do cone apresentado entre este trabalho e o trabalho do Feng,[4] os resultados obtidos pelo modelo eletrohidrodinâmico geral estão mais próximos dos dados experimentais de Doshi e Reneker.[55] Esta pequena discrepância pode estar associada a desvios numéricos ou a diferenças entre parâmetros de modelo.

Finalmente, apresentamos os resultados numéricos do campo elétrico no domínio, força elétrica e distribuição de densidade de carga na interface. Na Figura 3.7, utilizamos um potencial elétrico de e as seguintes propriedades de solução polimérica: η_0 = 1.2 Pa ·s; μ = 0.002 Pa ·s; λ = 0.03 s e α = 0.05. As outras propriedades físicas foram mantidas iguais as da simulação anterior.

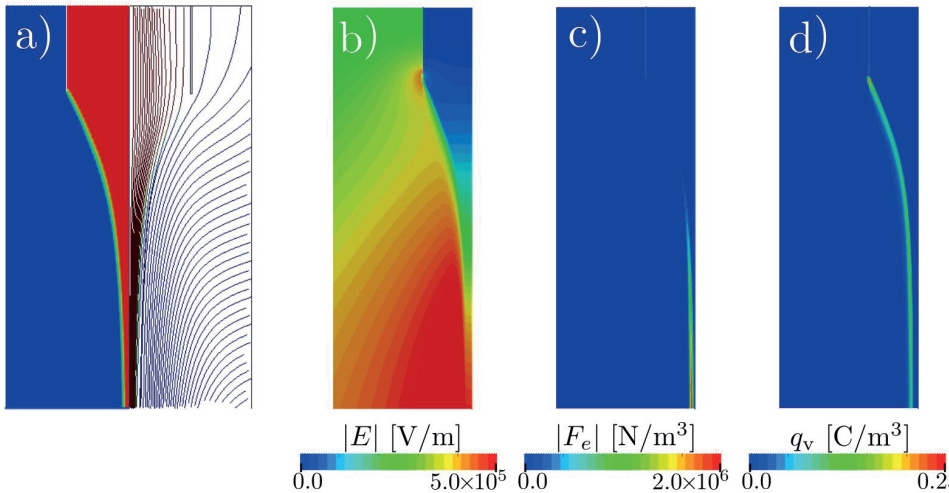


Figura 3.7. Formato final do jato polimérico considerando 10*kV* : (a) Distribuição de fração volumétrica (azul - ar, e vermelho - fluido) na saída do capilar e linhas de corrente; (b) Distribuição do campo elétrico; (c) Distribuição da força elétrica no jato; (d) Distribuição de densidade de carga no jato.

Diferentemente do resultado Newtoniano apresentado anteriormente, neste caso não houve a formação de uma recirculação no interior do cone. A explicação deste fato está na diferença entre as condutividades elétricas de ambos os fluidos. Nos casos Newtonianos foram utilizadas condutividades da ordem de ~10^{-6} S/m, enquanto que aqui a condutividade é da ordem de ~10^{-3} S/m. Assim como apontado por Shtern *et al.*[50], a superfície de fluidos com alta condutividade é praticamente equipotencial, e, portanto, a componente tangencial do campo elétrico, e consequentemente a tensão elétrica tangencial, é praticamente nula. Observamos também na Figura 3.7 uma distribuição de densidade de carga localizada ao longo de toda interface do jato, mas com uma intensidade maior na superfície do cone. De fato, à medida que o jato se torna mais fino a jusante, o aumento da velocidade do jato reduz a densidade de carga superficial e, portanto, a intensidade do campo elétrico. Como consequência, a força elétrica exercida no jato também reduz. Na Figura 3.8 apresentamos uma imagem mais afastada do cone que mostra a variação do campo elétrico e da densidade de carga a jusante do jato. De acordo com Feng,[4] a alta condutividade e as fortes correntes elétricas geram altos níveis de carga superficial na base do cone, intensificando o estiramento do jato. Como observado por ele, na saída do capilar, o campo elétrico dispara até um pico e depois tende a relaxar à jusante devido à redução da densidade de carga superficial.

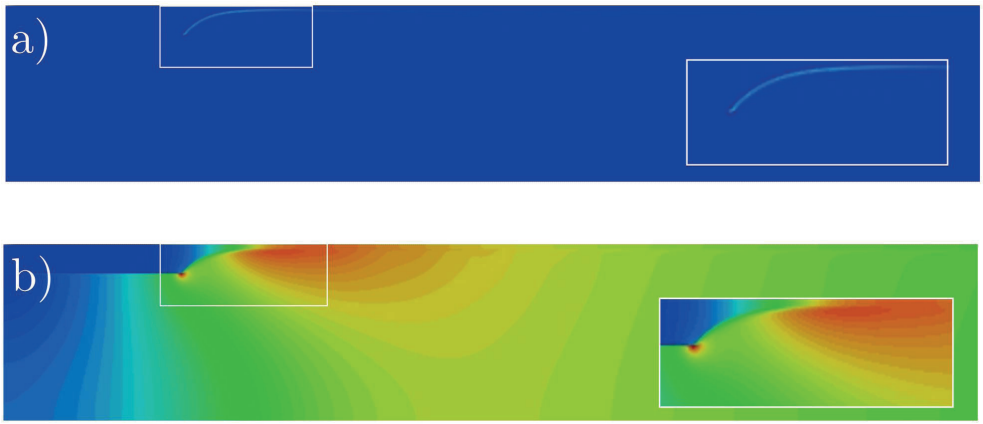


Figura 3.8. Distribuição de (a) densidade de carga e (b) campo elétrico em locais afastados do cone para o mesmo caso da Figura 3.7. Os detalhes mostram as imagens próximas à saída do capilar.

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, a modelagem matemática do processo de eletrofiação foi apresentada a partir do modelo EHD geral. Por se tratar de um modelo geral, deduzido a partir das equações de Maxwell e acoplado às equações de conservação da massa e do momento, este pode ser considerado como ponto de partida para qualquer estudo sobre fenômenos eletrohidrodinâmicos, dentre os quais se insere a eletrofiação.

No passado, simulações baseadas em simplificações foram propostas para estudar alguns dos fenômenos observados na eletrofiação, como o modelo unidimensional do corpo delgado. Entretanto, soluções baseadas no modelo geral, apesar do maior custo computacional, proporcionam maior versatilidade e robustez para o estudo dos efeitos eletrohidrodinâmicos na eletrofiação. Os resultados de simulações apresentados aqui mostraram que a implementação do modelo EHD geral conjuntamente com o modelo viscoelástico não-linear de Giesekus permite estudar os fenômenos eletrohidrodinâmicos característicos à eletrofiação. Como essa abordagem foi implementada dentro de um pacote computacional de CFD, há a possibilidade de realizar novos estudos com esse tipo de modelagem considerando, por exemplo, outras configurações de saída do fluido e de eletrodos, bem como instabilidades e quebra do jato em gotículas. Além disso, resultados obtidos por simulações a partir dos modelos fundamentais são extremamente úteis não só para prever o comportamento do material durante a eletrofiação, mas também para estudar com maior profundidade os fenômenos e efeitos que são observados experimentalmente.

REFERÊNCIAS

1. Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W. E.; Lim, T. C.; Ma, Z. *An introduction to electrospinning and nanofibers*; 2005.

2. Reneker, D. H.; Yarin, A. L. ;*Polymer* **2008**, *49*.

3. Rutledge, G. C.; Fridrikh, S. v. ;*Advanced Drug Delivery Reviews* **2007**, *59*.

4. Feng, J. J. ;*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2003**, *116*.

5. Feng, J. J. ;*Physics of Fluids* **2002**, *14*.

6. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M. P. ;*Physics of Fluids* **2001**, *13*.

7. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S. ;*Journal of Applied Physics* **2000**, *87*.

8. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. ;*Journal of Applied Physics* **2001**, *89*.

9. Melcher, J. R.; Taylor, G. I. ;*Annual Review of Fluid Mechanics* **1969**, *1*.

10. Saville, D. A. ;*Annual Review of Fluid Mechanics* **1997**, *29*.

11. Spivak, A. F.; Dzenis, Y. A. ;*Applied Physics Letters* **1998**, *73*.

12. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M. P. ;*Physics of Fluids* **2001**, *13*.

13. Carroll, C. P.; Joo, Y. L. ;*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2008**, *153*.

14. Carroll, C. P.; Joo, Y. L. ;*Physics of Fluids* **2006**, *18*.

15. Helgeson, M. E.; Grammatikos, K. N.; Deitzel, J. M.; Wagner, N. J. ;*Polymer* **2008**, *49*.

16. Lauricella, M.; Succi, S.; Zussman, E.; Pisignano, D.; Yarin, A. L. ;*Reviews of Modern Physics* **2020**, *92*.

17. Jirsák, J.; Moučka, F.; Nezbeda, I. ;*Industrial and Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 8257.

18. Gupta, A.; Ayithapu, P.; Singhal, R. ;*Chemical Engineering Science* **2021**, *235*.

19. Tucker, N.; Hofman, K.; Stanger, J.; Staiger, M.; Hamid, N. A.; Torres, P. L. ;*International Symposium on New Frontiers in Fiber Materials Science, Conference Proceedings* **2011**.

20. Zeleny, J. ;*Physical Review* **1917**, *10*, 1.

21. Zeleny, J. ;*Physical Review* **1914**, *III*, 69.

22. Taylor, G. I.; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1962**, *267*.

23. Taylor, G. I.; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1964**, *280*.

24. Taylor, G. I; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1966**, *291*.

25. O'Konski, C. T.; Harris, F. E. ;*The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61*.

26. Allan, R. S.; Mason, S. G. ;*Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1962**, *267*.

27. RAMOS, J. I. ;*International Journal for Numerical Methods in Fluids* **1996**, *23*.

28. Dasri, T. *Mathematical Models of Bead-Spring Jets during Electrospinning for Fabrication of Nanofibers*; 2012; Vol. 9.

29. Ganan-Calvo, A. M. ;*Journal of Fluid Mechanics* **1997**, *335*.

30. Weller, H. G.; Tabor, G.; Jasak, H.; Fureby, C. ;*Computers in Physics* **1998**, *12*, 620.

31. OpenFOAM OpenCFD Ltd https://www.openfoam.com/.

32. Lastow, O.; Balachandran, W. ;*Journal of Electrostatics* **2006**, *64*, 850.

33. Yan, F.; Farouk, B.; Ko, F. ;*Journal of Aerosol Science* **2003**, *34*, 99.

34. Lima, N. Simulação de escoamentos eletrohidrodinâmicos de fluidos newtonianos e viscoelásticos, 2013.

35. Hirt, C. W.; Nichols, B. D. ;*Journal of Computational Physics* **1981**, *39*, 201.

36. Lima, N. C. Numerical Studies in Electrohydrodynamics, 2017.

37. Lima, N. C.; D'Ávila, M. A. ;*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2014**, *213*, 1.

38. Lima, N. C.; Cavalli, A.; Mishra, K.; Mugele, F. ;*Optics Express* **2016**, *24*, 4210.

39. Lima, N. C.; Mishra, K.; Mugele, F. ;*Optics Express* **2017**, *25*, 6700.

40. Roghair, I.; Musterd, M.; van den Ende, D.; Kleijn, C.; Kreutzer, M.; Mugele, F. ;*Microfluidics and Nanofluidics* **2015**, *19*, 465.

41. Thompson, C. J.; Chase, G. G.; Yarin, A. L.; Reneker, D. H. ;*Polymer* **2007**, *48*, 6913.

42. Cloupeau, M.; Prunet-Foch, B. ;*Journal of Aerosol Science* **1994**, *25*, 1021.

43. Hartman, R. P. A.; Brunner, D. J.; Camelot, D. M. A.; Marijnissen, J. C. M.; Scarlett, B. ;*Journal of Aerosol Science* **2000**, *31*.

44. Jaworek, A.; Krupa, A. ;*Journal of Aerosol Science* **1999**, *30*.

45. Najjaran, A.; Ebrahimi, R.; Rahmanpoor, M.; Najjaran, A. In *Applied Mechanics and Materials*; 2013; Vol. 327, pp. 180–185.

46. Collins, R. T.; Jones, J. J.; Harris, M. T.; Basaran, O. A. ;*Nature Physics* **2008**, *4*, 149.

47. Collins, R. T.; Harris, M. T.; Basaran, O. A. ;*Journal of Fluid Mechanics* **2007**, *588*, 75.

48. Lim, L. K.; Hua, J.; Wang, C. H.; Smith, K. A. ;*AIChE Journal* **2011**, *57*, 57.

49. Hayati, I.; Bailey, A. I.; Tadros, T. F. ;*Nature* **1986**, *319*, 41.

50. Shtern, V.; Barrero, A. ;*Journal of Aerosol Science* **1994**, *25*, 1049.

51. De La Mora, F. J. ;*Journal of Fluid Mechanics* **1992**, *243*, 561.

52. Favero, J. L.; Secchi, A. R.; Cardozo, N. S. M.; Jasak, H. ;*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2010**, *165*, 1625.

53. Favero, J. L.; Secchi, A. R.; Cardozo, N. S. M.; Jasak, H. ;*Computers and Chemical Engineering* **2010**, *34*, 1984.

54. Favero, J. L. Simulação de escoamentos viscoelásticos: desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando o software OpenFOAM e equações constitutivas diferenciais, 2009.

55. Doshi, J.; Reneker, D. H. ;*Journal of Electrostatics* **1995**, *35*.

56. Giesekus, H. ;*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1982**, *11*.

57. Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids, v. 1 - Fluid Mechanics*; 2nd ed.; 1987.

58. Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O. **1987**.

SOBRE OS AUTORES

NICOLAO CERQUEIRA LIMA: Formou-se em Matemática pela Universidade Estadual de Campinas - Unicamp em 2008. Em 2010 ingressou como mestrando em Engenharia Mecânica na área de mecânica dos fluidos computacional onde desenvolveu pesquisas pioneiras no Brasil em simulações de escoamentos eletrohidrodinâmicos. Seguiu a mesma linha de pesquisa no doutorado em 2012, onde, durante este periodo, teve a oportunidade de trabalhar durante um ano na universidade de Twente – NL com um dos grupos mais renomados na área de electrowetting do mundo. Após a conclusão do doutorado, trabalhou como pesquisador por um ano no laboratório nacional de nanotecnologia (LNNano) com escoamentos turbulentos em microcanais. Em seguida, ingressou no pós-doutorado pela Faculdade de Engenharia Química - Unicamp para o desenvolvimento de pesquisas na área de escoamentos multifásicos para a Petrobras. Atualmente, é pós-doutor pela Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp, contemplado com uma bolsa Fapesp, na área de simulação de escoamentos em meios granulares CFD-DEM.
http://lattes.cnpq.br/9044632718064547

MARCOS AKIRA D'ÁVILA: Possui graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1994), mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina (1997) e é Ph.D. em Engenharia Química pela University Of California at Davis (2003). Atuou como pesquisador na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp entre 2003 e 2009 e ingressou como docente na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp em 2009, onde atualmente é Professor Associado. Suas linhas de pesquisa concentram-se nas áreas de reologia, processamento de polímeros e modelagem e simulação de processos. Nos últimos anos vem desenvolvendo pesquisas na área de biomateriais, com ênfase em processos como eletrofiação e manufatura aditiva de hidrogéis. É bolsista produtividade em pesquisa nível 1B, tendo coordenado diversos projetos de pesquisa financiados nesta área, além de estabelecer parcerias com grupos de pesquisa no Brasil e no exterior. Possui mais de 60 artigos publicados em periódicos internacionais, com índice de citação H17 na base Scopus.
http://lattes.cnpq.br/9149815042717233

CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS

DOI: 10.22533/at.ed.5282313124

Rafaela Cristina Sanfelice
Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas – MG

Adriana Pavinatto
Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo – SP

Idelma Aparecida Alves Terra
Idelma Terra Educação e Desenvolvimento Pessoal ênfase em comunicação, São Carlos – SP

4.1 INTRODUÇÃO

A escolha de um material para uma determinada aplicação tecnológica é pautada nos resultados obtidos a partir das diferentes técnicas de caracterização empregadas durante o estudo do mesmo. No caso de caracterização de fibras eletrofiadas, é importante deixar claro a dificuldade em se caracterizar uma nanofibra de forma isolada, e quanto menor for o seu diâmetro, maior será a dificuldade de separação e caracterização de uma única fibra. Por isso, quando falamos de caracterização de nanofibras, na grande maioria das vezes estamos nos referindo sobre a caracterização da manta formada por um conjunto de fibras, e não da fibra individualmente.[1] Desta forma, a intenção deste capítulo é trazer uma visão ampla das possíveis técnicas que podem ser empregadas na caracterização de fibras eletrofiadas, possibilitando assim a melhor compreensão do comportamento frente à diferentes solicitações, e também de possíveis ajustes no processo de obtenção das mesmas. Neste capítulo serão abordadas as principais técnicas utilizadas para caracterização de fibras eletrofiadas, divididas em técnicas de caracterização morfológica, estrutural, mecânica, térmica e de superfície.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A morfologia das fibras pode ser avaliada através de métodos de análise por imagem. Esses métodos são amplamente utilizados e representam uma parte

essencial da caracterização morfológica de materiais na micro- e nanoescala. Os métodos de análise por imagem utilizados para a caracterização de fibras envolvem a microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM, do inglês *scanning electron microscopy*), microscopia eletrônica de transmissão (MET ou TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) e microscopia de força atômica (MFA ou AFM, do inglês *atomic force microscopy*). Todos esses métodos são capazes de fornecer imagens com elevada resolução, dependendo da magnitude de ampliação característica de cada técnica, e essas imagens fornecem informações relevantes quanto à morfologia, distribuição de tamanho e presença ou não de defeitos nas fibras, como por exemplo, defeitos na forma de contas (do inglês, *beads*).

Além das análises por imagem, é essencial a determinação da porosidade das mantas de fibras formadas. A porosidade do material pode ser interpretada como a presença de regiões vazias ao longo da estrutura da fibra, ou seja, a ausência de material na estrutura das fibras. Esses poros podem estar presentes tanto no interior das fibras quanto nas suas superfícies.[2] As técnicas para determinação de porosidade serão discutidas na seção 4.6 deste capítulo.

4.2.1 Microscopia óptica

A análise por microscopia óptica se baseia na utilização de uma fonte de luz na região do espectro visível e um conjunto de lentes para gerar imagens ampliada do objeto em análise. Esta técnica apresenta como vantagens a simplicidade de instrumentação e preparação da amostra. Em comparação com os microscópios eletrônicos, os microscópios óticos também apresentam a vantagem de serem de menor custo e de simples operação. A principal desvantagem dessa técnica é o baixo limite de resolução das imagens obtidas, o que praticamente impede a caracterização de nanoestruturas e nanofibras em detalhes. Assim, o microscópio óptico é usado para exames preliminares das mantas de nanofibras durante o processo de fabricação, pois pode ser utilizado na própria bancada do laboratório.[3]

Além das imagens por microscopia óptica convencional, também é possível fazer imagens utilizando o modo de fluorescência do microscópio ótico. Nesse modo, a imagem é captada graças à propriedade de certos compostos químicos de emitirem luz após serem excitados por luz com um comprimento de onda adequado (na faixa do ultravioleta e visível da radiação eletromagnética). Para a obtenção da imagem, a radiação em um comprimento de onda específico passará através de um condensador que focaliza a luz em um feixe muito estreito, que atingirá a amostra, que por sua vez emitirá luz. Um microscópio de fluorescência possibilita a obtenção de imagens através do uso de irradiação e filtração da luz, em vez da reflexão ou transmissão da amostra, obtida pelo microscópio ótico tradicional.

A Figura 4.1 mostra imagens de fibras eletrofiadas coaxiais de policaprolactona (PCL) e polietileno glicol (PEG), contendo o corante fluorescente laranja de acridina, obtidas

por um microscópio ótico convencional (Fig. 4.1a), e por microscopia de fluorescência (Fig. 4.1b), mostrando o núcleo de PEG vermelho.[4] É importante salientarmos que a MO não apresenta a possibilidade de obter imagens com elevados aumentos, por isso, não é possível a aproximação para análise da morfologia de fibras individualmente.

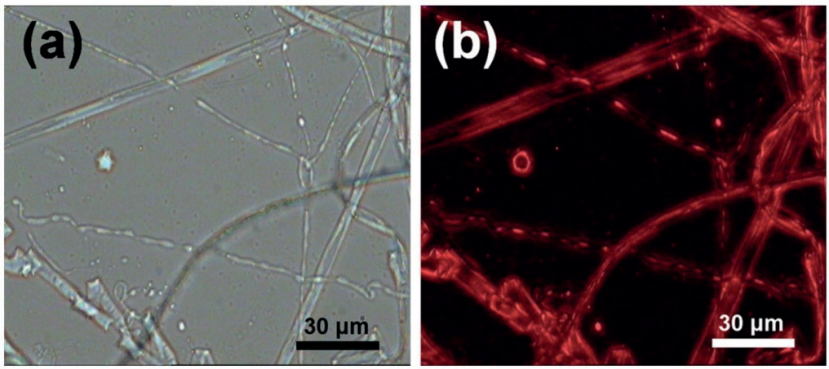


Figura 4.1. Imagens de fibras eletrofiadas coaxiais de PCL-PEG/laranja de acridina obtidas por (a) microscopia óptica convencional, e (b) microscopia de fluorescência. Reimpressa da referência [4]. Copyright 2015 AIP Publishing.

4.2.2 Microscopia eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica são geradas por uma série de sinais obtidos através da interação da amostra com um feixe de elétrons. O microscópio eletrônico opera de maneira similar ao microscópio ótico na obtenção de imagens, porém, ao invés de utilizar um feixe de luz na região do visível como fonte de iluminação, a microscopia eletrônica utiliza um feixe de elétrons e lentes eletromagnéticas para seu controle.[5–7] A utilização do feixe de elétrons possibilita obter imagens com melhores resoluções em maiores amplificações, sendo o método mais recomendado para análise de amostras na nanoescala.

A microscopia eletrônica pode ser dividida principalmente em microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Para a obtenção de imagens por MEV, utiliza-se um feixe de elétrons focado na superfície da amostra, o qual atua como uma sonda que varre a amostra na região a ser analisada, gerando uma série de sinais. As interações elásticas e não elásticas dos elétrons com os átomos da amostra geram elétrons secundários, elétrons Auger e retroespalhados, raios X contínuos, raios X característicos e fluorescência. Normalmente, os elétrons secundários são os usados no MEV para nos dar informações a respeito das análises morfológica, superficial e/ou composicional da amostra. Já a emissão de raios X característicos possibilita a análise da composição química da amostra.[8–10]

A Figura 4.2 apresenta duas imagens obtida por MEV de uma manta de nanofibras de (a) poli(óxido de etileno) (PEO) e (b) PEO carregado com clorito de sódio ($NaClO_2$) com um aumento de 5000×.[9] Pode-se observar que existe uma distribuição de tamanhos de diâmetros entre as fibras obtidas (gráfico ao lado direito das imagens das fibras). Quanto mais homogênea for a distribuição de tamanho de diâmetros encontrados, mais uniforme serão suas propriedades. A técnica de MEV é uma poderosa ferramenta para determinar o valor médio do diâmetro das nanofibras formadas e seu grau de homogeneidade de espessura. Para isso, é necessário estimar os valores de diâmetros de nanofibras individuais empregando programas de análise de imagens apropriados. Usualmente, se realizam ao menos 30 medidas por imagem, mas quanto mais valores forem utilizados, mais precisa será a análise.[8] Após essa contagem, constrói-se um histograma, como os apresentados na Figura 4.2, relacionando o número de fibras usadas na contagem com os diâmetros encontrados.

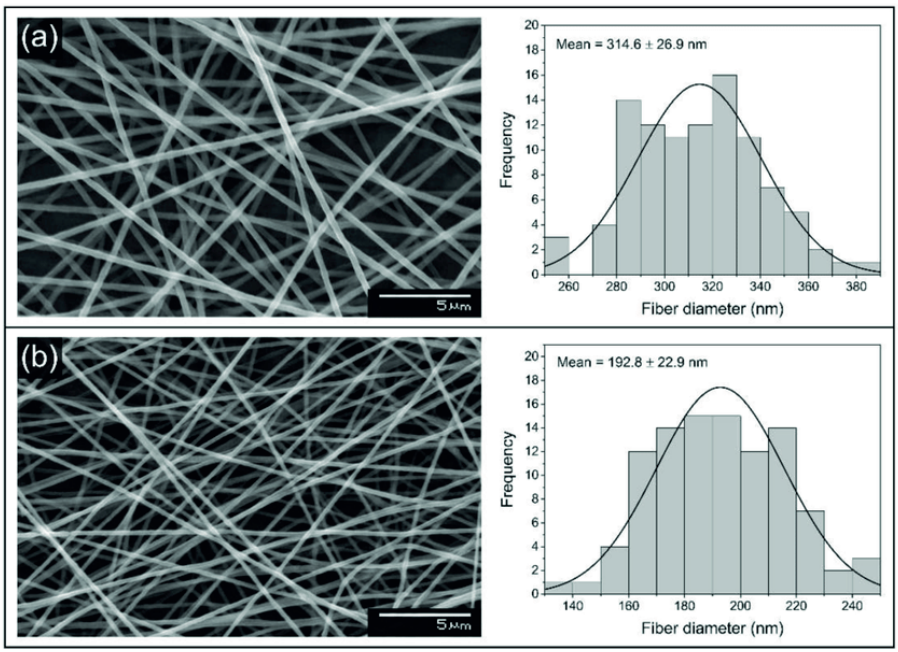
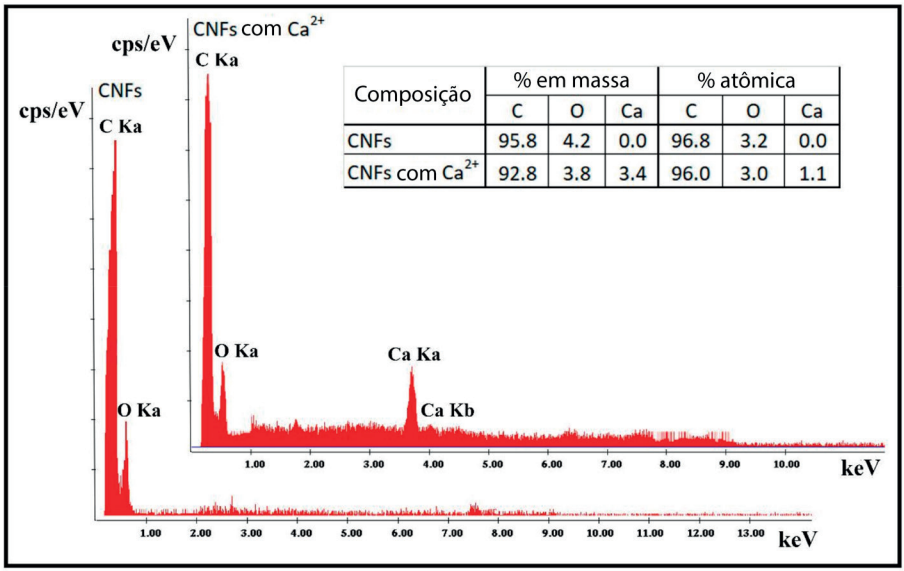


Figura 4.2. (a) Imagem de MEV de uma manta de nanofibras eletrofiadas de PEO, e (b) PEO carregado com $NaClO_2$. À direita das imagens, os histogramas de distribuição de diâmetro de uma manta de nanofibras eletrofiadas. Os valores foram obtidos pela contagem manual dos diâmetros das fibras. Reimpressa da referência [9] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2022 B. Palcsó, *et al.*

Além da caracterização através da simples observação da imagem gerada, muitos equipamentos de MEV permitem o acoplamento de um detector de EDS (do inglês, *energy dispersive spectroscopy* – espectroscopia de energia dispersa), capaz de coletar os sinais de raios X característicos emitidos pela amostra, possibilitando a obtenção de informações

sobre a composição química da mesma. Um exemplo de um espectro de EDS pode ser observado na Figura 4.3. Essa análise química é possível devido à formação de raios X quando um elétron de alta energia interage com átomos específicos presentes na amostra, através de espalhamentos inelásticos. Quando um elétron de alta energia atinge um átomo específico, ocorrerá a ejeção de um fotoelétron de uma camada atômica mais interna e uma lacuna será formada nessa camada, a qual será preenchida por um elétron de uma camada mais externa. Quando o elétron se desloca para preencher essa lacuna, ocorre a emissão de um fóton de raios X com energia característica da referida transição. A energia dessa transição será característica da estrutura eletrônica do átomo, e por isso o uso do termo de raios X característico. Deste modo, a detecção e o tratamento destes sinais podem fornecer informações sobre a composição química da amostra, de forma qualitativa e quantitativa.[11,12]



Composição	% em massa			% atômica		
	C	O	Ca	C	O	Ca
CNFs	95.8	4.2	0.0	96.8	3.2	0.0
CNFs com Ca^{2+}	92.8	3.8	3.4	96.0	3.0	1.1

Figura 4.3. Exemplo de um espectro de EDS de nanofibras de carbono com e sem reticulação com íons Ca^{2+}. Reimpressa da referência [10] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2018 M. Llorens-Gámez, *et al.*

A observação de uma única fibra é possível através de imagens com maiores aumentos, dependendo do tamanho das fibras, como mostrado na Figura 4.4. A Figura 4.4a apresenta a imagem de MEV de uma nanofibra, enquanto que a Figura 4.4b apresenta a imagem da mesma fibra por MET. Diferentemente da técnica de MEV, na qual o feixe de elétrons varre a superfície da amostra, na técnica de MET, o feixe de elétrons é capaz de atravessar a amostra, por isso é chamada de microscopia eletrônica de transmissão. Quando o feixe de elétrons atravessa a amostra, ocorre o espalhamento elástico e inelástico dos

elétrons, o que leva à formação de uma imagem de elevado contraste, como mostrado na Figura 4.4b. Como o feixe eletrônico é capaz de atravessar o material, é possível ver além da superfície das estruturas formadas. No exemplo da Figura 4.4b, cuja fibra é formada por um centro (*core*) de poliuretano termoplástico (TPU) e uma casca (*shell*) de Nomex®, é possível ver a formação de uma fibra com duas fases, uma mais interna e outra externa, e essa é uma das grandes vantagens da utilização do MET frente ao MEV.[3] Porém, deve-se ter cuidado ao optar pela técnica de MET para caracterizar nanofibras orgânicas, uma vez que o feixe de elétrons de alta intensidade pode danificar a estrutura orgânica antes mesmo de se conseguir obter a imagem de interesse.

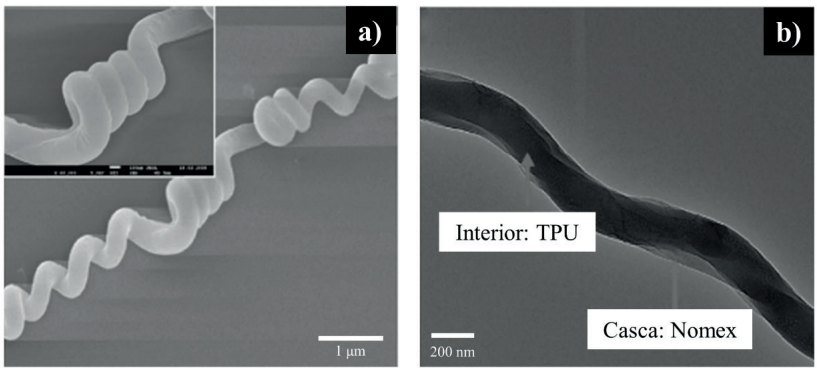


Figura 4.4. Imagens de uma nanofibra individual de poliuretano obtidas por (a) MEV e (b) MET. Adaptada da referência [3] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2012 J. Širc, *et al.*

4.2.3 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a topografia, morfologia e presença de partículas na superfície das fibras analisadas.[11] Assim como o MEV, as imagens são obtidas através do mapeamento da superfície da amostra. Neste tipo de microscopia, a imagem é gerada através da varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova (*cantilever*). O princípio de funcionamento da técnica baseia-se na interação que ocorre, ao longo da varredura, entre os átomos que compõem a ponta e os átomos que compõem a superfície da amostra.

A Figura 4.5 ilustra dois exemplos de imagens obtidas por MFA. Neste caso, as fibras em questão são nanofibras poliméricas de poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) (Fig. 4.5a) e RGD*-peptídeo/PLGA (Fig. 4.5b) (*RGD significa a sequência de aminoácidos Arginina-Glicina-Ácido Aspártico).[12] Nota-se que, em cada caso, foi possível obter imagens 2D (esquerda) e imagens 3D (direita), e essa é uma vantagem dessa técnica frente às técnicas de MEV e MET, possibilitando um mapeamento 3D da superfície da amostra, ainda que em áreas menores.

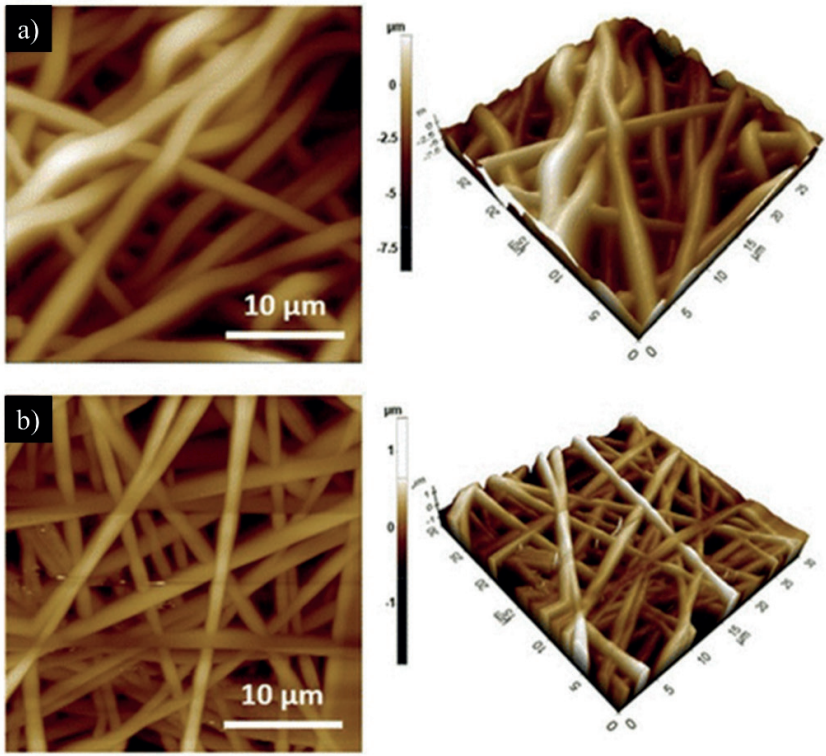


Figura 4.5. Imagens obtidas por AFM de nanofibras eletrofiadas de (a) PLGA - poli (ácido láctico-co-glicólico) e (b) RGD-peptídeo/PLGA. Adaptada da referência [12] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2015 Y.C. Shin, *et al*.

A técnica de MFA é muito utilizada para obtenção de imagens de superfícies de diferentes tipos de materiais. Porém, no caso de caracterização de fibras eletrofiadas, informações sobre morfologia e distribuição de tamanho são mais precisas quando obtidas por MEV ou MET.[13]

4.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Bases Teóricas

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética (luz visível, ondas de rádio, de raios X, etc.) com o material investigado. Por isto, as técnicas espectroscópicas são empregadas para o estudo de propriedades físico-químicas de diferentes materiais, incluindo fibras eletrofiadas.

O espectro eletromagnético (Figura 4.6) é geralmente dividido nas seguintes regiões: raios gamas, raios X, ultravioleta (UV), visível (Vis), infravermelho (IV), microondas e ondas de rádio. Estas radiações são ondas eletromagnéticas compostas por campos elétricos e magnéticos oscilantes, perpendiculares entre si e a sua direção de propagação.[14–16]

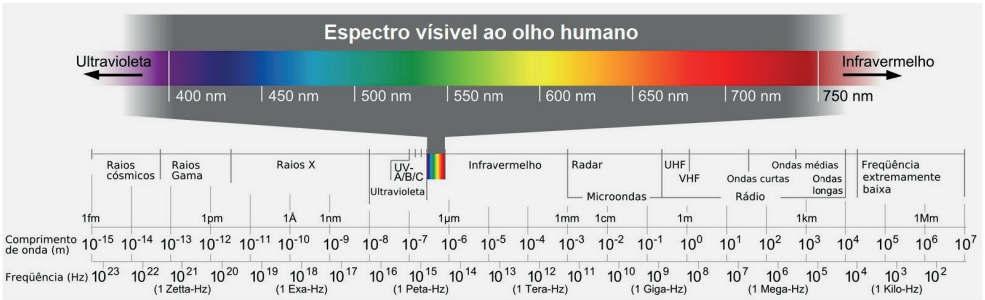


Figura 4.6. Regiões do espectro eletromagnético. Adaptada da ref. [17] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY-SA 4.0).

A relação entre a frequência de propagação da onda (v) e o comprimento de onda (λ) da mesma é dada pela Equação 4.1:

$$\lambda v = c \qquad (4.1)$$

sendo $c \cong 3 \times 10^8$ m s^{-1}, correspondendo a velocidade de propagação da luz no vácuo.

Como mostrado na Equação 4.2, também é possível descrever a radiação eletromagnética pelas respectivas energias do fóton (E) e número de onda ($\bar{\nu}$), o qual é definido como o inverso do comprimento de onda em centímetros, muito usado nas medidas de espectroscopia na região do infravermelho:

$$E = hv = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \qquad (4.2)$$

, onde h é a constante de Planck = $6{,}62 \times 10^{-34}$ J s.[14–16]

4.3.2 Absorção/Transmissão

A caracterização por espectroscopia de absorção óptica é uma das técnicas mais antigas utilizadas no estudo de diversos materiais, em diferentes estados (sólido, líquido e gasoso).[14–16] Na Figura 4.7a está representado o processo de absorção óptica, onde o elétron inicialmente no estado fundamental (E_0), é excitado passando para um nível de maior energia (E_1) por meio da absorção de um fóton de energia hv, sendo n a frequência do fóton absorvido. Esta transição só ocorre se o valor de hv for maior ou igual a $\Delta E = E_1 - E_0$. Desta forma, a absorção se dá devido à interação dos fótons de luz com a estrutura eletrônica e de ligação dos átomos, íons ou moléculas que constituem o material.

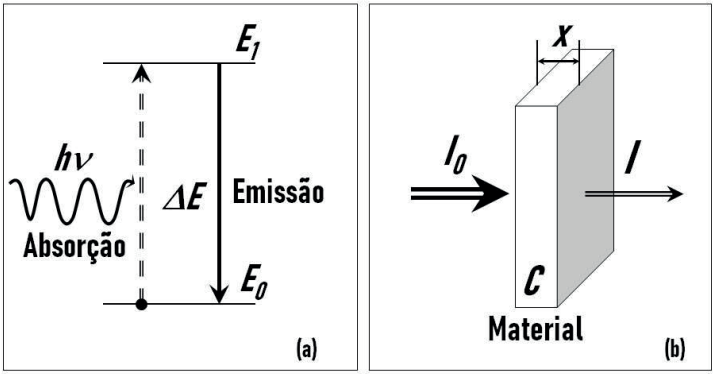


Figura 4.7. (a) Diagrama de níveis de energia mostrando os processos de absorção e emissão (luminescência). (b) Representação do processo de absorção em uma amostra com espessura x e concentração C.

O processo de absorção óptica depende de vários fatores: a quantidade de luz incidente (I_0), a quantidade de luz refletida (I_R) e absorvida pelo material, a energia de fóton ($\Delta E = h\nu$), a espessura da amostra (x) e a concentração de espécie absorvente (C). Estes fatores serão responsáveis pela quantidade de luz transmitida (I), como mostrado na Figura 4.7b.[14–16] Duas são as formas mais comuns de expressar a relação entre I_0 e I:

i) pela transmitância, conforme Equação 4.3:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad (4.3)$$

e, ii) pela absorbância (A), usada em medidas quantitativas e definida como:

$$A = -\log T \qquad (4.4)$$

A transmitância percentual (%T) também é usada:

$$\%T = T \times 100\% \qquad (4.5)$$

Outra forma de representar a absorbância é por meio da Lei de Lambert-Beer, levando em consideração os parâmetros C, L e α, sendo C a concentração de espécies absorvedoras de luz na amostra, L sua espessura (ou caminho óptico) e α a absortividade molar da substância, como mostrado na Equação 4.6:[15]

$$A = \alpha CL \qquad (4.6)$$

Os espectrofotômetros ópticos trabalham de diferentes modos para medir a absorbância ou transmitância. Inúmeros são os possíveis arranjos experimentais para montagem de um espectrofotômetro para medidas de absorção. A Figura 4.8 mostra duas alternativas de configurações, sendo os espectrofotômetros de feixe único (Fig. 4.8a) e feixe duplo (Fig. 4.8b), respectivamente.[14]

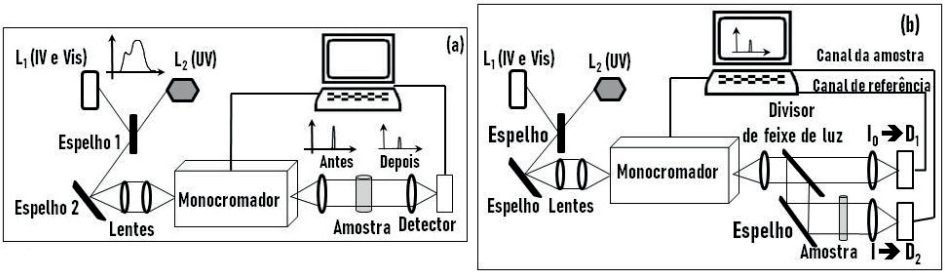


Figura 4.8. Arranjo experimental de espectrofotômetros de absorção (a) de feixe único e (b) de feixe duplo.

Os elementos básicos que compõe um espectrofotômetro são os mesmos para ambos os modos, como mostrado na Figura 4.8. Inicialmente, há as fontes de luz (L_1 e L_2), que geralmente são lâmpadas de tungstênio para as regiões Vis e IV, e lâmpadas de deutério para região UV. A luz emitida pelas lâmpadas é focalizada na entrada de um monocromador, o qual tem a função de selecionar uma única frequência (comprimento de onda) e focalizar sobre a amostra analisada. Posteriormente, para medir a intensidade de cada feixe monocromático (que passou pela amostra), há um detector, que normalmente é uma fotomultiplicadora para detecção na região do UV-Vis, e uma célula de sulfeto de chumbo (PbS) para detecção na região do IV. Finalmente, utiliza-se um computador que mostra e grava o espectro de absorção. O principal problema do espectrofotômetro de feixe único (Fig. 4.8a) é o fato de que os espectros podem ser afetados espectral e temporalmente, devido à variação na intensidade de luminosidade das lâmpadas. Assim sendo, foram desenvolvidos os espectrofotômetros de feixe duplo, para contornar estes efeitos (Fig. 4.8b). O principal diferencial deste espectrofotômetro é o divisor de feixe de luz, que garante dois feixes com intensidade iguais, I_0 e I, sendo um para referência e o outro para a amostra, respectivamente, como mostrado na Figura 4.8b. Os dois sinais são detectados pelos detectores, D_1 e D_2, garantindo assim, que as variações de intensidade do feixe iluminador afetem ambos os feixes da mesma maneira, tornando mínimo os efeitos na absorção resultante.[14,16]

A natureza, em geral, opaca das fibras eletrofiadas dificultam a obtenção direta dos espectros de absorção e de transmitância destes materiais. Por isto, uma alternativa para o estudo das propriedades ópticas das fibras, na região do UV-Vis e IV próximo é usar o modo

de refletância no espectrofotômetro. No trabalho desenvolvido por Zhi e colaboradores,[18] por exemplo, medidas de reflectância foram realizadas para caracterizar nanofibras de poliimida (PI). Neste trabalho, quatro membranas de nanofibras de PI (PI-1, PI-2, PI-3 e PI-4) com diferentes micromorfologias e diâmetros foram preparadas ajustando-se os parâmetros de solução (concentração do polímero) e eletrofiação (tensão e diâmetro do capilar). As membranas com alta brancura e alta refletividade foram investigadas como candidatas à materiais refletores, usados em dispositivos como diodo colorido emissor de luz (LED) UV de alto desempenho. Na Figura 4.9 é possível observar a influência das propriedades das nanofibras na intensidade de luz refletida. Os valores de refletância em 457 nm (R457) das membranas diminuíram na seguinte ordem: PI-2 (91,3%) > PI-1 (90,4%) > PI-3 (90,2%) > PI-4 (89,5%). Os menores diâmetros obtidos para as amostras com menor concentração polimérica (PI-1 e PI-2) foram favoráveis para o aumento dos valores de R457. Estes resultados associados às demais propriedades analisadas destas amostras, ao longo do artigo, mostram que as nanofibras de PI são promissoras e atendem aos requisitos para obtenção de LEDs UV de alta potência.

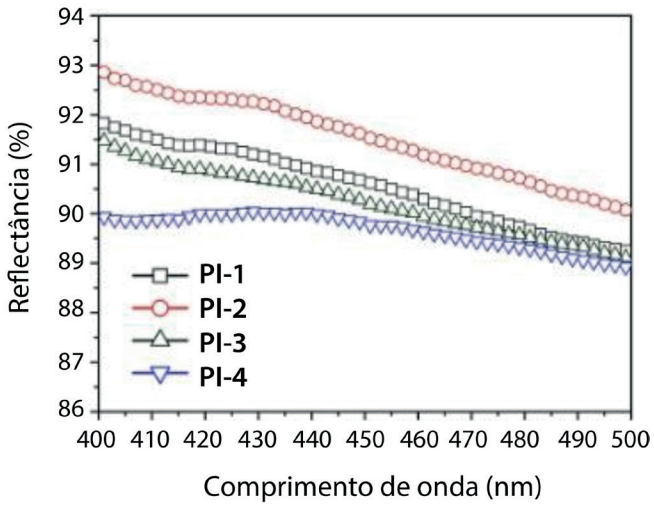


Figura 4.9. Espectros de refletância das membranas de nanofibras poliméricas de PI (PI-1, PI-2, PI-3 e PI-4) com diferentes micromorfologias e diâmetros. Adaptada da referência [18] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2021 X. Zhi, *et al.*

4.3.3 Luminescência

Ao submeter um material absorvedor a algum tipo de radiação, este absorve energia, e é levado a um estado excitado, como mostrado na Figura 4.7a. Porém, após um determinado tempo, que pode ser da ordem de nanossegundos ou até segundos,[14,16] o sistema retorna ao seu estado fundamental de energia, podendo emitir espontâneamente fótons. Este processo recebe o nome de luminescência.[16] Vários são os tipos de luminescência, os quais estão relacionados aos diferentes mecanismos de excitação, por

exemplo: catodoluminescência (elétrons), fotoluminescência (luz), termoluminescência (calor), radioluminescência (raios X, α, β e γ), eletroluminescência (campo elétrico ou corrente), quimioluminescência e bioluminescência (reações químicas), entre outros.[16]

Em geral, as medidas de luminescência são realizadas em um fluorímetro, o qual pode apresentar diferentes arranjos experimentais. A Figura 4.10 mostra um esquema de um fluorímetro típico, onde os principais componentes ópticos estão destacados. Inicialmente, a excitação da amostra a ser analisada é realizada pelas fontes de excitação (lâmpada), em conjunto com um monocromador, o qual tem a função de selecionar o comprimento de onda de excitação único (λ_{Exc}), mantendo-o fixo. O conjunto lâmpada e monocromador pode ser substituído por um LASER, fonte monocromática, como destacado na Figura 4.10. A luz emitida pela amostra é coletada pelo conjunto de lentes e focalizada na entrada do segundo monocromador (emissão, ver Figura 4.10). E por fim, na saída do monocromador, tem-se um detector específico, para região espectral analisada (UV, Vis ou IV), integrado a um computador para aquisição dos dados.[14] Desta forma, nas medidas de luminescência, o comprimento de onda de excitação permanece fixo (λ_{Exc}) e a intensidade da fotoluminescência é medida em diferentes comprimentos de onda, variando a faixa espectral no monocromador de emissão.

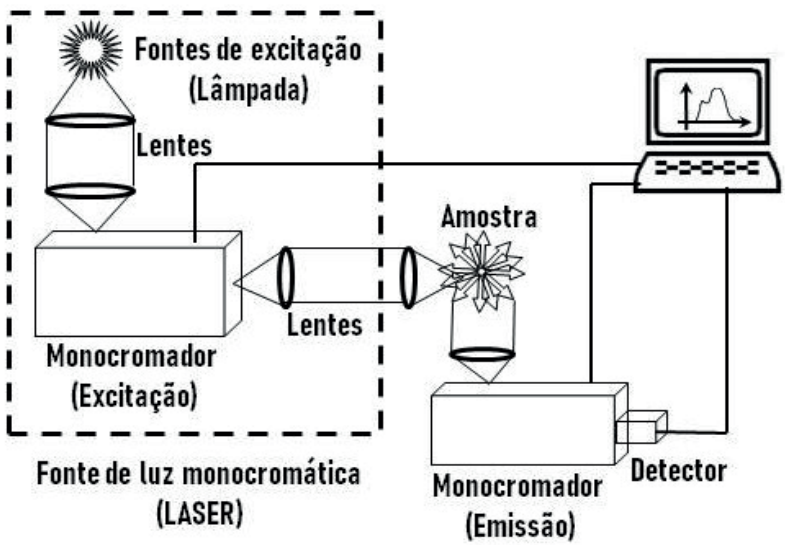


Figura 4.10. Diagrama esquemático com os principais elementos para medida de espectros de luminescência.

O arranjo experimental das medidas de luminescência também permite obter os espectros de excitação das amostras, uma alternativa quando as amostras estudadas não permitem medidas de absorção. Para isto, basta variar a posição dos elementos do fluorímetro. Durante a obtenção dos espectros de excitação, se faz necessário fixar um

comprimento de onda (λ_{Obs}) no monocromador de emissão, enquanto o comprimento de onda de excitação é variado em uma faixa espectral específica no monocromador de entrada (excitação), justamente o oposto da montagem citada anteriormente para obtenção do espectro de luminescência.

A Figura 4.11 mostra a diferença entre os espectros de luminescência coletados para amostras obtidas por diferentes técnicas de nanoestruturação. Neste caso, espectros luminescência das nanofibras de poli(metil metacrilato) (PMMA) dopado com 0,25% de polifluoreno (PFO) obtidas por eletrofiação (linha sólida), e filme fino (linha tracejada) obtidos pelo método spin-coating com a mesma composição de PMMA e PFO, foram obtidos com λ_{Exc} fixo em 390 nm para ambos os casos.[19] É possível, observar que devido à mudança conformacional há presença de um pico de emissão em 410 nm, no espectro produzido pela amostra das nanofibras eletrofiadas, o qual não está presente no espectro de luminescência da amostra do filme fino.[19]

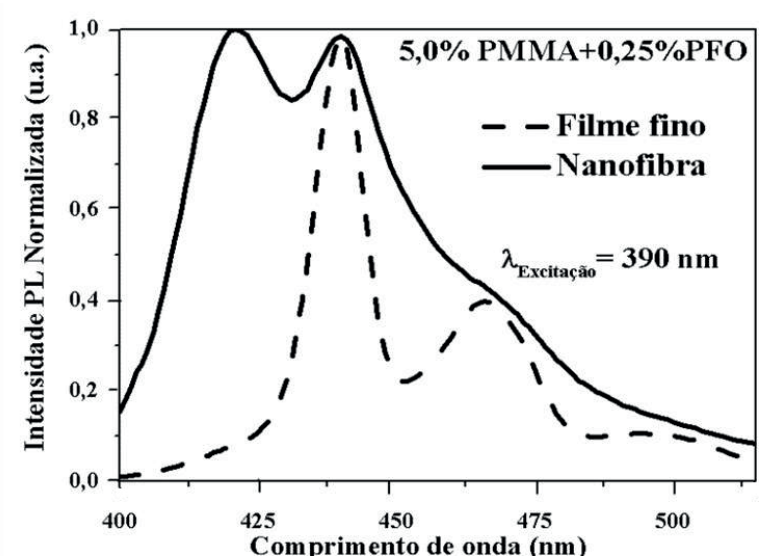


Figura 4.11. Espectros de Fotoluminescência de nanofibras (linha sólida) e filme fino (linha tracejada) de PMMA dopada com 0,25% PFO sob excitação em λ_{Exc}=390 nm. Adaptada com permissão da referência [19]. Copyright 2017 Wiley Periodicals, Inc.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é composto por um interferômetro de Michelson, como mostrado na Figura 4.12a. É possível observar que o sistema é formado por uma fonte de luz monocromática (LASER), cujo feixe de luz produzido é divido em dois feixes pelo divisor de feixes, cada um com 50% da intensidade original. Um feixe é direcionado para o espelho fixo e reflete de volta para o divisor de feixe, e parte desta luz é refletida até o detector. O outro feixe que foi direcionado

inicialmente para o espelho móvel é refletivo novamente até divisor de feixe, e parte desta luz também é refletida até o detector.[14–16] Se a posição dos espelhos fixo e móvel é tal que os feixes percorrem a mesma distância, antes de chegar ao detector, os dois feixes estão em fase, e a interferência é construtiva. Entretanto, se a distância percorrida pelos feixes refletidos pelos espelhos for diferente, os mesmos estarão fora de fase, cancelando um ao outro (interferência destrutiva). Desta forma, à medida que o espelho móvel percorre uma determinada distância, um interferograma é formado, variando a intensidade da radiação que chega no detector. O interferograma contém todas as informações fornecidas pelo espectrômetro de acordo com algumas condições, todavia essas informações não se apresentam de forma muito útil. Por isto, se faz necessário a conversão em um espectro, relacionando-se as intensidades com as respectivas frequências, por meio da transformada de Fourier. Assim sendo, o interferograma é, formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências, que chegam ao espectrômetro e possuem as informações espectrais da amostra analisada, a qual é interceptada pelos feixes de luz refletidos (Figura 4.12a).[14–16]

A Figura 4.12b mostra o espectro de absorção na região do infravermelho de nanofibras eletrofiadas de PMMA contendo 0,5% de PFO. O espectro é apresentado em transmitância *versus* número de onda (cm^{-1}) e foi obtido em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Estes equipamentos permitem obter os espetros de transmitância *versus* comprimento de onda, absorbância *versus* número de onda ou comprimento de onda. Em geral, o número de onda é usado na espectroscopia de IV devido à proporcionalidade direta entre esta grandeza, energia e frequência. Os picos observados no gráfico se referem à frequência de radiação absorvida, e é por sua vez a frequência de vibração molecular responsável pelo processo de absorção.[19] No caso apresentado não foi observada diferença entre as amostras dopadas com PFO (linha vermelha) e não dopadas (linha preta), o que está associado a baixa concentração do dopante.[19]

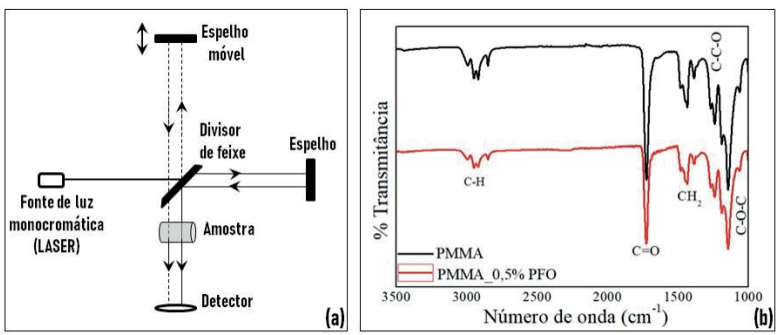


Figura 4.12. (a) Diagrama esquemático com os principais elementos de um espectrômetro de FTIR (b) Espectro de absorção infravermelha de nanofibras de poli (metil metacrilato) (PMMA) contendo 0,5% polifluoreno (PFO). Registrado com espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Adaptada com permissão da referência [19]. Copyright 2017 Wiley Periodicals, Inc.

4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) é outra técnica espectroscópica que pode ser empregada para avaliação das propriedades químicas da superfície de nanomateriais, incluindo micro/nanofibras eletrofiadas. A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico, no qual fotoelétrons são gerados após a irradiação da superfície de um material com radiação eletromagnética monocromática, no caso específico da técnica, uma fonte de raios X operando geralmente em 15 kV.[20,21]

Durante o experimento, os átomos da superfície do material são excitados pela fonte de raios X de energia (E_{ex}), fazendo com que os fotoelétrons do material sejam ejetados, ou seja, ocorre o processo de fotoionização (Equação 4.8):[22,23]

$$X \xrightarrow{E_{ex}=h\nu} X^{+} + e^{-} \qquad (4.8)$$

, onde X representa o átomo no estado fundamental e X^{+} no seu estado excitado. Cada elétron de um átomo possui uma energia de ligação (E_b) característica e, para que o processo de fotoionização ocorra, é necessário que o átomo absorva uma quantidade de energia igual ou maior à energia da ligação a ser ionizada. A energia cinética (E_c) do fotoelétron gerado pode ser calculada pela Equação 4.9:[23]

$$E_c = E_{ex} - E_b - \varphi \qquad (4.9)$$

, onde φ é a função trabalho do espectrômetro.

Dessa forma, durante a medida de XPS, mede-se a intensidade dos fotoelétrons gerados em função de sua energia cinética. Como os valores de E_{ex} e φ são conhecidos, a energia cinética pode ser convertida em energia de ligação, que é a propriedade atribuída ao eixo x do espectro. As fontes de raios X comumente empregam radiação Mg Kα (hn = 1253,6 eV) ou Al Kα (hn = 1486,3 eV), o que implica em uma energia cinética para os fotoelétrons gerados na faixa de 0 a 1000 eV.[24] Com isso, a técnica pode ser aplicada para a detecção e quantificação de qualquer elemento químico, exceto hidrogênio e hélio, com sensibilidade de detecção de 0,1-1 at.%.[22] Cada elemento produz um conjunto de picos característicos no espectro de XPS. Esses picos correspondem à configuração eletrônica dos elétrons nos átomos, por exemplo, 1s, 2s, 2p, 3s, etc. A técnica também possibilita a diferenciação entre os estados de oxidação de um elemento. Além disso, é possível identificar ligações/interações químicas entre elementos, devido à ocorrência de pequenas mudanças no espectro ao redor dos picos correspondentes aos elementos ligados.[21–24] Portanto, a técnica de XPS pode fornecer informação não apenas sobre a composição

dos elementos na superfície, mas também sobre o ambiente químico de cada elemento da amostra estudada. É importante destacar que a penetração da radiação é da ordem de 10 nm, por isso a técnica é considerada uma ferramenta única para caracterização de superfícies.[24]

GhavamiNejad *et al.*,[25] por exemplo, utilizaram a técnica de XPS para caracterizar a superfície de nanofibras de poli(metil metacrilato-co-dopamina metacrilamida) (MADO) antes (Fig. 4.13a) e após (Fig. 4.13b) o processo de funcionalização com nanopartículas de prata (AgNPs). Como pode ser observado na Figura 4.13c, o espectro de XPS das nanofibras de MADO apresenta apenas picos associados a C 1s (285 eV), O 1s (531 eV) e N 1s (399 eV). Por outro lado, o espectro das nanofibras funcionalizadas exibe os picos relacionados a C 1s, N 1s, O 1s, Ag 3d e Ag 3p (Ag $3p_{5/2}$, Ag $3p_{3/2}$), confirmando a presença do elemento prata na superfície das nanofibras. No detalhe do espectro podem ser observados dois picos, aproximadamente em 368 e 374 eV, os quais são atribuídos às energias de ligação Ag $3d_{5/2}$ e Ag $3d_{3/2}$, respectivamente. A separação entre os picos associados ao *nível 3d da Ag* é de 6,0 eV, o que indica que o estado de oxidação da prata presente nas AgNPs era zero. Além disso, os autores empregaram a técnica para determinar que porcentagem em peso de AgNPs nas nanofibras era de 1%.

Diversos trabalhos na literatura têm relatado o emprego da técnica de XPS para caracterização de diferentes tipos de fibras eletrofiadas possibilitando, por exemplo: identificar a presença de diferentes grupos funcionais em fibras poliméricas,[26–29] confirmar a incorporação de agentes ativos,[30,31] identificar a formação de estruturas do tipo núcleo-casca (do inglês, *core-shell*),[32,33] confirmar a dopagem de fibras inorgânicas com diferentes elementos químicos[34,35] e acompanhar o processo de funcionalização com diferentes nanomateriais.[36–39]

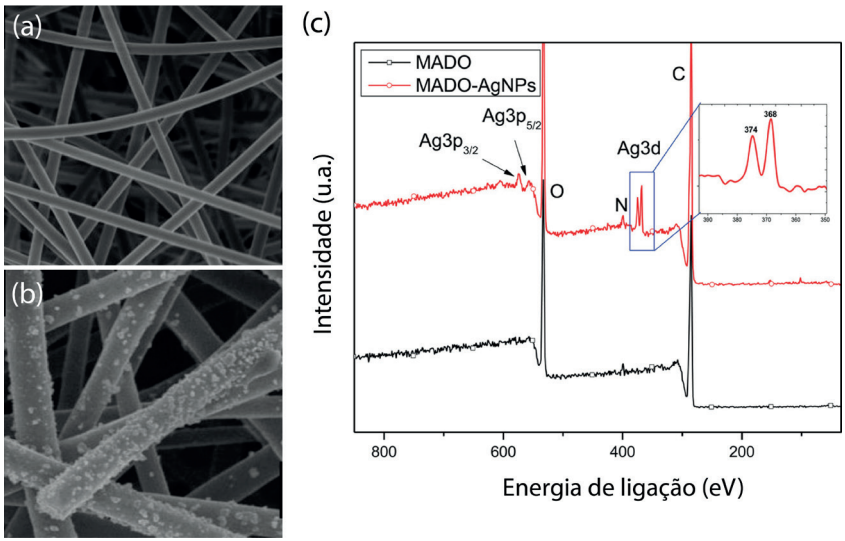


Figura 4.13. Imagens de MEV das nanofibras de (a) MADO e (b) MADO-AgNPs. (c) Espectro de XPS para as nanofibras de MADO (linha preta) e MADO-AgNPs (linha vermelha). No detalhe é apresentado o espectro de XPS do nível 3d da Ag para a fibra funcionalizada. Adaptada com permissão da referência [25]. Copyright 2015 American Chemical Society.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Materiais na nanoescala usualmente apresentam propriedades mecânicas superiores em comparação com os materiais massivos (*bulk*), podendo-se observar melhora na resistência ao impacto, no módulo de elasticidade e na tenacidade do material com a redução do tamanho da escala micro para nano. A alta cristalinidade presente nas nanofibras e o maior grau de orientação molecular são as principais razões associadas para esse efeito.[40,41] É possível encontrar na literatura vários trabalhos que comprovam essa correlação. Por exemplo, Chew *et al.*[42] mostrou que o módulo de elasticidade de fibras de policaprolactona (PCL) passou de 300 para 3200 MPa e a resistência à tração de 20 para 200 MPa quando o diâmetro da fibra foi reduzido de 5 µm para algo em torno de 250 nm. Resultados semelhantes também foram encontrados para nanofibras de poliamidas, poliimidas e de carbono.[43–45]

A caracterização mecânica de fibras é desafiadora devido ao seu diâmetro muito pequeno, pois sistemas de testes mecânicos comerciais são eficazes para testar fibras com no mínimo 10 µm de diâmetro. Tais sistemas não são adequados para testar fibras ultrafinas devido a alguns desafios, como a dificuldade de manipulação de fibras extremamente pequenas. Devido à essa dificuldade, a caracterização das propriedades mecânicas é frequentemente feita utilizando-se a manta de nanofibras.[46]

Testes de tensão *versus* deformação são os mais empregados para caracterizar nanofibras. Este tipo de teste pode ser considerado o mais difícil de realizar, dentre as caracterizações mecânicas, pois é necessária a manipulação direta da fibra. Há uma certa

dificuldade em prender a amostra de forma adequada, evitando que a fibra escorregue ou se rompa. Devido ao pequeno tamanho da amostra, as garras mecânicas convencionais não são adequadas para prender as duas pontas da fibra. Além disso, o alinhamento da amostra é essencial, pois o desalinhamento entre o eixo da amostra e a direção do carregamento pode resultar em momento de flexão indesejado, e isso pode levar à falha prematura da amostra.[47] Uma das alternativas neste caso é a utilização da manta em vez de uma única fibra. Neste caso, de forma padrão, o corpo de prova composto pela manta de nanofibras é obtido no formato que melhor se ajusta ao equipamento de ensaio universal, e então ocorre aplicação da tensão de forma lenta e contínua até a fratura da manta. A deformação (ε) é calculada através do alongamento da manta até o início da ruptura (em relação ao seu tamanho inicial), e a tensão (s) é obtida usando a força que foi empregada para que ocorresse a deformação (para uma dada área de seção transversal do material).

Outra técnica de caracterização mecânica que pode ser aplicada às nanofibras é a análise dinâmico mecânica (DMA, do inglês *Dynamic Mechanical Analysis*),[48] que determina suas propriedades viscoelásticas através de deformações oscilatórias que ocorrem devido às solicitações do tipo tração, flexão ou compressão. Essas análises também podem ser realizadas com mudanças de temperatura do sistema.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As análises térmicas mais utilizadas para caracterização de fibras eletrofiadas, bem como para a maioria dos materiais, são as técnicas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*). Tais análises consistem no estudo do comportamento do material quando este é submetido à mudanças de temperatura realizadas de maneira controlada.[48,49] Dessa maneira, através da realização da caracterização térmica, é possível obter informações quantitativas das mudanças físicas e químicas que os materiais experimentam em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou mesmo em função do tempo, quando em condições isotérmicas.[50] Especificamente, através das análises térmicas citadas, pode-se obter informações quanto à perda de massa do material em função da temperatura (refletindo na estabilidade térmica), informações sobre a composição e pureza da amostra, bem como alterações nas mudanças físicas do material, como fusão, cristalização ou transição vítrea (T_g).[50]

4.5.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada

Na TG, o parâmetro medido é a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo.[48,50] Os experimentos são executados com o auxílio de uma termobalança (microbalança), acoplada a um forno, que permite a pesagem da amostra de maneira contínua em função da variação de temperatura.[48] As alterações na massa da

amostra em função da temperatura podem decorrer de transformações como absorção, adsorção, dessorção, vaporização, sublimação, decomposição, oxidação ou redução e, a partir desses experimentos, informações quanto a estabilidade térmica e à composição da amostra podem ser obtidas através de curvas termogravimétricas (gráfico de massa (%) *versus* temperatura), como mostrado na Figura 4.14a. Já na DTG, a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Assim, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG (Fig. 4.14b)

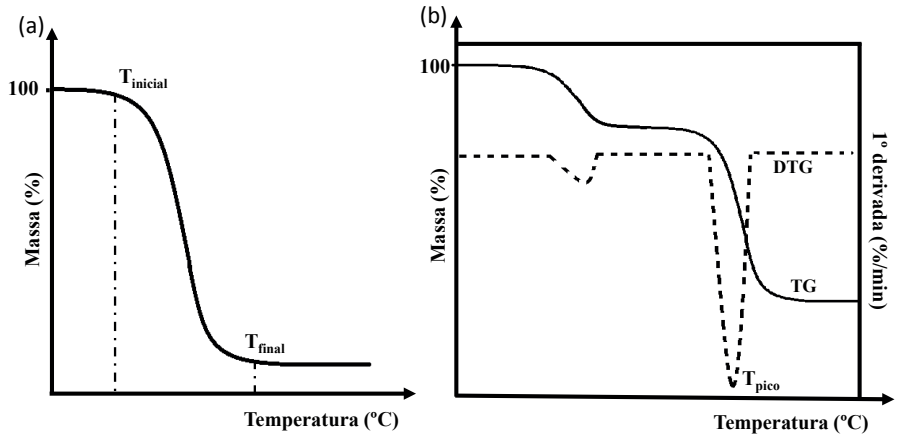


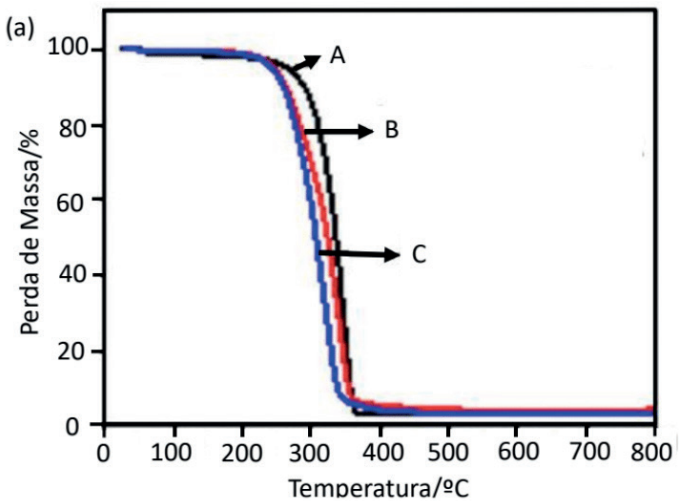
Figura 4.14. (a) Representação de uma curva típica de TG de decomposição térmica de um material e (b) curva TG e DTG para material com dois estágios de decomposição.

Na curva da Figura 4.14a são identificadas duas temperaturas importantes: $T_{inicial}$, que é definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa (decomposição), e T_{final}, que é definida como a menor temperatura que indica que a variação de massa foi concluída (decomposição encerrada). A curva apresentada exibe um único estágio de decomposição. Na Figura 4.14b são apresentadas as curvas TG e DTG para um material que apresenta decomposição em dois estágios. A curva DTG mostra a temperatura, denotada por T_{pico}, em que a taxa de variação de massa é máxima, ou seja, onde a velocidade de decomposição térmica do material é máxima. A área sob a curva é diretamente proporcional à variação de massa sofrida pela amostra.[49]

Os principais componentes de um equipamento de TG são a balança registradora, forno, porta-amostra, sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, um controlador da atmosfera do forno e um sistema de registro. A taxa de aquecimento do forno é controlada por um programador de temperatura que é aferido por meio de um sensor termopar, posicionado o mais próximo possível da amostra.[49] Os resultados de TG sofrem influência de fatores instrumentais como a atmosfera de análise, a geometria do forno, a localização da balança em relação ao forno, a taxa de aquecimento ou resfriamento, entre outros, bem como de fatores inerentes à amostra como tamanho da partícula, o tamanho,

composição, formato e compactação da amostra, a condutividade térmica do material, a quantidade de água presente, entre outros. Assim, a definição dessas condições e a adequada preparação da amostra são essenciais para minimizar erros na obtenção das curvas.[51]

A TG é muito utilizada para caracterização térmica de fibras eletrofiadas, podendo ser empregada para determinação da estabilidade térmica,[52–55] da composição/pureza das fibras,[53,54] bem como para estimativa da quantidade de material existente em nanofibras compostas por mais de um material.[55] A Figura 4.15a mostra curvas de TG para fibras eletrofiadas produzidas por fiação uniaxial, coaxial e triaxial, formadas pelos polímeros PLGA, PLGA-gelatina e PLGA-gelatina- PCL, respectivamente.[54] Um único evento de perda de massa foi observado para todas as fibras formadas, centrado por volta de 200-400 ºC. Já a temperatura crítica de perda de massa (temperatura onde a perda de massa é maior) diminuiu de aproximadamente 266 ºC para 250 ºC e 244 ºC para as fibras uniaxial, coaxial e triaxial, respectivamente. As alterações na temperatura crítica de perda de massa demonstram que as curvas TG são sensíveis às diferenças na composição de fibras eletrofiadas. Já a Figura 4.15b apresenta curvas de TG de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs), nanofibras de poliamida 6 (PA6)/polianilina (PANI) e de nanofibras de PA6/PANI_ZnO.[55] Neste trabalho, o comparativo do comportamento térmico obtido para os diferentes materiais foi utilizado para estimar a porcentagem de ZnO NPs incorporadas às nanofibras poliméricas. No gráfico pode-se observar que a decomposição térmica das nanofibras de PA6/PANI e PA6/PANI_ZnO ocorre na temperatura compreendida entre 350 e 500 ºC, enquanto para as ZnO NPs a degradação ocorre apenas a partir de 860 ºC. Devido à diferença no patamar final de porcentagem de perda de massa observado para as amostras de PA6/PANI e PA6/PANI_ZnO foi possível estimar que as nanofibras formadas por PA6/PANI_ZnO continham cerca de 4% de ZnO NPs.



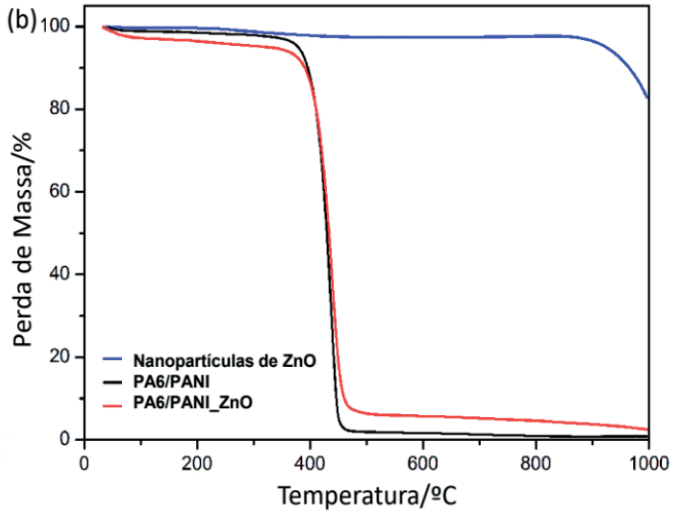


Figura 4.15. (a) Curvas de TG de fibras eletrofiadas formadas por PLGA (50:50) (A), fibras coaxiais de PLGA (50:50) e gelatina (B) e fibras triaxiais de PLGA (50:50), gelatina e PCL. Adaptada da referência [54] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2020 N. Nagiah, *et al*. (b) Curvas de TG de Nanopartículas de ZnO, Nanofibras de poliamida (PA6)/ polianilina (PANI) e nanofibras de PA6/PANI_ZnO. Adaptada com permissão da referência [55]. Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry.

4.5.2 Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial

DTA e DSC são métodos que se baseiam na medição de propriedades físicas em função de condições controladas de temperatura, sendo que ambas as técnicas monitoram eventos de troca de calor, sejam endotérmicos ou exotérmicos.[48,49] Ambas as técnicas são empregadas para estudar transições de fase sob influência de diferentes atmosferas, temperaturas e diferentes taxas de aquecimento/resfriamento.

A DTA consiste na medição da diferença de temperatura entre a amostra analisada e um material de referência (termicamente inerte) quando ambos são submetidos a uma programação de variação de temperatura controlada. A análise é realizada em relação ao calor envolvido nas transformações, onde a variação de temperatura é determinada em função da condutividade térmica e da densidade da amostra.[49]

A DSC é uma técnica utilizada para avaliar o fluxo de calor (liberado ou absorvido) na amostra, advinda de alterações físicas ou químicas, em função da temperatura (durante o aquecimento ou resfriamento) da amostra.[48] A partir dos resultados de DSC podem ser obtidas importantes informações sobre o comportamento térmico das amostras, tais como, determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c) e também medidas quantitativas como calor específico (c_p), calor de cristalização (ΔH_C), calor de reação (ΔH_r) e calor de fusão (ΔH_f) da amostra.[48]

Tanto nas análises por DTA quanto por DSC, a área da curva (pico) é diretamente proporcional à variação de entalpia (ΔH) do evento térmico. A diferença entre as técnicas é que a DSC é um método calorimétrico onde a diferença de energia é obtida, enquanto na DTA a diferença de temperatura é determinada. Além disso, a DSC é considerada uma técnica quantitativa, ao contrário do DTA.[48,49,56] Dois tipos de curvas de DSC podem ser obtidas: DSC por compensação de potência e DSC por fluxo de calor. Nas análises obtidas a partir de DSC por fluxo de calor, as curvas relacionadas ao processo endotérmico são descendentes (voltadas para baixo), enquanto aquelas relacionadas ao processo exotérmico são ascendentes (voltadas para cima), conforme mostrado na Figura 4.16. Já nas análises obtidas a partir de DSC por compensação de potência, o contrário é observado.

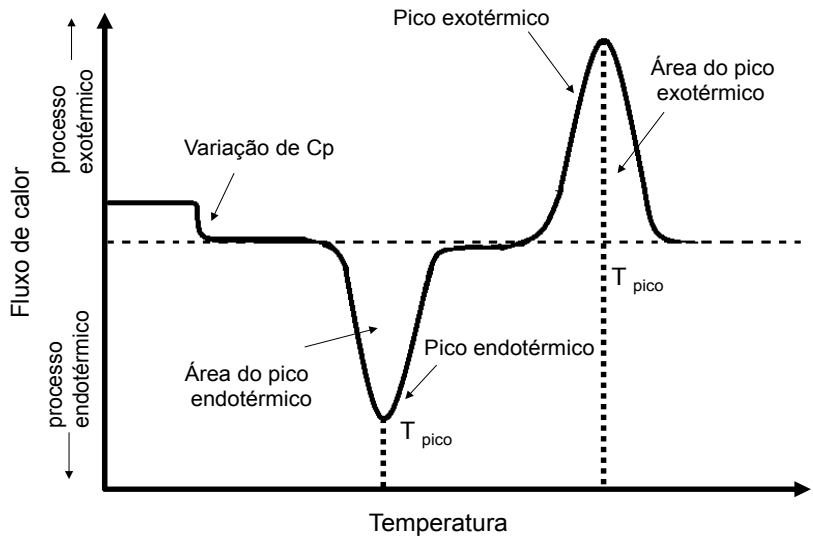


Figura 4.16. Representação de uma curva típica de DSC de fluxo de calor em função da temperatura.

Assim como a TG, a DSC é muito utilizada para determinação da estabilidade e degradação térmica de nanomateriais, incluindo as fibras eletrofiadas.[50] Conforme mencionado anteriormente, a técnica pode ainda ser utilizada para mensurar transições de fase tais como fusão, cristalização e Tg dos materiais formadores das fibras eletrofiadas, através das variações de entalpia.[57–59] A Figura 4.17a mostra curvas de DSC obtidas para nanofibras eletrofiadas de poli (álcool vinílico) (PVA) contendo nanocristais de celulose (CNC). Para as nanofibras compósitas (PVA/CNC), os números de 2 a 10 são referentes a porcentagem de CNC contidas nas nanofibras. O pico endotérmico observado no gráfico (Fig. 4.17a) é relacionado à temperatura de fusão (T_m) dos materiais e, conforme pode-se observar, há um leve deslocamento na T_m (de 226 ºC para 220 ºC), com o aumento da concentração de CNC nas nanofibras. A Figura 4.17b mostra a porcentagem de

cristalinidade das amostras, calculada a partir da entalpia de fusão (H_f) obtida através das curvas de DSC. Pode-se observar que a temperatura de fusão e a cristalinidade das nanofibras compósitas (PVA/CNC) foram menores do que aquelas das nanofibras de PVA pura e de PVA em pó. Tal comportamento ocorre, devido à limitação no alinhamento da cadeia polimérica do PVA pela formação de ligações de hidrogênio com os CNC.[53]

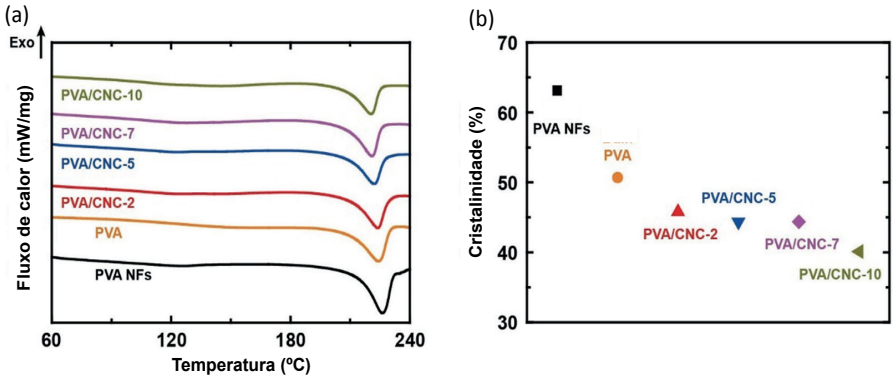


Figura 4.17. (a) Curvas de DSC e (b) porcentagem de cristalinidade do PVA (em pó), de nanofibras de PVA, e de nanofibras de PVA/CNC, com diferentes proporções de CNC. Adaptada da referência [53] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2019 Y. Park, *et al.*

4.6 OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1 Análise da porosidade e área superficial

Dentre as características estruturais apresentadas por fibras eletrofiadas, a elevada razão área superficial/volume e a porosidade (sendo que estes podem ser observados na superfície das nanofibras ou serem formados quando as fibras da manta se interconectam) configuram-se como características altamente atrativas. Tais características tem efeito determinante no desempenho das fibras, especialmente em algumas áreas, como no desenvolvimento de sensores e biossensores, em aplicações biomédicas, tecnológicas e ambientais.[60,61] As técnicas mais empregadas para caracterização da porosidade, bem como da área superficial das fibras, incluindo a determinação da quantidade, distribuição e tamanho dos poros presentes na estrutura, são as técnicas de microscopia (tratadas em detalhes na seção 4.2) e técnicas de porosimetria, sendo o mais conhecido e utilizado o método de adsorção BET (Brunauer-Emmett-Teller).[62] Esse método, que leva o nome dos três pesquisadores envolvidos no seu desenvolvimento, se baseia na adsorção física de moléculas de gás em amostras de nanofibras sob pressão controlada, sendo o nitrogênio (N_2) o gás mais comumente empregado. O método BET é considerado uma extensão do modelo matemático desenvolvido por Irving Langmuir para adsorção de

monocamadas e multicamadas.[63] De maneira resumida, o gás é inserido no equipamento sob pressão controlada e adsorvido na amostra a temperatura constante. Após isso, é realizada a correlação matemática entre o volume de gás inserido, a pressão empregada e a velocidade que o gás leva para ocupar todos os espaços vazios (poros) da amostra a uma dada temperatura. Através dessa correlação, é possível obter informações sobre a área de superfície e o volume dos poros contidos na amostra.[63]

A Figura 4.18 mostra isotermas de sorção de N_2 obtidas através de análise BET para nanofibras porosas de poliacrilonitrila (PAN) e β-ciclodextrina (β-CD).[64] No gráfico é possível observar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. Além das isotermas, após o ensaio, a análise fornece a área de superfície, o volume do poro e a média do tamanho do poro (nm) para cada amostra, além de informações como o volume dos mesoporos e microporos formados. Nesse trabalho, diferentes proporções de PAN:β-CD foram utilizadas visando à obtenção de diferentes áreas de superfície específicas e densidade de poros na superfície das nanofibras.[64] Nota-se na Fig. 4.18 que a amostra pura de PAN (1:0) apresenta o menor volume de adsorção de N_2, enquanto a amostra composta por PAN:β-CD na proporção de 1:0,8 é a que apresenta maior volume de adsorção de N_2, sugerindo a formação de uma maior quantidade de poros na superfície das nanofibras. Os resultados mostraram ainda que as nanofibras formadas nessa proporção apresentaram os poros com o menor tamanho médio (2,18 nm) e, por consequência, com a maior área de superfície. Outros exemplos de aplicação da técnica de BET para análise da área de superfície e porosidade de nanofibras eletrofiadas podem ser encontrados na literatura.[65,66]

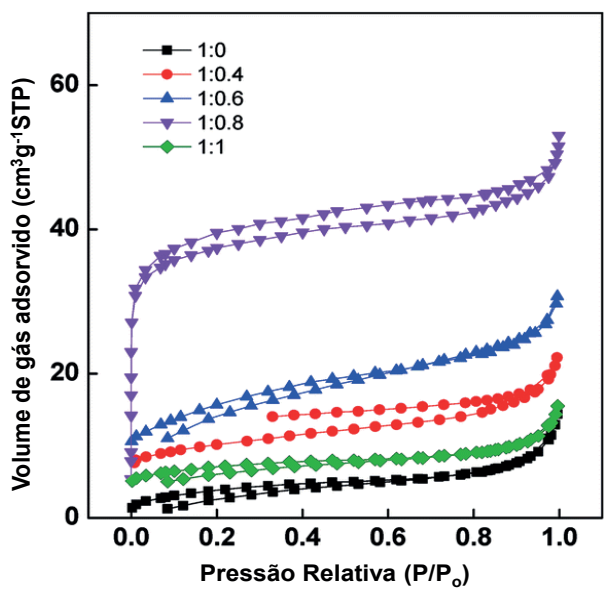


Figura 4.18. Isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio (N_2) em nanofibras porosas de carbono ($PCNF_{β\text{-}CD}$) obtidas para diferentes proporções de PAN/β-CD. Adaptada da referência[64] sob os termos da licença Creative Commons 3.0 Unported (CC BY-NC 3.0). Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

4.6.2 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato ou molhabilidade são muito úteis na determinação das interações entre a superfície de uma amostra sólida de interesse (ou de um substrato) e um líquido, fornecendo informações sobre a natureza hidrofílica (e/ou hidrofóbica) de superfícies, e, podendo também ser utilizada para cálculo da energia de superfície (a partir do ângulo de contato), bem como de suas componentes polares e apolares.[67] O método de determinação do ângulo de contato pela gota séssil consiste na medida do ângulo θ que é formado entre o plano da tangente à superfície do líquido e o plano da tangente à superfície do sólido, conforme ilustra a Figura 4.19. Através da determinação do ângulo θ formado, uma amostra (ou substrato) será considerada hidrofílica se o ângulo de contato de uma gota de água for menor ou igual a 90º, hidrofóbico se o ângulo for 150º ≥ θ > 90º e superhidrofóbico se 180º ≥ θ > 150º.[68] Para solventes hidrofóbicos, define-se de maneira análoga a oleofilicidade e a oleofobicidade, no entanto, não há um consenso para o ângulo limite.[68]

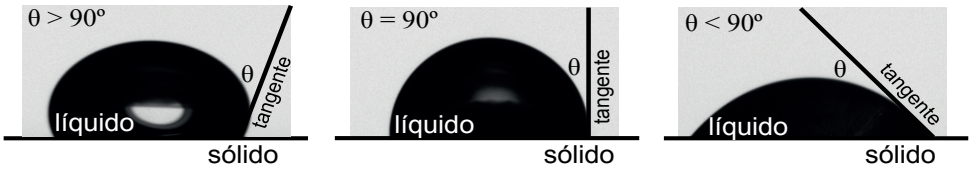


Figura 4.19. Representação esquemática do ângulo formado entre a gota de um líquido e a superfície de um sólido.

Ao depositar uma gota sobre uma superfície, imediatamente ocorre a formação de três interfaces que, numa situação de equilíbrio, estão relacionadas pela equação de Young[69] (Equação 4.8):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG}\cos(\theta) \qquad (4.10)$$

, onde γ representa as tensões superficiais sólido-gás (γ_{SG}), sólido-líquido (γ_{SL}), líquido-gás (γ_{LG}), e θ o ângulo de contato formado entre o substrato e o perímetro da gota. As medidas de ângulo de contato (através da técnica da gota séssil) são realizadas utilizando um goniômetro, com câmera CCD acoplada para aquisição de imagens e software para cálculo do ângulo obtido.

Medidas de ângulo de contato são muito empregadas para avaliação das propriedades químicas da superfície de fibras eletrofiadas, fornecendo informações fundamentais para aplicações desses nanomateriais, nas quais a propriedade de adesão é determinante, tais como em aplicações de engenharia de tecidos (curativos ou materiais de enxerto),[70] na produção de materiais de suporte para o cultivo de células (*scaffolds*),[71] na

produção de materiais de cobertura (*coatings*),[72] ou mesmo na produção de biossensores e na imobilização de componentes biológicos.[73] A molhabilidade das fibras eletrofiadas pode ser controlada/ajustada conforme a necessidade, através da inserção de materiais que confiram maior hidrofobicidade/hidrofilicidade, na formação de compósitos ou fibras híbridas.[71,72,74]

O trabalho de Dufficy *et al.*[74] reporta o estudo da molhabilidade de nanofibras eletrofiadas de PAN modificadas com partículas de sílica pirogênica com funcionalidades hidrofóbicas (R805) ou hidrofílicas (A150). A Figura 4.20 mostra as medidas de absorção de água em fibras de PAN/A150 (Figura 4.20a) e de PAN (Figura 4.20b), bem como os resultados de medidas de ângulo de contato para as fibras sem e com inserção de partículas de sílica (R805 e A150). Os resultados mostram que fibras contendo as partículas hidrofóbicas R805 absorvem apenas 8% da água (em relação ao peso da manta) em 15 minutos, enquanto que as fibras produzidas com inserção de partículas hidrofílicas A150 absorvem 425% da água (em relação ao peso da manta) no mesmo período, demonstrando a versatilidade das partículas utilizadas na modificação da superfície das fibras. Além disso, os resultados exibidos na Figura 4.20c mostram que as nanofibras contendo diferentes porcentagens de R805 (0,5%, 1,3% e 2,2%) exibem ângulo de contato aparente acima de 130º, enquanto mantas semelhantes modificadas com A150 exibem ângulo de contato estático de aproximadamente 30º.

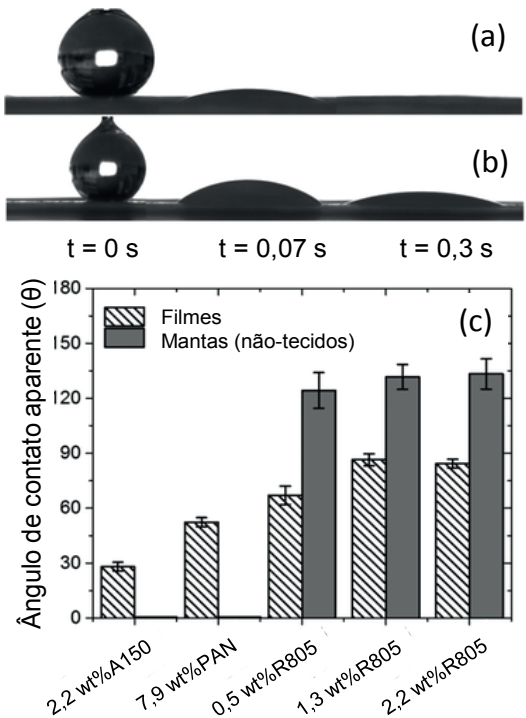


Figura 4.20. (a) Medidas de absorção de água em PAN/A150, (b) em fibras eletrofiadas de PAN e (c) ângulo de contato aparente para filmes e fibras eletrofiadas com e sem incorporação de partículas de sílica. Adaptada com permissão da referência [74]. Copyright 2015 American Chemical Society.

4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização de fibras eletrofiadas é uma etapa essencial na determinação das características do material produzido, as quais são fundamentais para determinar o desempenho na aplicação de interesse. Nesse capítulo, foram apresentadas de forma sucinta as principais técnicas de caracterização morfológica, estrutural, mecânica, térmica e de superfície utilizadas para análise de fibras eletrofiadas. Nas caracterizações morfológicas, as técnicas de MO, MEV e MET e AFM foram abordadas, sendo a microscopia óptica e eletrônica frequentemente as técnicas de caracterização mais utilizadas para verificação da formação ou não de mantas com morfologia adequada (com ausência e defeitos superficiais). As técnicas microscópicas podem ainda ser utilizadas na determinação do diâmetro, distribuição de tamanhos (homogeneidade), porosidade, espessura das mantas e da composição das fibras formadas. Ainda, os microscópios eletrônicos de varredura frequentemente são associados ao equipamento de EDS, e, assim, fornecem informações quantitativas sobre os elementos químicos presentes na fibra. Já a AFM fornece imagens 2D e 3D das mantas formadas, além de informações quantitativas sobre a topografia e rugosidade da superfície das amostras. Nas técnicas de caracterização estrutural, foram abordadas as análises espectroscópicas de absorção/transmissão, luminescência e FTIR. Tal conjunto de técnicas conseguem fornecer informações sobre a estrutura química dos compostos formadores das fibras, bem como de interações entre os compostos em fibras compósitas ou híbridas. Nas técnicas de caracterização mecânicas, foram abordados os ensaios de tensão *versus* deformação e DMA, que são geralmente utilizadas na determinação das propriedades mecânicas das mantas, devido à dificuldade na separação e manipulação de uma única fibra. Nas caracterizações térmicas, foram abordadas as técnicas de TG, DTG, DTA e DSC. Tal conjunto de técnicas são utilizadas para determinação da estabilidade térmica, da composição/pureza das fibras, bem como para determinação das temperaturas de T_g, T_m e T_c e medidas quantitativas de c_p, ΔH_C, ΔH_r e ΔH_f. Nas técnicas de caracterização de superfície, foram abordadas técnicas para avaliação da área de superfície e porosidade, mais especificamente o método de adsorção BET e análise de ângulo de contato. Deste modo, a utilização do conjunto de técnicas de caracterização aqui descritas resulta nas principais características exploradas em fibras eletrofiadas para aplicações diversas, conforme apresentado em detalhes nos próximos capítulos.

REFERÊNCIAS

1. Mani, P.; Ojha, A. A.; Reddy, V. S.; Mandal, S. ;*Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6772.

2. Stojanovska, E.; Canbay, E.; Pampal, E. S.; Calisir, M. D.; Agma, O.; Polat, Y.; Simsek, R.; Gundogdu, N. A. S.; Akgul, Y.; Kilic, A. ;*RSC Adv.* **2016**, *6*, 83783.

3. Širc, J.; Hobzová, R.; Kostina, N.; Munzarová, M.; Juklíčková, M.; Lhotka, M.; Kubinová, Š.; Zajícová, A.; Michálek, J. ;*J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 327369.

4. Raheja, A.; Chandra, T. S.; Natarajan, T. S. ;*Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 254101.

5. Vinet, L.; Zhedanov, A. ;*J. Phys. A Math. Theor.* **2011**, *44*, 085201.

6. Bonnamy, S.; Oberlin, A. *Transmission Electron Microscopy*; Carter, C. B.; Williams, D. B., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016.

7. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig, A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer US: Boston, MA, 1992; Vol. 69.

8. Rodrigues, B. V. M.; Andre, R. da S.; Mercante, L. A.; Corrêa, D. S. In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 197–232.

9. Palcsó, B.; Kazsoki, A.; Herczegh, A.; Ghidán, Á.; Pinke, B.; Mészáros, L.; Zelkó, R. ;*Nanomaterials* **2022**, *12*, 1.

10. Llorens-Gámez, M.; Serrano-Aroca, Á. ;*Polymers (Basel).* **2018**, *10*, 405.

11. Roodbar Shojaei, T.; Hajalilou, A.; Tabatabaei, M.; Mobli, H.; Aghbashlo, M. In *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp. 491–522.

12. Shin, Y. C.; Lee, J. H.; Kim, M. J.; Hong, S. W.; Kim, B.; Hyun, J. K.; Choi, Y. S.; Park, J.-C.; Han, D.-W. ;*J. Biol. Eng.* **2015**, *9*, 22.

13. Terra, I. A. A.; Aoki, P. H. B.; Delezuk, J. A. D. M.; Martins, M. A.; Manrich, A.; Silva, M. J.; Costa, M. M. da; Torres, B. B. M.; Jr., W. A.; Ferreira, C. S. G.; Sousa, M. da S.; Volpati, D.; Miranda, P. B. In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 497–590.

14. Solé, J. G.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; Wiley, 2005.

15. Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and spectroscopy: An introduction to vibrational and electronical spectroscopy*; Dover Publications: New York, 1978.

16. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Lakowicz, J. R., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2006.

17. Electromagnetic Wave Spectrum https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Visible_spectrum_illustrations#/media/File:Electromagnetic_spectrum_-eng.svg (accessed Dec 1, 2022).

18. Zhi, X.; Wang, H.; Wei, X.; Zhang, Y.; An, Y.; Qi, H.; Liu, J. ;*Nanomaterials* **2021**, *11*, 1977.

19. Terra, I. A. A.; Sanfelice, R. C.; Valente, G. T.; Correa, D. S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 1.

20. Baer, D. R.; Engelhard, M. H. ;*J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2010**, *178–179*, 415.

21. Sci, J. V.; Stevie, F. A.; Donley, C. L. ;*J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, *38*, 043206.

22. Krishna, D. N. G.; Philip, J. ;*Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, *12*, 100332.

23. Ribeiro, E. S.; Francisco, M. S. P.; Gushikem, Y.; Gonçalves, J. E. ;*Rev. Chemkeys* **2018**, 1.

24. Seah, M. P. ;*Surf. Interface Anal.* **1980**, *2*, 222.

25. GhavamiNejad, A.; Rajan Unnithan, A.; Ramachandra Kurup Sasikala, A.; Samarikhalaj, M.; Thomas, R. G.; Jeong, Y. Y.; Nasseri, S.; Murugesan, P.; Wu, D.; Hee Park, C.; Kim, C. S. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12176.

26. Can-Herrera, L. A.; Ávila-Ortega, A.; de la Rosa-García, S.; Oliva, A. I.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Cervantes-Uc, J. M. ;*Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 502.

27. Chen, M.; Besenbacher, F. ;*ACS Nano* **2011**, *5*, 1549.

28. Deitzel, J. M.; Kosik, W.; McKnight, S. H.; Beck Tan, N. C.; DeSimone, J. M.; Crette, S. ;*Polymer (Guildf).* **2001**, *43*, 1025.

29. Hunley, M. T.; Harber, A.; Orlicki, J. A.; Rawlett, A. M.; Long, T. E. ;*Langmuir* **2008**, *24*, 654.

30. Neo, Y. P.; Swift, S.; Ray, S.; Gizdavic-Nikolaidis, M.; Jin, J.; Perera, C. O. ;*Food Chem.* **2013**, *141*, 3192.

31. Zhang, Y. Z.; Wang, X.; Feng, Y.; Li, J.; Lim, C. T.; Ramakrishna, S. ;*Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1049.

32. Wang, J.; Pan, K.; He, Q.; Cao, B. ;*J. Hazard. Mater.* **2013**, *244–245*, 121.

33. Zhang, Y.; Huang, Z.; Xu, X.; Lim, C. T.; Ramakrishna, S. ;*Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3406.

34. Zhang, W.; Wang, X.; Wu, J.; Wang, X.; Lv, X.; Liu, G.; Li, B.; Zhou, J.; Xie, E.; Zhang, Z. ;*Appl. Surf. Sci.* **2022**, *602*, 154303.

35. Kang, H. B.; Chang, J.; Koh, K.; Lin, L.; Cho, Y. S. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10576.

36. Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 133.

37. Mai, Z.; Fan, S.; Wang, Y.; Chen, J.; Chen, Y.; Bai, K.; Deng, L.; Xiao, Z. ;*J. Memb. Sci.* **2022**, *643*, 120045.

38. Samadi, M.; Shivaee, H. A.; Zanetti, M.; Pourjavadi, A.; Moshfegh, A. ;*J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *359*, 42.

39. Ago, M.; Jakes, J. E.; Johansson, L. S.; Park, S.; Rojas, O. J. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6849.

40. Zucchelli, A.; Focarete, M. L.; Gualandi, C.; Ramakrishna, S. ;*Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 339.

41. Shakil, U. A.; Hassan, S. B. A.; Yahya, M. Y.; Nauman, S. ;*Polym. Compos.* **2020**, *41*, 2288.

42. Chew, S. Y.; Hufnagel, T. C.; Lim, C. T.; Leong, K. W. ;*Nanotechnology* **2006**, *17*, 3880.

43. Molnar, K.; Vas, L. M.; Czigany, T. ;*Compos. Part B Eng.* **2012**, *43*, 15.

44. Bazbouz, M. B.; Stylios, G. K. ;*J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 1719.

45. Lin, Y.; Clark, D. M.; Yu, X.; Zhong, Z.; Liu, K.; Reneker, D. H. ;*Polymer (Guildf).* **2012**, *53*, 782.

46. Haque, M. A.; Saif, M. T. A. ;*Exp. Mech.* **2003**, *43*, 248.

47. Tan, E. P. S.; Lim, C. T. ;*Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1102.

48. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*; 2001.

49. Canevarolo Jr, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros.*; Artliber, 2004.

50. Seifi, H.; Gholami, T.; Seifi, S.; Ghoreishi, S. M.; Salavati-Niasari, M. ;*J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *149*, 104840.

51. Ionashiro, M. *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*; Giz Editorial: São Paulo, 2004.

52. Darzi, M. E.; Golestaneh, S. I.; Kamali, M.; Karimi, G. ;*Renew. Energy* **2019**, *135*, 719.

53. Park, Y.; You, M.; Shin, J.; Ha, S.; Kim, D.; Heo, M. H.; Nah, J.; Kim, Y. A.; Seol, J. H. ;*Sci. Rep.* **2019**, *9*, 3026.

54. Nagiah, N.; Murdock, C. J.; Bhattacharjee, M.; Nair, L.; Laurencin, C. T. ;*Sci. Rep.* **2020**, *10*, 609.

55. Andre, R. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Paris, E. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*RSC Adv.* **2015**, *5*, 73875.

56. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. De *Análise térmica de materiais*; 2009.

57. Pourmortazavi, S. M.; Kohsari, I.; Zandavar, H.; Foroutan Koudehi, M.; Mirsadeghi, S. ;*Cellulose* **2019**, *26*, 4405.

58. Zhang, H.; Xia, J. Y.; Pang, X. L.; Zhao, M.; Wang, B. Q.; Yang, L. L.; Wan, H. S.; Wu, J. B.; Fu, S. Z. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *73*, 537.

59. Khan, W. S. ;*J. Therm. Eng.* **2017**, *3*, 1375.

60. Mercante, L.; Andre, R.; Macedo, J.; Pavinatto, A.; Correa, D. ;*Quim. Nova* **2021**, *44*, 717.

61. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298.

62. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

63. Anovitz, L. M.; Cole, D. R. ;*Rev. Mineral. Geochemistry* **2015**, *80*, 61.

64. Zhang, H.; Xie, Z.; Wang, Y.; Shang, X.; Nie, P.; Liu, J. ;*RSC Adv.* **2017**, *7*, 55224.

65. Wang, W.; Wang, H.; Wang, H.; Jin, X.; Li, J.; Zhu, Z. ;*RSC Adv.* **2018**, *8*, 28480.

66. Song, Y. W.; Heo, K.; Lee, J.; Hwang, D.; Kim, M. Y.; Kim, S. J.; Kim, J.; Lim, J. ;*RSC Adv.* **2021**, *11*, 31855.

67. Matijević, E. *Surface and Colloid Science*; Matijević, E., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2001; Vol. 154.

68. Law, K.-Y. ;*J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 686.

69. Yamaguchi, Y.; Kusudo, H.; Surblys, D.; Omori, T.; Kikugawa, G. ;*J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 044701.

70. Perumal, G.; Pappuru, S.; Chakraborty, D.; Maya Nandkumar, A.; Chand, D. K.; Doble, M. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *76*, 1196.

71. Niemczyk-Soczynska, B.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 2636.

72. Alam, A. K. M. M.; Ewaldz, E.; Xiang, C.; Qu, W.; Bai, X. ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 2092.

73. Nicolini, A. M.; Fronczek, C. F.; Yoon, J.-Y. ;*Biosens. Bioelectron.* **2015**, *67*, 560.

74. Dufficy, M. K.; Geiger, M. T.; Bonino, C. A.; Khan, S. A. ;*Langmuir* **2015**, *31*, 12455.

SOBRE OS AUTORES

RAFAELA CRISTINA SANFELICE: Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (2008), mestrado (2010) e doutorado (2014) em Engenharia e Ciência de materiais pelo Instituto de Física de São Carlos (2010). Realizou por 2 anos pós-doc na Embrapa Instrumentação atuando no desenvolvimento de plataformas poliméricas nanoestruturadas para aplicação em sensores e biossensores. Realizou pós doc no exterior por um ano e meio, na Universidade Tecnológica de Clausthal, na cidade de Clausthal-Zellerfeld na Alemanha. Atualmente é professora da Universidade Federal de Alfenas, Campus de Poços de Caldas -MG. Na área de pesquisa, faz parte do Grupo de Bioprocessos do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica - PMPIT - UFTM. Nos programas de pós-graduação da Unifal, atua no programa de pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) no programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).
http://lattes.cnpq.br/3030346954671333

ADRIANA PAVINATTO: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Química (2008), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2010) e doutorado em Química - ênfase Físico-Química (2014) obtidos pela Universidade de São Paulo (USP - São Carlos). Realizou pós-doutorado pela Embrapa Instrumentação - São Carlos, com período no exterior na Universidade da Califórnia, campus de San Diego (UCSD) (2017). É professora e pesquisadora na Universidade Brasil (UB) desde 2017, campus de São Paulo, atuando como orientadora nos programas de mestrado e doutorado em Engenharia Biomédica (PPGEB). Têm experiência nas áreas de Ciência e Engenharia de Materiais e Química, com ênfase para os seguintes temas: produção e caracterização de filmes finos; produção e caracterização de biomateriais ativos para aplicações biomédicas e desenvolvimento de (bio) sensores com plataforma nanoestruturada.
http://lattes.cnpq.br/7740074487398875

IDELMA APARECIDA ALVES TERRA: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Física pela Universidade de São Paulo (2004), graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Química pela Universidade de São Paulo (2007), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (2007) e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais também pela Universidade de São Paulo (2013). Ganhadora do prêmio CAPES Melhor Tese 2014. Pós-doutorado na USP (2015-2016) e na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Instrumentação (2016-2019). Tem experiência na área de Física, com ênfase em Física e espectroscopia óptica, atuando principalmente nos seguintes temas: vidros, nanocristais, nanofibras co-dopados Terras Raras e desenvolvimento e aprimoramento sensores. Também lecionou como docente na UFSCar pelo Departamento de Física (2018-2020). Atualmente, Fundadora da Idelma Terra Educação e Desenvolvimento Pessoal ênfase em comunicação e oratória, atua com treinamento e consultoria, especializada em graduados e pós-graduandos.
http://lattes.cnpq.br/2623165325271616

CAPÍTULO 5

FIBRAS ELETROFIADAS OBTIDAS A PARTIR DE BIOPOLÍMEROS E RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

DOI: 10.22533/at.ed.5282313125

Elisabete Frollini
Departamento de Físico-Química, Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Filipe Biagioni Habitzreuter
Departamento de Físico-Química, Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Sérgio Paulo Campana Filho
Departamento de Físico-Química, Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

5.1 INTRODUÇÃO

A eletrofiação de biopolímeros e materiais lignocelulósicos para a produção de mantas de nanofibras tem gerado interesse crescente, tanto no meio acadêmico como empresarial, em consequência da abundância natural, variabilidade estrutural, e das propriedades físico-químicas e atividades biológicas, sobretudo dos biopolímeros, e da enorme gama de aplicações dos materiais resultantes.

De fato, a natureza é abundante em fontes de biomassas renováveis ricas em biopolímeros e materiais lignocelulósicos, o que confere atratividade pelo baixo custo das matérias primas, mais ainda se considerados os rejeitos da indústria pesqueira ricos em quitina (*e.g.*, carapaças de caranguejos e cascas de camarões), e produtos da agroindústria ricos em celulose e lignina (*e.g.*, bagaço de cana de açúcar) e em amido (*e.g.*, féculas de batata e mandioca). Celulose, amido e quitina são os polissacarídeos mais abundantes da biosfera, enquanto quitosana, carragenina, alginato e as gomas vegetais (*e.g.*, goma do cajueiro) e microbianas (*e.g.*, goma xantana), embora tenham ocorrência natural bem mais limitada, também são biopolímeros, os quais são produzidos em escala industrial por processos extrativos, de fermentação ou pela conversão química

ou enzimática. A lignina, estrutura complexa e reticulada de unidades aromáticas encontrada na maioria das espécies vegetais, é abundantemente produzida a partir de materiais lignocelulósicos e, bem como os polissacarídeos citados e as proteínas abundantemente presentes na natureza (*e.g.*, zeína), integra a classe dos biopolímeros.

Apesar da abundância natural e do conhecimento consolidado sobre as relações entre as estruturas e as propriedades dos biopolímeros, o que favorece o desenvolvimento de tecnologia visando ao seu processamento industrial e a sua inserção na cadeia comercial, geralmente é necessário executar etapas, mais ou menos complexas e custosas a depender da biomassa, para extrair ou produzir os biopolímeros a serem processados por eletrofiação. Adicionalmente, a execução desses procedimentos pode produzir efluentes agressivos ao meio ambiente, os quais devem ser adequadamente tratados antes do descarte. Tais aspectos correspondem às principais desvantagens dos biopolímeros em comparação aos polímeros sintéticos, *i.e.*, os produtos da polimerização de monômeros da cadeia petroquímica. Além disso, como será discutido ao longo deste capítulo, a eletrofiação de biopolímeros contempla importantes desafios científicos e tecnológicos que já foram, em certa medida, satisfatoriamente superados nos casos de muitos polímeros sintéticos.

5.2 POLIELETRÓLITOS

Polieletrólitos são polímeros que contêm em sua estrutura química grupos ionizáveis carregados positivamente ou negativamente. A produção de fibras eletrofiadas de polieletrólitos é, no geral, mais complexa do que a dos polímeros neutros. Muitas dificuldades decorrem da mobilidade relativamente baixa do polieletrólito, o que pode causar instabilidades no jato de eletrofiação, e do fato que muitos polieletrólitos são solúveis apenas em água, o que não é favorável ao processo devido à alta tensão superficial da água.[1] No entanto, soluções de polieletrólitos exibem alta condutividade elétrica e alta densidade de carga líquida devido ao movimento dos poliíons e contra-íons. Esse aumento na densidade de carga líquida pode resultar em reduzidos diâmetros de fibras eletrofiadas, devido à maior repulsão entre as cargas e ao alongamento no jato de eletrofiação.[2] Adicionalmente, em solução, os polieletrólitos apresentam geralmente uma conformação estendida devido à repulsão entre as cargas eletrostáticas presentes ao longo da cadeia polimérica e ao rearranjo de contra-íons. Conforme a concentração do polieletrólito aumenta, aproximando-se do chamado regime concentrado, as interações eletrostáticas são blindadas, e a dinâmica da solução se aproxima daquela de um polímero neutro. A blindagem de cargas também pode ocorrer pela adição de sais às soluções de polieletrólitos e, à medida que as cargas eletrostáticas são blindadas, as interações repulsivas diminuem e a cadeia assume conformações enoveladas, as quais favorecem o emaranhamento entre as cadeias, aumentando a viscosidade do meio.[2]

Polissacarídeos polianiônicos e policatiônicos, assim como polieletrólitos obtidos pela derivatização de polissacarídeos, são excelentes candidatos para uso em sistemas biológicos, devido às propriedades que apresentam, tais como biocompatibilidade, atoxicidade e biodegradabilidade[3] A quitosana, por exemplo, é um polissacarídeo insolúvel em água, mas solúvel em solução aquosa diluída de ácidos (*e.g.*, acético, clorídrico, fórmico e lático).[4] Na presença de pequenas quantidades de ácido, a quitosana pode também ser solúvel em misturas de água-metanol, água–etanol e água–acetona. A solubilidade nesses meios é decorrente da presença de grupos amino (pKa ≈ 6,1) em sua estrutura química, os quais atuam como base de Lewis em meio ácido e são protonados, levando à formação de um polieletrólito carregado positivamente,[5] conforme mostrado na Figura 5.1.

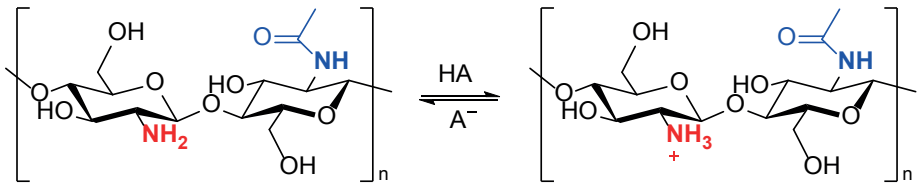


Figura 5.1. Exemplo da formação de grupos amônio pela protonação de grupos amino das unidades glicosamina (GlcN) de quitosana por ácido (HA), gerando cargas positivas ao longo das cadeias poliméricas, o que converte quitosana em polieletrólito catiônico.

A depender da massa molecular da quitosana, suas soluções aquosas podem exibir viscosidade intrínseca elevada ([η] > 1.000 mL/g), dificultando o processo de eletrofiação. Por exemplo, uma solução aquosa de quitosana com massa molar média de $1{,}095\times10^6$ g/mol em 90% de ácido acético (1% a 2,75% de quitosana, limite máximo possível) apresentou viscosidade muito elevada (([η] > 1.500 mL/g), o que impediu a formação do jato polimérico sob a ação do campo elétrico. Para contornar essa situação, os autores promoveram a despolimerização da quitosana em condições que levaram a formação de quitosana com massa molar média de 2.94×10^5 g/mol, o que viabilizou a eletrofiação de soluções aquosas (80% e 70% de ácido acético) contendo 7 % e 7.5 % de quitosana.[5]

O ácido algínico é um polissacarídeo de origem natural muito usado na forma de sais, como é o caso do alginato de sódio (Fig. 5.2), um polieletrólito aniônico solúvel em água. Como polieletrólitos, as cadeias dos alginatos têm conformações estendidas em meio aquoso, e não assumem conformações que favoreçam o emaranhamento de cadeias, mesmo usando altas concentrações de sais. A persistência de conformações estendidas é atribuída, principalmente, a interações intramoleculares *via* ligações hidrogênio, que dificultam a eletrofiação de soluções aquosas de alginatos. Glicerol foi usado como um co-solvente polar forte para obtenção de fibras homogêneas de alginato de sódio. A adição de glicerol diminuiu a tensão superficial e a condutividade elétrica da solução de alginato, ao mesmo tempo que aumentou a viscosidade da solução, provavelmente com a contribuição do emaranhamento de cadeias.[6]

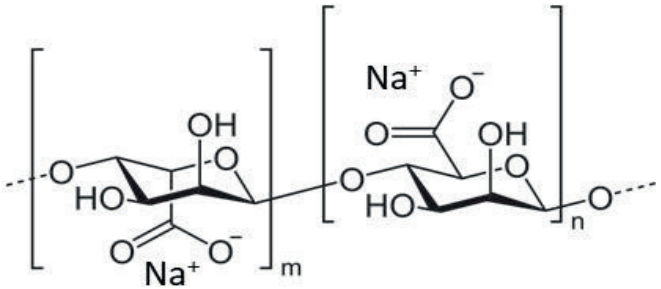


Figura 5.2. Estrutura química do alginato de sódio.

5.3 BIOPOLÍMEROS ELETROFIÁVEIS

A definição mais amplamente aceita de biopolímeros é de que estes são polímeros produzidos por organismos vivos e que, portanto, ocorrem naturalmente.[7] Assim, há uma ampla gama de diferentes biomassas que são ricas em biopolímeros (Tabela 5.1 e Fig. 5.3), tais como celulose, amido, quitina, alginato, carragenina, gomas, resinas e proteínas, as quais devem ser adequadamente processadas de maneira a permitir a extração do biopolímero com elevado rendimento e sem provocar, tanto quanto possível, danos às estruturas, propriedades e funcionalidades dos mesmos. Como mencionado, as biomassas ricas em biopolímeros podem ser oriundas da pesca intensiva (*e.g.*, quitina é extraída de cascas de camarões), da agroindústria (*e.g.*, celulose e lignina são produzidos a partir de materiais lignocelulósicos), da atividade extrativa (*e.g.*, goma do cajueiro) e de algas marinhas (*e.g.*, alginato, carragenina), mas também há processos de fermentação que são empregados para a produção de gomas (*e.g.*, goma xantana) e reações pós-extração visando modificar a estrutura do biopolímero e suas propriedades (*e.g.*, conversão de quitina em quitosana; carboximetilação de celulose).

Tabela 5.1. Exemplos de alguns dos mais importantes biopolímeros, características estruturais, abundância natural relativa e biomassas em que ocorrem.

Biopolímero	Tipo de cadeia ligações	Unidade Estrutural	Abundância Relativa	Biomassa	Ref.
Amido	Linear/Amilose α(1-4)	Glc	++++	Féculas Grãos Tubérculos	8
	Ramif./Amilopectina α(1-4) e α(1-6)	Glc	++++		
Alginato	Linear α(1-4) e α(1-6)	Man/Gul	+++	Algas marrons	9
Quitina	Linear β(1-4)	GlcNAc/GlcN	++++	Exoesqueletos	10
Quitosana	Linear β(1-4)	GlcNAc/GlcN	++	Paredes celulares	11
Celulose	Linear β(1-4)	Glc	+++++	Fibras vegetais	12

Glc = D-glucopiranose; Man = D-manuronila; Gul = L-guluronila; GlcNaC = 2-desoxi-acetamido-D-glucopiranose; GlcN = 2-desoxi-amino-D-glucopiranose.

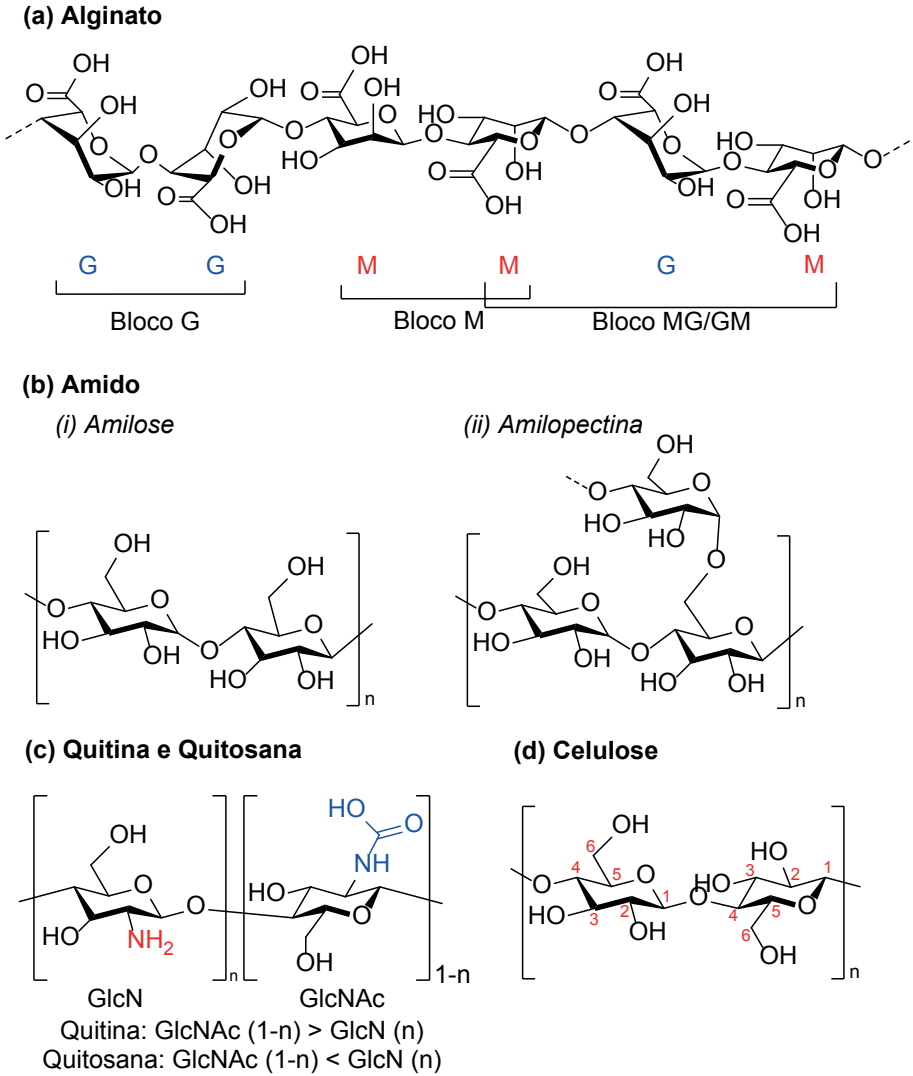


Figura 5.3. Estruturas dos polissacarídeos: (a) alginato, (b) amido, (c) quitina e quitosana e (d) celulose.

O processamento de biopolímeros por eletrofiação, visando à produção de materiais micro/nanoestruturados para as mais diversas finalidades, tem forte apelo ambiental e elevado potencial para constituir-se em importante atividade vinculada ao desenvolvimento sustentável e aderente aos conceitos da economia circular e da bioeconomia. A gama de aplicações e a potencialidade para o desenvolvimento de novos materiais bio-baseados e de inovação tecnológica, vêm sendo ampliadas ao longo dos últimos 30 anos.[13–19] Adicionalmente, os biopolímeros apresentam reconhecida potencialidade para o emprego em eletrofiação verde, processo no qual solventes e outros insumos empregados em sua execução são considerados verdes, *i.e.*, ambientalmente amigáveis.[20]

Entretanto, é importante destacar que a natureza predominantemente hidrofílica e a solubilidade restrita a meios aquosos de grande parte dos biopolímeros são fatores fortemente limitantes ao processamento por eletrofiação devido à elevada constante dielétrica e baixa volatilidade da água. Assim, a dissolução de biopolímeros visando o processo de eletrofiação demanda o uso de solventes orgânicos voláteis e de outras estratégias, como a composição de blendas com outros biopolímeros e polímeros sintéticos, que é frequentemente aplicada visando à produção de materiais eletrofiados com propriedades mecânicas adequadas. Também no sentido de melhorar as propriedades mecânicas das mantas, é frequente a realização de reação de entrecruzamento covalente utilizando agentes reticulantes, em geral compostos bifuncionais (*e.g.*, dialdeídos)[21], epóxidos (*e.g.*, epicloridrina)[22] e tripolifosfato de sódio (TPP)[23], o qual é empregado para promover a reticulação iônica. Entretanto, apesar da eletrofiação de biopolímeros frequentemente demandar o uso de insumos que não são considerados ambientalmente amigáveis, como polímeros sintéticos e solventes orgânicos, é comum denominar o processo como eletrofiação verde e seus produtos de nanofibras verdes.[20] O desenvolvimento de derivados que apresentem melhor eletrofiabilidade, preservando características tais como massa molecular e a bioatividade do biopolímero de partida ou ainda que agreguem novas funcionalidades, também é uma alternativa interessante. Nas aplicações voltadas para encapsulação e liberação controlada de fármacos, desenvolvimento de curativos e de outros biomateriais, além de ser recomendável evitar o uso de solventes orgânicos, é adicionalmente importante contemplar aspectos de biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade, presentes em alguns biopolímeros como, por exemplo, quitina e quitosana.

5.3.1 Alginato

Alginatos são biopolímeros aniônicos encontrados em algas marinhas marrons (*e.g.*, *Laminaria hyperborea, Ascophyllum nodosum, Macrocystis pyrifera*), onde atuam como proteção, e em algumas bactérias (*e.g.*, *Azotobacter vinelandii*) como elemento capsular.[24] Os alginatos são constituídos por unidades de ácido β-D-manurônico (Man) e ácido α-L-gulurônico (Gul) unidas por ligações glicosídicas do tipo β-(1→4) (Figura 5.3a), distribuídas ao longo da cadeia do polímero.[25] O uso do termo no plural , *i.e.*, alginatos, tem como objetivo destacar a grande variabilidade no comportamento físico-químico em decorrência de alguns fatores como composição, massa molar, proporções e sequência de ligações das unidades Man e Gul, que também é relacionada às condições ambientais da fonte e mudanças climáticas relevantes.[5,25] A Figura 5.3a indica tal variabilidade, onde são apresentados os blocos que formam os diferentes alginatos (blocos G, M e MG).

Os processos industriais de extração dos alginatos são baseados na imersão de algas marinhas acidificadas em solução de carbonato de sódio para converter o ácido algínico insolúvel em alginato de sódio, que é hidrossolúvel.[5,25] Em função de suas

propriedades singulares, principalmente a capacidade de promover gelificação e atuar como espessante de soluções, bem como ser empregado como suporte de imobilização, os alginatos são amplamente utilizados nas indústrias alimentícias, de cosméticos, farmacêutica, têxtil e de papel. No caso de aplicações biomédicas, os alginatos apresentam propriedades interessantes, tais como elevada capacidade de absorção, biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade.[26] Para reduzir as chances de reações alérgicas, é importante que os procedimentos de purificação sejam criteriosamente desenhados e executados, de modo a eliminar contaminantes o tão completamente quanto possível, e para garantir um controle aceitável sobre suas propriedades físico-químicas e taxa de biodegradação.[27,28]

Apesar das interessantes propriedades dos alginatos que favorecem sua processabilidade por outras técnicas, seu processamento por eletrofiação é bastante dificultado quando utilizado puro, assim como ocorre com amido. Suas características polieletrolíticas, tendência a elevada gelificação em baixas concentrações, alta condutividade elétrica e tensão superficial são alguns exemplos de fatores que dificultam o processo de eletrofiação de alginatos.[26] No entanto, o principal fator que afeta negativamente a execução de eletrofiação de alginatos é a sua cadeia longa e rígida, resultante das numerosas ligações hidrogênio envolvendo os blocos G das cadeias poliméricas. Tais ligações tornam os enovelamentos entre cadeias mais difícil.[26] Desta forma, o uso de co-solventes, surfactantes, modificações químicas e misturas com outros polímeros também são comuns para produção de fibras eletrofiadas a partir de alginatos.

Chen e colaboradores[29] produziram fibras eletrofiadas de um derivado anfifílico de alginato, no qual foram adicionadas cadeias de amido por reação com octilamina. Este derivado, juntamente de PVA e tendo água como solvente, foi utilizado para formação de fibras por eletrofiação contendo um pesticida para sua liberação controlada. Outras modificações químicas são possíveis, tais como esterificação, oxidação e sulfatação, que reduzem a rigidez das cadeias, tornando possível a eletrofiação de alginatos.[26,30]

Exemplos que envolvem a utilização de outros polímeros, como poli(óxido de etileno) (PEO) e PVA são encontrados na literatura. Saquing e colaboradores[31] realizaram um extenso estudo envolvendo diferentes concentrações de PEO/alginato, bem como avaliaram diferentes massas moleculares de ambos os polímeros na formação de mantas por eletrofiação. Seus resultados indicaram que proporções PEO/alginato entre 60:40 a 50:50 na presença de surfactantes em meio aquoso podem resultar em mantas sem *beads*. PEO/Alginato também foram utilizados para produção de fibras eletrofiadas contendo nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), com objetivo de conferir propriedades antimicrobianas ao material.[32] Alginato, PVA e fibroína foram utilizados para confecção de mantas eletrofiadas contendo asiaticoside, um fármaco com propriedades antioxidantes, antiinflamatórias e potencial curativo de feridas em diabéticos.[33] Os resultados encontrados a partir de ensaios *in vivo* foram bastante promissores para sua utilização como curativos

de pele em pacientes diabéticos. Outra possibilidade de aplicação de mantas de nanofibras à base de alginatos consiste na sua utilização como embalagens, com propriedades bastante variadas devido à possibilidade de funcionalização com nanopartículas metálicas e utilização de outros polímeros.[30,34]

5.3.2 Amido

O amido (Fig. 5.3b) é um polissacarídeo encontrado em diversas espécies de vegetais, onde atua como reserva energética, e sua estrutura é formada por macromoléculas de amilose e amilopectina.[35,36] A amilose é um polímero de cadeia linear formado por moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo α-1,4. Por outro lado, a amilopectina, além das ligações presentes na amilose, apresenta ramificações formadas por ligações do tipo α-1,6 nos pontos de ramificação.[35] A proporção de amilose/amilopectina depende principalmente da espécie vegetal, mas alterações também são encontradas em variedades de uma mesma espécie e em função do grau de maturação da planta. Tal proporção exerce grande influência nas propriedades físico-químicas do amido.[35,36]

As principais vantagens do amido na produção de materiais envolvem o baixo custo, a abundância e a ampla distribuição geográfica.[37,38] Além disso, o amido é bastante versátil do ponto de vista de processamento, levando a grande interesse nesse biopolímero para aplicações em diversos setores industriais como o alimentício, farmacêutico, têxtil e petrolífero.[37] Dois fatores que facilitam seu processamento são sua solubilidade em solventes atóxicos e a possibilidade de poder ser processado na presença de plastificantes por meio de técnicas tradicionais de processamento de polímeros, como extrusão e moldagem por injeção. Algumas dessas aplicações incluem o uso do amido para o desenvolvimento ou formulação de emulsificantes, estabilizantes, ligantes, agentes gelificantes, coagulantes, lubrificantes, formadores de filme, espessantes e agentes de suspensão.[37,39] Além disso, o amido pode ser processado para formar materiais termoplásticos,[40] comestíveis e totalmente biodegradáveis.[41]

A técnica de eletrofiação tornou possível a fabricação de nanofibras de amido, e seu desenvolvimento passou por algumas dificuldades. A proporção entre amilose/amilopectina, por exemplo, desempenha papel fundamental na processabilidade do amido por eletrofiação.[42] Geralmente, são necessários elevados teores de amilose, cujas cadeias lineares facilitam a formação de fibras. As ramificações presentes na amilopectina são responsáveis pela baixa estabilidade do amido em água, além de dificultarem a formação de fibras sem *beads*. Como a maioria dos amidos naturais contêm cerca de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, a eletrofiação de amido não é trivial.[26,42]

Para contornar tais dificuldades, alguns trabalhos foram desenvolvidos a partir da purificação do amido, com objetivo de aumentar o teor de amilose. No entanto, esta etapa encarece consideravelmente o processo, o que o torna inviável comercialmente.[26]

Outra possibilidade envolveu a utilização de misturas de solventes, como dimetilsulfóxido/água, para produzir fibras de amido puro, porém as mantas obtidas eram quebradiças e pouco resistentes em água, limitando consideravelmente suas aplicações.[43] Além disso, em muitos casos é necessário que o coletor esteja imerso em solventes como metanol, etanol e até glicerol.[44] Wang e colaboradores[45] obtiveram mantas de amido com fibras alinhadas utilizando um coletor rotativo imerso em banho de etanol/água. No entanto, assim como em outros biopolímeros, alternativas para se produzir nanofibras de amido de modo mais fácil envolvem sua modificação química e/ou formação de blendas com outros polímeros eletrofiáveis, como veremos a seguir.

Uma das principais modificações químicas propostas para melhorar propriedades do amido consiste na sua esterificação. Propostas envolvendo uso de anidrido acético[46] e ácido fórmico[47,48] foram capazes de facilitar o processamento por eletrofiação, levando a fibras com diâmetros nanométricos, além de produzir mantas com boas propriedades mecânicas. Xu e colaboradores[49] produziram mantas de amido acetilado e avaliaram seu potencial como carreador de diclofenaco, obtendo mantas capazes de liberar o fármaco em períodos de até 24h.

Assim como em outros casos, a utilização de outros polímeros na formação de compósitos ou blendas pode facilitar o processamento por eletrofiação, além de melhorar diversas propriedades das mantas eletrofiadas. Polímeros já citados, como poli(ácido lático) (PLA), poli(ε-caprolacotona) (PCL) e poli(álcool vinílico) (PVA) são alguns exemplos utilizados na eletrofiação de amido.[42,43]

5.3.3 Quitina

Quitina (Fig. 5.3c) é um polissacarídeo de cadeia linear constituído por unidades de 2-desoxi-2-amino-D-glicopiranose (glucosamina/GlcN) e 2-desoxi-2-acetamido-D-glicopiranose (acetilglucosamina/GlcNAc) unidas por ligações β(1-4), com grande predomínio (> 80 %) do último tipo de unidade. É importante salientar que há duas estruturas polimorfas mais abundantes de quitina, a saber alfa-quitina e beta-quitina, que correspondem a diferentes arranjos das cadeias poliméricas nos domínios cristalinos. Na alfa-quitina, a polimorfa mais abundante, a orientação anti-paralela das cadeias favorece o estabelecimento de numerosas ligações hidrogênio intracadeias e intercadeias da mesma lamela e de diferentes lamelas, resultando em denso empacotamento. Na beta-quitina, as cadeias se alinham paralelamente, o que desfavorece o estabelecimento de ligações hidrogênio, sobretudo aquelas envolvendo cadeias de diferentes lamelas, o que resulta em empacotamento menos denso.[10,11]

Os procedimentos de extração da polimorfa alfa-quitina, a saber desproteinização, desmineralização e despigmentação, são mais severos em comparação com aqueles aplicados para a extração da beta-quitina, pois nas biomassas em que ocorre alfa-quitina

(30 - 40 %), sobretudo nas carapaças de caranguejos, o biopolímero está fortemente associado a proteínas (20 - 30 %) e carbonatos de cálcio e magnésio (20 - 25 %), além de ocorrerem baixos teores (< 1 % - 2 %) de pigmentos.[10,11] Em decorrência da severidade desses procedimentos é comum a ocorrência de despolimerização, *N*-desacetilação e de outras reações colaterais durante a extração de alfa-quitina, resultando em degradação de propriedades. Em gládios de lulas, a beta-quitina (≈ 40 %) ocorre associada a elevados teores de proteínas (≈ 60 %) e baixos teores de minerais (< 0,1 %), o que elimina a necessidade das etapas de desmineralização e despigmentação e permite a obtenção de beta-quitina de elevado grau de *N*-acetilação (GA > 80 %) e elevada massa molecular média ponderal (Mw ≈ 1,5 – 2,0 x 10^6 g mol^{-1}).[50]

Não há disponibilidade de solventes voláteis com aplicação prática para a eletrofiação de quitina, assim como ocorre com a celulose, devido à densa rede de ligações hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, o que limita severamente as interações com solventes. Para contornar tal dificuldade, pesquisadores utilizaram de líquidos iônicos para formar fibras de quitina por eletrofiação. Um exemplo consiste na mistura de derivados de imidazol com íons acetato (Fig. 5.4).[51–53] Como estes solventes não são voláteis, é necessário que as mantas sejam depositadas em banho de coagulação para remoção do solvente.

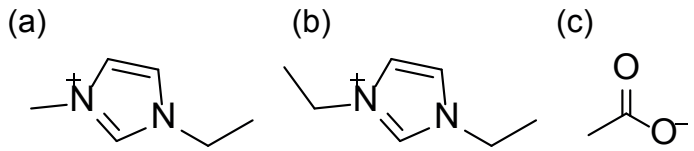


Figura 5.4. Estruturas de (a) 1-etil-3metil imidazol, (b) 1-3-dietil imidazol e (c) ânion acetato.

Outra alternativa encontrada para se utilizar quitina (e que também se aplica à celulose) em processos de eletrofiação, consiste na execução de acidólise controlada, *i.e.*, em condições tais que as regiões amorfas são predominantemente hidrolisadas, permitindo a produção de nanoestruturas denominadas *whiskers* que, a depender da razão de aspecto (comprimento/diâmetro), são classificados como nanocristais ou nanofibras.[54–56] Os *whiskers* de quitina podem ser coprocessados por eletrofiação quando combinados a biopolímeros e/ou polímeros sintéticos, ou podem ser depositados sobre mantas eletrofiadas, visando a melhora das propriedades mecânicas bem como a biocompatibilidade e biodegradabilidade do material final.

Além de acidólise, a ocorrência de numerosos grupos hidroxila nas cadeias de quitina permite que reações de derivatização sejam executadas de maneira a balancear ou acentuar características hidrofílicas, hidrofóbicas, e inserir grupos carregados positivamente ou negativamente nas cadeias do biopolímero.[57,58] Assim, a princípio é possível, com o adequado controle das características estruturais dos derivados de quitina, principalmente da natureza dos substituintes e dos graus de substituição (GS) e de acetilação (GA) mas

também do grau de polimerização, desenvolver novas alternativas e perspectivas para a eletrofiação desse importante biopolímero.

5.3.4 Quitosana

Quitosana (Fig. 5.3c), polissacarídeo de cadeia linear formado por unidades GlcNAc e GlcN com predomínio deste último tipo de unidade (> 60 %), ocorre nas paredes celulares de alguns fungos e leveduras, mas é produzida principalmente por *N*-desacetilação de quitina *via* processos termoquímicos ou enzimáticos. Os processos termoquímicos são os mais comumente empregados embora frequentemente as condições reacionais sejam severas e resultem em despolimerização, enquanto os processos mediados por enzimas são mais caros e lentos em comparação aos primeiros.[59]

O processo mais intensivamente empregado, tanto em laboratórios de pesquisa como na indústria, é a *N*-desacetilação por suspensão de quitina em solução aquosa de hidróxido de sódio (20 - 40 %) por tempos variáveis (1 - 6 horas) e sob aquecimento (80 - 120 °C), sendo que quitosanas *N*-acetiladas (GA ≈ 10 - 30 %) e Mw ≈ 0,8 – 5,0 x 10^5 g mol^{-1} são os produtos comerciais mais comuns. Quitosanas de elevada massa molecular ponderal (Mw ≈ 1 x 10^6 g mol^{-1}) e grau de acetilação variável (2 % < GA < 40 %) resultam do emprego do processo de desacetilação da beta-quitina assistido por ultrassom de alta intensidade (DAIUS), o qual é executado em condições reacionais brandas, *i.e.*, tratamento a 60 °C por 50 minutos.[50]

É importante ressaltar que as propriedades físico-químicas e atividades biológicas de quitosanas são fortemente dependentes do GA e do padrão de acetilação (PA), o qual expressa a sequência das unidades GlcN e GlcNAc ao longo da cadeia polimérica. Assim, mesmo possuindo massa molecular muito elevada (Mw ≈ 1 x 10^6 g mol^{-1}) e grau de acetilação relativamente elevado (GA = 35 %), quitosana com padrão de acetilação aleatório quase-ideal (PA ≈ 1,0) exibe hidrossolubilidade em meios moderadamente ácido (pH = 4,5) e ligeiramente alcalino (pH = 8,5), e também próximo à neutralidade (pH = 7,6), o que possibilitou o estudo inédito da interação de quitosana e modelos miméticos de membranas celulares em meio PBS, pH = 7,6.[60] Além disso, a susceptibilidade de quitosana à lisozima e, principalmente a taxa de hidrólise do biopolímero, depende tanto do GA quanto do PA, pois a ação enzimática é favorecida pela existência de sequências contendo 4 – 5 unidades GlcNAc consecutivas.[61] De fato, a taxa de hidrólise de quitosanas produzidas *via* processo DAIUS multi-etapas aumenta com o aumento de GA.[50]

Quitosana é um biopolímero que vem sendo intensivamente estudado e proposto para aplicações em diversas áreas há várias décadas devido às suas características estruturais, propriedades físico-químicas, comportamento reológico e afinidade por diferentes substâncias e bioatividade, principalmente biocompatibilidade, biodegradabilidade, mucoadesividade e atividade antimicrobiana.[10,11] Embora seja solúvel em soluções aquosas

moderadamente ácidas (pH ≈ 4 – 5), a eletrofiação de quitosana tem se desenvolvido com o emprego de solventes orgânicos, pelo processamento de derivados de quitosana e a formação de blendas com outros polímeros.[26] De fato, a dissolução de quitosana em meio aquoso moderadamente ácido lhe confere propriedades de polieletrólito com elevada densidade de cargas positivas o que, aliado a elevada viscosidade da solução, representa importante desafio para o desenvolvimento da eletrofiação de quitosana.

As cadeias de quitosana têm numerosos grupos hidroxila, como a quitina, e também grupos amino, cujo teor é expresso pelo grau médio de desacetilação (GD = 100 – GA), e a execução de reações de derivatização em quitosana se orientam pelos mesmos objetivos já mencionados, *i.e.*, melhorar a processabilidade do polímero e balancear ou acentuar características específicas, em geral importantes para viabilizar a aplicação almejada.

São poucos os trabalhos encontrados na literatura que citam eletrofiação de quitosana. Ácidos orgânicos fortes, tais como ácido trifluoroacético (TFA) são utilizados.[62] Soluções concentradas de ácido acético também podem ser utilizadas, porém as condições precisam ser finamente ajustadas para evitar a formação de *beads*.[63] Geralmente são utilizados derivados de quitosana para formação de mantas por eletrofiação. Exemplos de estudos de derivados hidrofílicos, hidrofóbicos, polieletrolíticos e anfifílicos de quitosana e potenciais aplicações são brevemente descritos a seguir, buscando destacar a estratégia adotada para desenvolver determinada propriedade.

O desenvolvimento do derivado PEG-quitosana (GS = 40%) é um exemplo em que se buscou explorar o predomínio do caráter hidrofílico, que resultou em solubilidade em amplo intervalo de pH (1 < pH < 11), independentemente da quitosana de partida, porém processo de transição sol-gel termo-induzido (≈ 38^0 C) foi observado apenas no caso do derivado produzido a partir de quitosana com GA = 25 %, indicando a possibilidade de aplicação do material como gel injetável para veiculação de fármacos.[64]

Em outro exemplo, caso do derivado *O,O´*-dimiristoilquitosana (GS = 12 %; GA = 5 %) o caráter hidrofóbico foi predominante, o qual induziu a auto-micelização e possibilitou a encapsulação e aumentou a permeação intestinal *in vitro* de camptotecina, fármaco hidrofóbico que tem ação anti-câncer.[65]

N-(2-hidroxi)-propil-3-trimetilamônio,*O*-palmitoilquitosana (DS = 12 %; DQ = 35 % ou 80 %), que é um derivado anfifílico, pois combina características hidrofóbicas e de polieletrólito catiônico, exibe citotoxicidade dependente do grau de quaternização (DQ), mucoadesividade superior quando comparado ao derivado *O*-palmitoilquitosana e capacidade de automontagem, sendo que as nanoestruturas micelares são estabilizadas pela camada mais externa positivamente carregada.[66] Ainda, o desenvolvimento de nanopartículas de *N*-(2-hidroxi)-propil-3-trimetilamônio,*O*-palmitoilquitosana reticuladas com tripolifosfato permitiu a encapsulação, no interior hidrofóbico das micelas, do antifúngico clotrimazol, fármaco frequentemente empregado em tratamentos de candidíase vulvovaginal (CVV), e os ensaios de permeação e citotoxicidade *in vitro* indicaram elevado potencial para uso em tratamentos tópicos de CVV. Não foram encontrados registros de

publicações sobre a eletrofiação dos derivados mencionados, mas o desenvolvimento de estudos aprofundados pode trazer novas perspectivas para o processamento desses derivados de quitosana. [67]

No que se segue são descritos dois exemplos de estratégias que combinam algumas das possibilidades mencionadas para viabilizar a eletrofiação de quitosana e o consequente desenvolvimento de materiais multifuncionais nanoestruturados e suas potenciais aplicações.

Blendas de soluções de PCL e derivados catiônicos de quitosana, nominalmente *N*-(2-hidroxi)-propil-3-trimetilamônioquitosana (QC) (GA = 5 %; GQ = 47 % e GQ = 71 %), em ácido fórmico/ácido acético com diferentes proporções mássicas PCL/QC foram eletrofiadas sobre coletor rotatório (≈ 2500 rpm). As características dos derivados catiônico de quitosana e seu conteúdo nas blendas afetaram o diâmetro médio das nanofibras (175–415 nm), a porosidade (57 % - 82 %), capacidade de intumescimento (175 % - 425 %) e a velocidade de permeação de vapor d'água (1600 g m^{-2} 24 h–2500 g m^{-2} 24 h). A hidrofilicidade da superfície das mantas foi maior quanto maior o conteúdo de derivado catiônico de quitosana, o que favoreceu a adesão e dispersão de fibroblastos. Além disso, as mantas não foram susceptíveis à ação de lisozima *in vitro* e exibiram equilíbrio entre elasticidade e resistência nos estados seco e hidratado. O conjunto de resultados indica elevado potencial para aplicação do biomaterial em curativos para tratamentos de lesões de pele, pois atende a grande parte dos requisitos tais como biocompatibilidade, estabilidade física, propriedades mecânicas compatíveis e capacidade de adsorver exsudato.[68]

Nanofibras com morfologia núcleo/casca (*core/sheath*) foram obtidas por eletrofiação coaxial usando solução aquosa de ácido acético como solvente, sendo a parte externa composta por quitosanas DAIUS despolimerizadas (QD) com diferentes graus de acetilação (GA) e o núcleo de PVA contendo cloridrato de tetraciclina (TH). Os efeitos do GA e da posterior reticulação com genipina sobre a morfologia, propriedades físico-químicas e bioatividades das mantas foram avaliados. As nanofibras QD/PVA/TH foram uniformes e com diâmetro no intervalo de 100 a 300 nm. O processo de reticulação não afetou a morfologia núcleo/casca, porém as propriedades mecânicas e a estabilidade das mantas em meio aquoso foram superiores em comparação com os materiais não-reticulados. Também como consequência da reticulação, as mantas exibiram padrão de liberação *in vitro* sustentada de TH durante 14 dias, o qual foi afetado pela adição de lisozima ao meio. Além disso, os autores observaram um aumento da velocidade de liberação com o aumento do GA da quitosana da camada externa das nanofibras. Este último fato reforça as evidências já mencionadas que indicam que a susceptibilidade de quitosanas à lisozima depende de GA e de PA.[61] Os ensaios de citoxicidade e de atividade antimicrobiana revelaram que as mantas de QD/PVA/TH reticuladas com genipina não foram citotóxicas para fibroblastos humanos (HDFn), mas exibiram forte atividade contra linhagens bacterianas associadas com a doença periodontal. Conforme os resultados desse estudo, as mantas de QD/PVA/TH reticuladas com genipina têm elevado potencial para aplicação como uma nova plataforma para liberação de fármacos no tratamento de periodontite.[69]

5.3.5 Proteínas

5.3.5.1 Colágeno

O colágeno é a proteína mais comum em mamíferos e desempenha papel estrutural fundamental em muitos tecidos, incluindo ossos, cartilagens, córnea, ligamentos, pele, dentes e tendões.[70] A unidade básica do colágeno é o tropocolágeno, a qual apresenta estrutura composta por três cadeias polipeptídicas entrelaçadas em formato de tripla hélice. A sequência de aminoácidos no colágeno é caracterizada por unidades tripeptídicas Gly-X-Y, sendo que um resíduo de glicina (Gly) está disposto a cada três repetições de $(Gly\text{-}X\text{-}Y)_n$ e X e Y correspondem, frequentemente, aos aminoácidos prolina (Pro) e hidroxiprolina, respectivamente.[71] Atualmente são conhecidos 28 tipos de colágeno, os quais diferem em termos de composição e sequência de aminoácidos, bem como nos arranjos estruturais das cadeias polipeptídicas (*i.e.*, diferenças na extensão das triplas hélices e capacidade de formação de fibras e fibrilas), denominados por algarismos romanos (Tipos I a XXVIII), sendo o colágeno de tipo I o mais comum.[70]

A composição e arranjo estrutural dos colágenos ditam suas propriedades físico-químicas e reológicas.[72] O colágeno é obtido a partir de diversas espécies animais (por exemplo bovinos, suínos e peixes) e tem ampla aplicação na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia, bem como em biomedicina em função de sua atoxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade.[70,73] O colágeno é insolúvel em água e, em algumas aplicações seu uso requer a desnaturação da estrutura proteica. Isso se dá através de métodos de desnaturação envolvendo tratamentos químicos ou térmicos que resultam na produção da gelatina e do colágeno hidrolisado.[74]

Devido à sua presença em diversos tecidos e nas matrizes extracelulares (MEC), o processamento do colágeno por eletrofiação é bastante encorajado para produção de materiais que mimetizam as MEC para aplicação na área biomédica (maiores detalhes no Capítulo 7). No entanto, é necessário que o colágeno passe por um processo de desnaturação para sua solubilização. Com isso, para solubilizar colágeno desnaturado, são comumente utilizados solventes fluorados, como 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFP) e 2,2,2-trifluoroetanol (TFE), mas misturas de ácido acético com dimetilsulfóxido (DMSO) também já foram utilizadas.[75] Para evitar o uso de solventes tóxicos e poluentes, algumas alternativas foram propostas, tais como ácido acético/água (90% v/v)[76] e etanol/tampão salino fosfato (1:1).[77] Em ambos os casos foram produzidas mantas com fibras sem *beads* e com diâmetros entre 300-600nm.

Uma das desvantagens do processo de desnaturação sofrido pelo colágeno em solução é a perda de sua resistência mecânica em meio aquoso. Desta forma, as mantas produzidas por eletrofiação de colágeno geralmente necessitam de pós-processamento de reticulação para melhorar as propriedades mecânicas e resistência à água dos materiais obtidos.[19] Opções de reticulação empregando vapor de glutaraldeído (GTA) e 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) são amplamente utilizadas.[19,78]

Dems e colaboradores[79] produziram nanofibras de colágeno nativo tipo I sem necessidade de reticulação, a partir de solventes orgânicos não clorados (HCl em etanol). Os materiais obtidos apresentaram excelente citocompatibilidade, podendo ser aplicados como curativos de tecidos tais como pele, córnea, coração e até para a regeneração neural. A produção de mantas de colágeno com estruturas "nativas", que mimetizam as MEC, é encorajada pois aumentam consideravelmente a biocompatibilidade dos materiais gerados.[80]

Colágeno também é associado a outros polímeros, tais como quitosana, PEO e PCL para fabricação de nanofibras por eletrofiação. Chen e colaboradores[81] produziram mantas de colágeno/quitosana utilizando uma mistura de ácido trifluoroacético/diclorometano como solvente e notaram que o diâmetro das fibras diminuiu conforme o teor de quitosana aumentou de 700nm para 400nm quando o teor de quitosana foi de 20% a 80%. A adição de colágeno para produção de fibras do tipo núcleo/bainha (*core-sheath)* de PVP/PLA-PEO favoreceu a mucoadesividade e acelerou o processo de cicatrização de feridas.[82] Mantas de PCL/colágeno contendo hidroxiapatita foram produzidas para aplicação como suportes biocompatíveis (*scaffolds*) para adesão e proliferação de células-tronco para regeneração óssea, e o aumento de porosidade permitiu maior proliferação das células.[83]

5.3.5.2 Zeína

A zeína é a principal proteína de armazenamento encontrada no milho *(Zea mays),* sendo composta por 17 aminoácidos, dos quais os principais são ácido glutâmico (21-26%), que confere caráter hidrofílico, leucina (20%), prolina (10%) e alanina (10%), responsáveis pelo seu caráter hidrofóbico.[84] Com base nas massas molares e solubilidade dos peptídeos que a formam, a zeína pode ser classificada em α-, β-, δ- e γ-zeína, sendo as α-zeínas mais abundantes e amplamente comercializadas.[85] A alta proporção de resíduos de aminoácidos apolares e a deficiência de aminoácidos básicos e ácidos são responsáveis pela insolubilidade da zeína em água, sendo que o solvente comumente utilizado para a dissolução desta proteína é mistura etanol/água 70/30 (v/v).[84,85] A zeína possui uma variedade de aplicações em importantes setores industriais, como o de adesivos, embalagens, cerâmico, farmacêutico, cosmético e têxtil[85–89] em função de sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e não-toxicidade, mas, principalmente, pela alta disponibilidade e baixo custo, bem como versatilidade em termos de processamento na forma de filmes, fibras, géis e membranas.[90–92]

Os parâmetros de produção de mantas de zeína por eletrofiação a partir de misturas etanol/água foram estudados por Coelho e colaboradores.[93] Eles observaram que soluções de 60% etanol/água contendo 30% em massa de zeína levaram à formação de nanofibras uniformes com diâmetros entre 600-750 nm. Outras proporções de etanol/água são descritos por Silva e colaboradores como favoráveis à formação de nanofibras de zeína.[94]

Além disso, a dissolução de zeína em etanol/ácido acético na proporção de 75/25 (v/v) gerou mantas cujas fibras apresentaram morfologia achatada.[95]

Recentemente, zeína foi utilizada em combinação com PLA para formação de materiais para diferentes aplicações. Schneider e colaboradores[96] produziram mantas de PLA/zeína contendo MoS_2 para adsorção de corantes em meio aquoso. A zeína teve papel fundamental na fixação das partículas de MoS_2 no material, elevando a capacidade de adsorção do corante azul de metileno de 1,59 mg/g para 133,89 mg/g. Outra aplicação de mantas de PLA/zeína consiste na formação de materiais complexos para regeneração óssea para tratamento de periodontite.[97] Ao utilizar eletrofiação e impressão 3D, foram produzidas membranas bicamada com características favoráveis à adesão celular, além de servirem como carreadores de fármacos para o local de aplicação.

Um importante ramo de aplicação de nanofibras eletrofiadas de zeína consiste na liberação controlada de fármacos, pois muitos deles são solúveis em etanol, sendo facilmente incorporados nas mantas eletrofiadas. Fibras de zeína já foram utilizadas para liberação de levodopa, importante medicamento anti-Parkinson, e de antibióticos como sulfadiazina, entre outros.[16] Além de fármacos, outros compostos foram incorporados a nanofibras de zeína para diferentes aplicações. Alguns exemplos consistem em própolis para produção de curativos com propriedades antimicrobianas[98] e vanilina, para produção de embalagens.[99]

5.3.5.3 Fibroína

A fibroína é uma proteína extraída, principalmente, a partir de casulos produzidos pela espécie *Bombyx mori*, popularmente conhecida como bicho-da-seda.[100] Esses casulos são formados por fibras de fibroína unidas por sericina, proteína responsável por manter unidas as cadeias de fibroína. A extração da fibroína se dá através de procedimento sequencial de degomagem, para remoção da sericina, dissolução das fibras de fibroína em solventes orgânicos ou líquidos iônicos, diálise e liofilização.[101]

A fibroína é composta por duas cadeias proteicas, sendo uma de baixa massa molar (26 kDa) e outra de massa molar bem mais elevada (390 kDa), as quais estão presentes na proporção 1:1 e são unidas através de ligações dissulfeto. As proteínas que formam a fibroína são compostas principalmente pelos aminoácidos glicina (Gly), alanina (Ala), serina (Ser) e tirosina (Tyr).[102] A fibroína é biodegradável, biocompatível, flexível e resistente à tração.

Embora insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, a fibroína pode ser processada por diversas técnicas em diferentes formas como filmes, tubos, micropartículas, nanoesferas, adesivos, criogéis e matrizes impressas em 3D, cujo uso vem sendo estudado em diversos setores, dentre os quais o biomédico se destaca.[100,101] Alguns exemplos consistem em suportes biocompatíveis (*scaffolds*) para crescimento celular e materiais para carreamento de fármacos, regeneração tecidual e curativos.

A fibroína tem sido bastante utilizada para produção de biomateriais por eletrofiação devido às suas propriedades como biocompatibilidade, baixo custo, biodegradabilidade, boas propriedades mecânicas e baixa imunogenicidade. Além disso, possui baixa densidade, elevada resistência à tração e permeabilidade a vapor d'água e oxigênio, o que torna a fibroína excelente matéria-prima para processamento por eletrofiação na fabricação de materiais para curativos inteligentes.[103] Diversos trabalhos envolvendo fibroína em associação ou não a outros polímeros para estas aplicações, tais como PVA, PLA, PEO, PCL, gelatina e quitosana são encontrados na literatura.[103]

Zhou e colaboradores produziram mantas de quitosana/PVA contendo fibroína e notaram que o teor da proteína levou a fibras mais homogêneas e com menores diâmetros (da ordem de 100-200nm, devido à forte interação da fibroína com os demais polímeros[104]. Sencadas e colaboradores utilizaram a técnica de eletrofiação para fabricar mantas de fibroína sem associação a outros polímeros, utilizando hexafluoroisopropanol como solvente. Os materiais obtidos apresentaram propriedades piezoelétricas, podendo gerar diferenças de potencial de até 8V, com densidade de potência de até 5mW/cm^2. Tais materiais podem ser utilizados em dispositivos implantáveis autossuficientes em energia, como sensores vestíveis para uso biomédico.[105] Outra interessante aplicação de mantas à base de fibroína consiste na formação de materiais fluorescentes a partir da adição de corantes na sua formulação, podendo ser utilizados na indústria têxtil.[106]

Mantas de fibroína também podem ser utilizadas para carreamento de fármacos, conforme descrito por Farokhi e colaboradores.[107] Eles demonstraram que técnicas de eletrofiação por emulsão e eletrofiação coaxial são mais adequadas para manter a integridade dos fármacos introduzidos nas fibras, além de favorecer uma liberação mais lenta e prolongada. Fibroína também pode ser processada por eletrofiação para produção de biomateriais multifuncionais, como descrito por Xiang e colaboradores.[108] Neste caso, a fibroína foi empregada para formação de mantas multicamada, contendo nanopartículas de ZnO, que apresentaram propriedades antimicrobianas, e hidroxiapatita (HA), através de sucessivos processos de eletrofiação. Os biomateriais produzidos apresentaram uma face com propriedades antimicrobianas (contendo fibroína/ZnO) e a outra face com propriedades osteocondutoras (fibroína/HA).

Outro exemplo de aplicação avançada de materiais formados a partir de nanofibras de fibroína consiste no trabalho de Hong e colaboradores.[109] Eles produziram materiais biomiméticos transparentes à base de beta-quitina e fibroína para serem utilizados como lentes de contato capazes de detectarem teores de glicose, podendo ser utilizadas por diabéticos. Além disso, as mantas tiveram boas propriedades mecânicas e biodegradabilidade. Finalmente, fibroína associada a PLA e PEO foram utilizados para produção de mantas incorporadas a fatores de crescimento celular, podendo ser utilizadas como curativos internos e externos.[110]

5.3.6 Lignocelulósicos

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima renovável, está disponível em todo o mundo, sendo uma alternativa promissora para economizar o uso de matérias-primas oriundas do petróleo bruto. Ela pode ser utilizada para produzir biocombustíveis, biomoléculas e biomateriais. As matérias primas lignocelulósicas correspondem à porção não comestível das plantas e, portanto, não interferem no abastecimento alimentar. Ainda, resíduos lignocelulósicos florestais, agrícolas e agroindustriais são gerados em grandes quantidades, e podem ser usados em múltiplas aplicações, agregando valor aos mesmos, ao invés de serem descartados. Destaca-se ainda que a biomassa lignocelulósica pode ser produzida muito mais rapidamente, e a um custo menor, comparativamente ao petróleo.[111]

O Brasil é rico em biomassa lignocelulósica, podendo-se citar como exemplo as fibras de sisal (extraída da planta de sisal), de coco (extraída do fruto do coqueiro), e de bagaço de cana de açúcar (resíduo deixado pela extração do caldo da cana). Os principais constituintes da biomassa lignocelulósica são celulose, hemiceluloses e lignina (Fig. 5.5).

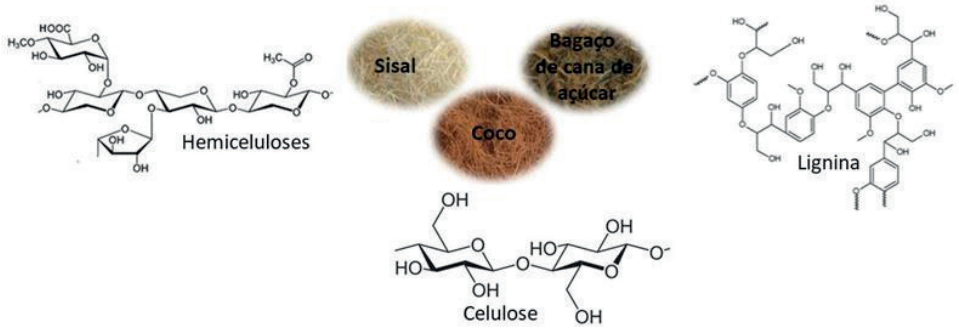


Figura 5.5. Principais componentes de fibras lignocelulósicas.

A celulose é um polissacarídeo linear com os anéis de D-glicopiranose sendo conectados uns aos outros por ligações β-(1-4)-glicosídicas. As hemiceluloses são macromoléculas heterogêneas constituídas por principalmente pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose). A protolignina, presente nas plantas, corresponde a uma macromolécula com estrutura complexa, insolúvel. A lignina que é extraída corresponde a uma macromolécula aromática, e sua estrutura varia de acordo com a espécie vegetal e com o processo de extração usado.

5.3.6.1 Eletrofiação da fibra lignocelulósica integral

Para gerar uma solução a partir de fibras lignocelulósicas é preciso antes desconstruí-las, para posterior dissolução de seus componentes. No caso da eletrofiação, além de

o meio solvente ter a capacidade de desconstrução e dissolução dos componentes das fibras, deve ainda ter as propriedades requisitadas pelo processo.

Fibras lignocelulósicas de sisal foram desconstruídas e seus componentes dissolvidos usando ácido trifluoroacético como solvente.[112] Tais fibras apresentaram um alto teor de celulose, o que favorece a formação das mesmas, devido à linearidade das cadeias, em contraposição às cadeias ramificadas das hemiceluloses e a estrutura macromolecular complexa da lignina (Fig. 5.5). A composição das fibras foi dependente das propriedades do solo de cultivo, dentre outros fatores. No caso do estudo sob consideração, a composição era em torno de 65% de celulose, 25% de hemiceluloses, e 12% de lignina (Fig. 5.6). A solução gerada foi eletrofiada levando a obtenção de fibra lignocelulósicas em escala submicrométrica, com diâmetros entre 120 nm e 510 nm, sem a presença de defeitos (*beads*).[112]

Figura 5.6. (a) Fotografia de planta de sisal, respectivas fibras e composição típica dos principais constituintes das mesmas e (b) detalhe das fibras eletrofiadas.

Fibras submicrométricas e na nanoescala, alinhadas, foram obtidas via eletrofiação de soluções preparadas com diferentes teores de fibras lignocelulósicas de sisal combinadas com poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado usando ácido trifluoroacético como solvente. As macrofibras de sisal foram reconstruídas em escala nanométrica e submicrométrica a partir dessas soluções. Um aumento nos valores de resistência à tração foi observado com o aumento da razão fibras de sisal/PET na composição das mantas eletrofiadas, principalmente para aquelas caracterizadas na direção preferencial do alinhamento das fibras.[113]

Fibras de cânhamo foram eletrofiadas usando um líquido iônico (acetato de 1-etil-3-metilimidazólio) para desconstruir e dissolver os componentes das fibras. Um tratamento prévio das fibras com solução alcalina levou a fibras com diferentes teores de lignina e hemiceluloses. Fibras com menores teores de lignina e hemiceluloses, portanto, maior teor de celulose, mostraram melhor eletrofiabilidade, gerando fibras com diâmetros abaixo de 200 nm.[114] Este estudo confirma que a viabilidade de produção de fibras eletrofiadas a partir de soluções geradas pela desconstrução de fibras lignocelulósicas.

5.3.6.2 Eletrofiação de celulose

Conforme mencionado, a estrutura química da celulose, como uma cadeia linear, favorece a formação de fibras. Porém, as intensas interações intermoleculares *via* ligação de hidrogênio (Fig. 5.7) tornam difícil a solvatação de cadeias seguida de dissolução, o que limita o número de solventes com tal capacidade.[115] Solventes, como cloreto de lítio/*N,N*-dimetilacetamida, correspondem a sistemas multicomponentes contendo um sal não volátil e um componente volátil. Nesses casos, banhos coagulantes podem ser incorporados ao sistema para remover da manta formada componentes que não volatilizam. A concentração de celulose em soluções eletrofiadas com sucesso depende da massa molar média da celulose e da composição do solvente.[116]

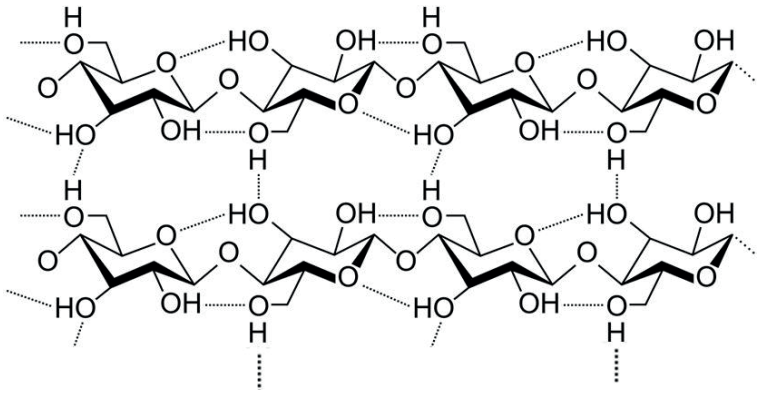


Figura 5.7. Cadeias de celulose envolvidas em ligação hidrogênio.

Ácido trifluoroacético também viabilizou a eletrofiação de polpa celulósica de sisal. O aumento da taxa de fluxo da solução diminuiu a presença de defeitos nas fibras, e uma vazão de 65,5 μL/min levou à formação de fibras com diâmetros entre 90 nm e 200 nm.[112] O uso do mesmo solvente possibilitou a obtenção de fibras ultrafinas de polpas celulósicas de fibras de palha de trigo[117] e de polpas celulósicas de fibras de algodão ou de madeira[118] com diâmetros médios de 270 nm, e 40 nm, respectivamente. Líquidos iônicos também vêm sendo amplamente usados como solventes visando a eletrofiação de celulose.[119,120]

Outro recurso que tem sido usado consiste em eletrofiar derivados de celulose e gerar nanofibras de celulose posteriormente. Mantas constituídas por nanofibras eletrofiadas obtidas a partir de soluções de acetato de celulose usando como solvente acetona:N,N,dimetilacetamida (2:1) foram submetidas a solução alcalina para que ocorresse a desacetilação, visando uso como membranas eletrolíticas em células solares.[121]

5.3.6.3 Co-eletrofiação de lignocelulósicos em nanoescala

Fibras lignocelulósicas também têm sido usadas para gerar partículas lignocelulósicas na nanoescala, as quais podem ser co-eletrofiados a partir de soluções poliméricas. Nanopartículas com dimensões de 560 nm e 28% de cristalinidade foram produzidas a partir de cascas de nozes (lignina: 36%, hemiceluloses: 31%, e celulose: 27%) *via* moagem seguida de hidrólise ácida. As nanopartículas lignocelulósicas (1–8% da massa do polímero) foram co-eletrofiadas com soluções de ácido acético 90% (v/v) de policaprolactona e de gelatina. As nanofibras carregadas com 2% de nanopartículas mostraram propriedades de tração superiores às das fibras não carregadas com as nanopartículas, evidenciando o efeito da presença das mesmas nesta propriedade. A presença das nanopartículas aumentou o diâmetro médio das nanofibras de policaprolactama e de gelatina de 250 e 300 nm para cerca de 600 e 550 nm, respectivamente.[122]

Nanofibrilas lignocelulósicas também têm sido co-eletrofiadas com soluções poliméricas. Nanofibrilas de lignocelulose foram preparadas usando farinha de madeira, com teores de lignina e hemiceluloses modificados por tratamentos com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, a partir da submissão da farinha a fibrilação mecânica. Nanofibrilas com menor diâmetro foram obtidas com a diminuição do teor de lignina. Suspensões das nanofibrilas em solução aquosa de PVA foram eletrofiadas. Diversas concentrações do polímero e razão PVA/nanofibrilas foram consideradas, tendo sido obtidas fibras homogêneas para todas as condições, com diâmetros médios variando entre aproximadamente 160 nm e 390 nm, aumentando com a concentração da solução e com a razão álcool polivinílico/nanofibrilas.[123]

Celulose nanocristalina, obtida por hidrólise catalisada por ácidos ou por enzimas, também têm sido co-eletrofiada a partir de soluções poliméricas. Nanocristais de celulose (CNCs), e poli(tereftalato de etileno) reciclado foram usados para produzir mantas compostas por fibras, alinhadas e não alinhadas, nas escalas nano e submicrométricas (ultrafinas). Óleo de mamona, cujo principal constituinte é o triglicerídeo do ácido ricinoleico, foi usado como dispersante para CNCs na suspensão eletrofiada. Mantas formadas por fibras não alinhadas contendo CNCs exibiram valores de módulo de armazenamento e de Young superiores aqueles da manta gerada a partir de solução contendo somente o polímero, evidenciando a ação como reforço das CNCs. A manta constituída por fibras alinhadas geradas a partir de suspensão do polímero contento CNCs e óleo de mamona apresentou módulo de Young superior ao da manta constituída somente por fibras de polímero e CNCs, indicando a ação do óleo de mamona como dispersante das CNCs.[124]

Nanofibras de poliestireno e PVA, contendo CNCs, foram produzidas por eletrofiação, tendo sido investigada a possibilidade de orientação local dos CNCs nas fibras eletrofiadas, usando microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que CNCs possuem pouca orientação ao longo da direção paralela ao eixo

das fibras, o que se opõem a cálculos de modelagem micromecânica, que sugerem uma orientação uniforme de CNCs em fibras poliméricas eletrofiadas.[125]

5.3.6.4 Eletrofiação de lignocelulósicos como aditivos de soluções poliméricas

Celulose e lignina também têm sido usadas como aditivos para obtenção de fibras eletrofiadas. Devido à sua estrutura química (Fig. 5.), que desfavorece a formação de fibras, a lignina tem sido eletrofiada a partir de soluções em que está combinada com outro polímero.

Celulose, combinada ou não com lignina, foi usada para preparar mantas constituídas por fibras orientadas, a partir de soluções tendo como componente majoritário o politereftalato de etileno reciclado. As mantas obtidas foram compostas principalmente por fibras ultrafinas. Todas as composições contendo lignina e celulose, combinadas ou não, levaram à obtenção de mantas com resistência à tração e módulo de Young, avaliados na direção preferencial de alinhamento das fibras, superiores aos valores encontrados para a manta constituída por fibras oriundas somente do polímero sintético. As mantas formadas pelo polímero sintético e pela celulose, apresentaram índice de alinhamento e orientação preferencial média superiores às demais, sendo esta manta a que exibiu maiores valores de resistência à tração e módulo de Young, evidenciando o impacto da presença de cadeias de celulose na solução eletrofiada. Por outro lado, as mantas contendo lignina apresentaram maior elongação, devido à maior separação das cadeias de celulose/PET.[126]

A eletrofiabilidade de soluções contendo diferentes concentrações de lignina Kraft e polivinilpirrolidona foi estudada. Nanopartículas eletropulverizadas ou micropartículas conectadas por filamentos finos foram obtidas a partir de soluções com baixas concentrações, ou altas razões de lignina Kraft/polivinilpirrolidona. Nanofibras, com ou sem defeitos (*beads*) foram produzidas aumentando a concentração e/ou diminuindo a razão de lignina Kraft/polivinilpirrolidona.[127]

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O desenvolvimento da técnica de eletrofiação se mostra como uma importante ferramenta na produção de fibras poliméricas em escala nanométrica. Esta técnica permanece em constante aprimoramento, com busca por novos polímeros susceptíveis de serem eletrofiados, bem como melhorias nas condições de formação das fibras. A última década proporcionou enormes avanços na pesquisa de fibras eletrofiadas a partir de biopolímeros, cujas principais propriedades são biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de serem matérias primas renováveis, ao contrário da maioria dos polímeros da cadeia petroquímica.

A eletrofiação de biopolímeros, principalmente polissacarídeos e proteínas, tem resultado em mantas com diversos potenciais de aplicação, principalmente na área

biomédica, tais como, carreamento de fármacos, regeneração de tecidos, curativos inteligentes, entre outros, os quais serão discutidos em mais detalhes nos capítulos seguintes. Os desafios desta área de pesquisa se concentram na funcionalização das mantas, com objetivo de conferir melhores propriedades aos materiais (a depender da aplicação), bem como facilitar sua produção em larga escala. Desta forma, a eletrofiação de biopolímeros definitivamente é um campo de pesquisa em plena expansão e cujas possiblidades além de amplas, são bastante promissoras.

REFERÊNCIAS

1. Josef, E.; Guterman, R. ;*Macromolecules* **2019**, *52*, 5223.

2. McKee, M. G.; Hunley, M. T.; Layman, J. M.; Long, T. E. ;*Macromolecules* **2006**, *39*, 575.

3. Souza, P. R.; de Oliveira, A. C.; Vilsinski, B. H.; Kipper, M. J.; Martins, A. F. ;*Pharmaceutics* **2021**, *13*, 621.

4. Macedo, J.; Sanfelice, R.; Mercante, L.; Santos, D.; Habitzreuter, F.; Campana-Filho, S.; Pavinatto, A. ;*Quim. Nova* **2022**, *X*, 1.

5. Varaprasad, K.; Jayaramudu, T.; Kanikireddy, V.; Toro, C.; Sadiku, E. R. ;*Carbohydr. Polym.* **2020**, *236*, 116025.

6. Nie, H.; He, A.; Zheng, J.; Xu, S.; Li, J.; Han, C. C. ;*Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1362.

7. George, A.; Sanjay, M. R.; Srisuk, R.; Parameswaranpillai, J.; Siengchin, S. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *154*, 329.

8. Bashir, K.; Aggarwal, M. ;*J. Food Sci. Technol.* **2019**, *56*, 513.

9. Hasnain, M. S.; Jameel, E.; Mohanta, B.; Dhara, A. K.; Alkahtani, S.; Nayak, A. K. In *Alginates in Drug Delivery*; Elsevier, 2020; pp. 1–17.

10. Terkula Iber, B.; Azman Kasan, N.; Torsabo, D.; Wese Omuwa, J. ;*J. Renew. Mater.* **2022**, *10*, 1097.

11. Rinaudo, M. ;*Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603.

12. Lavanya, D.; Kulkarni, P. K.; Dixit, M.; Raavi, P. K.; Krishna, L. N. V. ;*Int. J. Drug Formul. Res.* **2015**, *2*, 19.

13. Schiffman, J. D.; Schauer, C. L. ;*Polym. Rev.* **2008**, *48*, 317.

14. Qasim, S.; Zafar, M.; Najeeb, S.; Khurshid, Z.; Shah, A.; Husain, S.; Rehman, I. ;*Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19*, 407.

15. Habibi, S.; Hajinasrollah, K. ;*Russ. J. Appl. Chem.* **2018**, *91*, 877.

16. Jain, R.; Shetty, S.; Yadav, K. S. ;*J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2020**, *57*, 101604.

17. Redondo, A.; Jang, D.; Korley, L. T. J.; Gunkel, I.; Steiner, U. ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 1021.

18. Mishra, M. K. *Concise ENcyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials*; 1st ed.; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2018.

19. Wilk, S.; Benko, A. ;*J. Funct. Biomater.* **2021**, *12*, 26.

20. Horzum, N.; Demir, M. M.; Muñoz-Espí, R.; Crespy, D. *Green Electrospinning*; 1st ed.; Walter de Gruyter GmbH: Berlin/Boston, 2019.

21. Wang, W.; Jin, X.; Zhu, Y.; Zhu, C.; Yang, J.; Wang, H.; Lin, T. ;*Carbohydr. Polym.* **2016**, *140*, 356.

22. Austero, M. S.; Donius, A. E.; Wegst, U. G. K.; Schauer, C. L. ;*J. R. Soc. Interface* **2012**, *9*, 2551.

23. Darbasizadeh, B.; Motasadizadeh, H.; Foroughi-Nia, B.; Farhadnejad, H. ;*J. Pharm. Biomed. Anal.* **2018**, *153*, 63.

24. Puppi, D.; Chiellini, F. ;*Appl. Mater. Today* **2020**, *20*, 100700.

25. Lee, K. Y.; Mooney, D. J. ;*Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 106.

26. Angel, N.; Li, S.; Yan, F.; Kong, L. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2022**, *120*, 308.

27. Pawar, S. N.; Edgar, K. J. ;*Biomaterials* **2012**, *33*, 3279.

28. Goh, C. H.; Heng, P. W. S.; Chan, L. W. ;*Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 1.

29. Chen, X.; Yan, H.; Sun, W.; Feng, Y.; Li, J.; Lin, Q.; Shi, Z.; Wang, X. ;*Polym. Bull.* **2015**, *72*, 3097.

30. Taemeh, M. A.; Shiravandi, A.; Korayem, M. A.; Daemi, H. ;*Carbohydr. Polym.* **2020**, *228*, 115419.

31. Saquing, C. D.; Tang, C.; Monian, B.; Bonino, C. A.; Manasco, J. L.; Alsberg, E.; Khan, S. A. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8692.

32. Dodero, A.; Alloisio, M.; Vicini, S.; Castellano, M. ;*Carbohydr. Polym.* **2020**, *227*, 115371.

33. Anand, S.; Rajinikanth, P. S.; Arya, D. K.; Pandey, P.; Gupta, R. K.; Sankhwar, R.; Chidambaram, K. ;*Pharmaceutics* **2022**, *14*, 273.

34. Wróblewska-Krepsztul, J.; Rydzkowski, T.; Michalska-Pożoga, I.; Thakur, V. K. ;*Nanomaterials* **2019**, *9*, 404.

35. Ojogbo, E.; Ogunsona, E. O.; Mekonnen, T. H. ;*Mater. Today Sustain.* **2020**, *7–8*, 100028.

36. Wang, Y.; Chen, L.; Yang, T.; Ma, Y.; McClements, D. J.; Ren, F.; Tian, Y.; Jin, Z. ;*Food Hydrocoll.* **2021**, *113*, 106543.

37. Jiang, T.; Duan, Q.; Zhu, J.; Liu, H.; Yu, L. ;*Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2020**, *3*, 8.

38. Nasrollahzadeh, M.; Sajjadi, M.; Iravani, S.; Varma, R. S. ;*Carbohydr. Polym.* **2021**, *251*, 116986.

39. Ogunsona, E.; Ojogbo, E.; Mekonnen, T. ;*Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 570.

40. Mohammadi Nafchi, A.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; Alias, A. K. ;*Starch - Stärke* **2013**, *65*, 61.

41. Jiménez, A.; Fabra, M. J.; Talens, P.; Chiralt, A. ;*Food Bioprocess Technol.* **2012**, *5*, 2058.

42. Hemamalini, T.; Giri Dev, V. R. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *106*, 712.

43. Liu, G.; Gu, Z.; Hong, Y.; Cheng, L.; Li, C. ;*J. Control. Release* **2017**, *252*, 95.

44. Temesgen, S.; Rennert, M.; Tesfaye, T.; Nase, M. ;*Polymers (Basel).* **2021**, *13*, 1121.

45. Wang, H.; Kong, L.; Ziegler, G. R. ;*Food Hydrocoll.* **2019**, *90*, 113.

46. Volkert, B.; Lehmann, A.; Greco, T.; Nejad, M. H. ;*Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 571.

47. Lancuški, A.; Vasilyev, G.; Putaux, J.-L.; Zussman, E. ;*Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2529.

48. Lancuški, A.; Abu Ammar, A.; Avrahami, R.; Vilensky, R.; Vasilyev, G.; Zussman, E. ;*Carbohydr. Polym.* **2017**, *158*, 68.

49. Xu, W.; Yang, W.; Yang, Y. ;*Biotechnol. Prog.* **2009**, *25*, 1788.

50. Fiamingo, A.; Delezuk, J. A. D. M.; Trombotto, S.; David, L.; Campana-Filho, S. P. ;*Ultrason. Sonochem.* **2016**, *32*, 79.

51. Zavgorodnya, O.; Shamshina, J. L.; Bonner, J. R.; Rogers, R. D. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5512.

52. Barber, P. S.; Griggs, C. S.; Bonner, J. R.; Rogers, R. D. ;*Green Chem.* **2013**, *15*, 601.

53. Shamshina, J. L.; Zavgorodnya, O.; Bonner, J. R.; Gurau, G.; Di Nardo, T.; Rogers, R. D. ;*ChemSusChem* **2017**, *10*, 106.

54. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A. ;*Biomacromolecules* **2005**, *6*, 612.

55. Pasquini, D.; Teixeira, E. de M.; Curvelo, A. A. da S.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. ;*Ind. Crops Prod.* **2010**, *32*, 486.

56. Huang, J.; Chang, P. R.; Lin, N.; Dufresne, A. *Polysaccharide-based Nanocrystals*; 1st ed.; Wiley: Weinheim, 2015.

57. Crini, G. G.; Lichtfouse, E.; Morin-Crini, N.; Lichtfouse, E.; Torri, G.; Crini, G. G. *Sustainable Agriculture Reviews 36-Chitin and Chitosan: Applications in Food, Agriculture, Pharmacy, Medicine and Wastewater Treatment*; 2019.

58. Roberts, G. A. F. *Chitin Chemistry*; Macmillan Education UK: London, 1992.

59. Delezuk, J. A. d. M.; Cardoso, M. B.; Domard, A.; Campana-Filho, S. P. ;*Polym. Int.* **2011**, *60*, 903.

60. Jochelavicius, K.; Pereira, A. R.; Fiamingo, A.; Nobre, T. M.; Campana-Filho, S. P.; Oliveira, O. N. ;*Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2022**, *209*, 112146.

61. Fiamingo, A.; Oliveira, O. N.; Campana-Filho, S. P. ;*ChemRxiv* **2020**, 1.

62. Matsuda, A.; Kagata, G.; Kino, R.; Tanaka, J. ;*J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 852.

63. Cheng, T.; Hund, R.-D.; Aibibu, D.; Horakova, J.; Cherif, C. ;*Autex Res. J.* **2013**, *13*, 128.

64. Facchinatto, W. M.; Fiamingo, A.; dos Santos, D. M.; Campana-Filho, S. P. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *124*, 828.

65. Silva, D. S.; Almeida, A.; Prezotti, F.; Cury, B.; Campana-Filho, S. P.; Sarmento, B. ;*Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2017**, *152*, 220.

66. Silva, D. S.; Facchinatto, W. M.; dos Santos, D. M.; Boni, F. I.; Valdes, T. A.; Leitão, A.; Gremião, M. P. D.; Colnago, L. A.; Campana-Filho, S. P.; Ribeiro, S. J. L. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *178*, 558.

67. Facchinatto, W. M.; Galante, J.; Mesquita, L.; Silva, D. S.; Martins dos Santos, D.; Moraes, T. B.; Campana-Filho, S. P.; Colnago, L. A.; Sarmento, B.; das Neves, J. ;*Acta Biomater.* **2021**, *125*, 312.

68. dos Santos, D. M.; Leite, I. S.; Bukzem, A. de L.; de Oliveira Santos, R. P.; Frollini, E.; Inada, N. M.; Campana-Filho, S. P. ;*Carbohydr. Polym.* **2018**, *186*, 110.

69. dos Santos, D. M.; Chagas, P. A. M.; Leite, I. S.; Inada, N. M.; de Annunzio, S. R.; Fontana, C. R.; Campana-Filho, S. P.; Correa, D. S. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *142*, 521.

70. Liu, X.; Zheng, C.; Luo, X.; Wang, X.; Jiang, H. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *99*, 1509.

71. Zhu, S.; Yuan, Q.; Yin, T.; You, J.; Gu, Z.; Xiong, S.; Hu, Y. ;*J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 2650.

72. Chen, J.; Ahn, T.; Colón-Bernal, I. D.; Kim, J.; Banaszak Holl, M. M. ;*ACS Nano* **2017**, *11*, 10665.

73. Adamiak, K.; Sionkowska, A. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *161*, 550.

74. Hong, H.; Fan, H.; Chalamaiah, M.; Wu, J. ;*Food Chem.* **2019**, *301*, 125222.

75. Blackstone, B. N.; Gallentine, S. C.; Powell, H. M. ;*Bioengineering* **2021**, *8*, 1.

76. Castilla-Casadiego, D. A.; Maldonado, M.; Sundaram, P.; Almodovar, J. ;*MRS Commun.* **2016**, *6*, 402.

77. Dong, B.; Arnoult, O.; Smith, M. E.; Wnek, G. E. ;*Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 539.

78. Schiffman, J. D.; Schauer, C. L. In *Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials*; Taylor & Francis, 2015; pp. 5201–5225.

79. Dems, D.; Rodrigues da Silva, J.; Hélary, C.; Wien, F.; Marchand, M.; Debons, N.; Muller, L.; Chen, Y.; Schanne-Klein, M.-C.; Laberty-Robert, C.; Krins, N.; Aimé, C. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 2948.

80. Sizeland, K. H.; Hofman, K. A.; Hallett, I. C.; Martin, D. E.; Potgieter, J.; Kirby, N. M.; Hawley, A.; Mudie, S. T.; Ryan, T. M.; Haverkamp, R. G.; Cumming, M. H. ;*Materialia* **2018**, *3*, 90.

81. Chen, Z.; Mo, X.; Qing, F. ;*Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3490.

82. Hajikhani, M.; Emam-Djomeh, Z.; Askari, G. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *172*, 143.

83. Phipps, M. C.; Clem, W. C.; Grunda, J. M.; Clines, G. A.; Bellis, S. L. ;*Biomaterials* **2012**, *33*, 524.

84. Shukla, R.; Cheryan, M. ;*Ind. Crops Prod.* **2001**, *13*, 171.

85. Turasan, H.; Kokini, J. L. ;*Biomacromolecules* **2017**, *18*, 331.

86. Wei, Y.; Yao, J.; Shao, Z.; Chen, X. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 7668.

87. Tran, P. H. L.; Duan, W.; Lee, B.-J.; Tran, T. T. D. ;*Int. J. Pharm.* **2019**, *566*, 557.

88. Schmitz, F.; Silva de Albuquerque, M. B.; Alberton, M. D.; Riegel-Vidotti, I. C.; Zimmermann, L. M. ;*Polym. Test.* **2020**, *91*, 106709.

89. Moreno, M. A.; Orqueda, M. E.; Gómez-Mascaraque, L. G.; Isla, M. I.; López-Rubio, A. ;*Food Hydrocoll.* **2019**, *95*, 496.

90. Mascia, L.; Zhang, W.; Gatto, F.; Scarpellini, A.; Pompa, P. P.; Mele, E. ;*ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 1707.

91. Jing, L.; Wang, X.; Liu, H.; Lu, Y.; Bian, J.; Sun, J.; Huang, D. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 18551.

92. Ding, C.; Guo, Y.; Liu, J.; Kent, G. B.; Jobson, B. T.; Fu, X.; Yang, X.; Zhong, W.-H. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 2958.

93. Coelho, S. C.; Benaut, P.; Laget, S.; Estevinho, B. N.; Rocha, F. ;*Micron* **2022**, *152*, 103164.

94. Silva, P. M.; Torres-Giner, S.; Vicente, A. A.; Cerqueira, M. A. ;*Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2021**, *56*, 101504.

95. Torres-Giner, S.; Gimenez, E.; Lagaron, J. M. ;*Food Hydrocoll.* **2008**, *22*, 601.

96. Schneider, R.; Facure, M. H. M.; Alvarenga, A. D.; Chagas, P. A. M.; Dos Santos, D. M.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 4881.

97. dos Santos, D. M.; de Annunzio, S. R.; Carmello, J. C.; Pavarina, A. C.; Fontana, C. R.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2022**, *5*, 146.

98. Moradkhannejhad, L.; Abdouss, M.; Nikfarjam, N.; Mazinani, S.; Heydari, V. ;*J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2018**, *29*, 165.

99. Drago, E.; Franco, P.; Campardelli, R.; De Marco, I.; Perego, P. ;*Food Hydrocoll.* **2022**, *122*, 107082.

100. Kundu, B.; Kurland, N. E.; Bano, S.; Patra, C.; Engel, F. B.; Yadavalli, V. K.; Kundu, S. C. ;*Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 251.

101. Janani, G.; Kumar, M.; Chouhan, D.; Moses, J. C.; Gangrade, A.; Bhattacharjee, S.; Mandal, B. B. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 5460.

102. Cui, C.; Fu, Q.; Meng, L.; Hao, S.; Dai, R.; Yang, J. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, *4*, 85.

103. Akhmetova, A.; Heinz, A. ;*Pharmaceutics* **2020**, *13*, 4.

104. Zhou, Y.; Yang, H.; Liu, X.; Mao, J.; Gu, S.; Xu, W. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *53*, 88.

105. Sencadas, V.; Garvey, C.; Mudie, S.; Kirkensgaard, J. J. K.; Gouadec, G.; Hauser, S. ;*Nano Energy* **2019**, *66*, 104106.

106. Pang, L.; Ming, J.; Pan, F.; Ning, X. ;*Polymers (Basel).* **2019**, *11*, 986.

107. Farokhi, M.; Mottaghitalab, F.; Reis, R. L.; Ramakrishna, S.; Kundu, S. C. ;*J. Control. Release* **2020**, *321*, 324.

108. Xiang, J.; Li, Y.; Ren, M.; He, P.; Liu, F.; Jing, Z.; Li, Y.; Zhang, H.; Ji, P.; Yang, S. ;*Appl. Mater. Today* **2022**, *26*, 101273.

109. Hong, M.; Choi, G.; Kim, J.; Jang, J.; Choi, B.; Kim, J.; Jeong, S.; Leem, S.; Kwon, H.; Hwang, H.; Im, H.; Park, J.; Bae, B.; Jin, J. ;*Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705480.

110. Stojanov, S.; Berlec, A. ;*Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 1.

111. Isikgor, F. H.; Becer, C. R. ;*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497.

112. Rodrigues, B. V. M.; Ramires, E. C.; Santos, R. P. O.; Frollini, E. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*.

113. Passos de Oliveira Santos, R.; Fernanda Rossi, P.; Ramos, L.; Frollini, E. ;*Polymers (Basel).* **2018**, *10*, 538.

114. Kang, Y.; Ahn, Y.; Lee, S. H.; Hong, J. H.; Ku, M. K.; Kim, H. ;*Fibers Polym.* **2013**, *14*, 530.

115. El Seoud, O. A.; Fidale, L. C.; Ruiz, N.; D'Almeida, M. L. O.; Frollini, E. ;*Cellulose* **2008**, *15*, 371.

116. Frey, M. W. ;*Polym. Rev.* **2008**, *48*, 378.

117. Montaño-Leyva, B.; Rodriguez-Felix, F.; Torres-Chávez, P.; Ramirez-Wong, B.; López-Cervantes, J.; Sanchez-Machado, D. ;*J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 870.

118. Ohkawa, K.; Hayashi, S.; Nishida, A.; Yamamoto, H.; Ducreux, J. ;*Text. Res. J.* **2009**, *79*, 1396.

119. Krugly, E.; Pauliukaityte, I.; Ciuzas, D.; Bulota, M.; Peciulyte, L.; Martuzevicius, D. ;*Carbohydr. Polym.* **2022**, *285*, 119260.

120. Araldi da Silva, B.; de Sousa Cunha, R.; Valério, A.; De Noni Junior, A.; Hotza, D.; Gómez González, S. Y. ;*Eur. Polym. J.* **2021**, *147*, 110283.

121. Kaschuk, J. J.; Miettunen, K.; Borghei, M.; Frollini, E.; Rojas, O. J. ;*Cellulose* **2019**, *26*, 6151.

122. Sharahi, M.; Hivechi, A.; Bahrami, S. H.; Hemmatinejad, N.; Milan, P. B. ;*Cellulose* **2021**, *28*, 4943.

123. Seo, P. N.; Han, S. Y.; Park, C. W.; Lee, S. Y.; Kim, N. H.; Lee, S. H. ;*BioResources* **2019**, *14*, 5764.

124. de Oliveira Santos, R. P.; Ramos, L. A.; Frollini, E. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *163*, 878.

125. Wanasekara, N. D.; Santos, R. P. O.; Douch, C.; Frollini, E.; Eichhorn, S. J. ;*J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 218.

126. de Oliveira Santos, R. P.; Ramos, L. A.; Frollini, E. ;*Cellulose* **2019**, *26*, 617.

127. Borrego, M.; Martín-Alfonso, J. E.; Sánchez, M. C.; Valencia, C.; Franco, J. M. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *180*, 212.

SOBRE OS AUTORES

FILIPE BIAGIONI HABITZREUTER: Possui graduação em Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) e mestrado em Ciências pela Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA/USP) e doutorado em Físico-Química (IQSC/USP). Atualmente é pesquisador de pós-doutorado no IQSC/USP na área de físico-química de polímeros e produção de materiais lignocelulósicos. Tem experiência na área de Química de Polímeros, Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com ênfase em biopolímeros e materiais cerâmicos para aplicações no meio ambiente e biomédicas.
http://lattes.cnpq.br/4326287500107467

ELISABETE FROLLINI: Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar, São Carlos), mestrado e doutorado em Físico-Química pela Universidade de São Paulo (USP, São Carlos), e pós-doutorado pelo Centre de Récherches sur les Macromolécules Végétales (Grenoble, França). É docente da Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (IQSC), sendo líder do Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas (MacromoLignocell). É coordenadora científica do Núcleo de Ciência e Tecnologia de Biorecursos (CiTecBio, IQSC). Tem experiência na área de Materiais Macromoleculares, como nos seguintes temas: uso de matérias primas oriundas de fontes renováveis em sínteses e aplicações de materiais bio-baseados; compósitos de matrizes poliméricas bio-baseadas reforçadas com fibras lignocelulósicas; eletrofiação, sacarificação de biomassa lignocelulósica. Foi Editor-in-Chief dos periódicos Industrial Crops and Products, até dezembro de 2021, e de Polímeros: Ciência e Tecnologia, até 2015. É Associate Editor de Materials Research desde 2022, faz parte do Corpo Editorial dos periódicos Cellulose e Carbohydrate Polymers. Foi indicada como Embaixadora no Brasil do European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE), a partir de outubro de 2020.
http://lattes.cnpq.br/2615524841845182

SERGIO PAULO CAMPANA FILHO: Bacharel em Química (1979), Mestre (1986) e Doutor em Físico-Química (1990) pelo Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC/USP), do corpo docente desde 1981, livre-docente (2002, IQSC/USP), pós-doutoramento (2004, França), é professor Associado 2. Experiência em polímeros e materiais poliméricos nanoestruturados com ênfase em biopolímeros, principalmente polissacarídeos, caracterização estrutural e físico-química, modificações químicas e desenvolvimento de materiais para aplicações biomédicas.
http://lattes.cnpq.br/4709958581193166

CAPÍTULO 6

HIDROGÉIS CONTENDO FIBRAS ELETROFIADAS PARA LIBERAÇÃO SUSTENTADA DE SOLUTOS

DOI: 10.22533/at.ed.5282313126

Camila Fabiano de Freitas
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis-SC
Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR

Maria Luiza Borges Santos
Coordenação de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-DV), Dois Vizinhos - PR

Gabriela Braga Gomes Cândido
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo – PR

Jean Colombari Neto
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo – PR

Antônia Carla de Jesus Oliveira
Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina - PI

Gabriela Brunosi Medeiros
Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-LD), Londrina – PR

Antonio Guilherme Basso Pereira
Coordenação de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-DV), Dois Vizinhos - PR

Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo – PR

Josiane Caetano
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo – PR
Edson Cavalcanti da Silva Filho
Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina - PI

Elisângela Corradini
Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-LD), Londrina – PR

Edvani Curti Muniz
Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR
Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina - PI
Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-LD), Londrina PR

6.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo aborda uma nova classe de materiais nanoestruturados que apresenta um enorme potencial de aplicação em diversas áreas, especialmente em liberação sustentada de solutos. Essa nova classe é obtida por meio da integração de dois importantes grupos de materiais poliméricos, os hidrogéis e as nanofibras eletrofiadas. Os primeiros relatos na literatura científica sobre hidrogéis foram feitos por Wichterle e Lím,[1] e datam da década de 1960. Por outro lado, o fenômeno eletrodinâmico, ou seja, o movimento de um fluido (*e.g.*, solução polimérica ou polímero fundido) como resposta a um potencial elétrico externo aplicado é conhecido há mais de um século.[2] Apesar disso, a sua relevância na produção de nanofibras começou a ser demonstrada somente nas últimas décadas. É importante perceber que apesar dos inúmeros avanços realizados em ambas as temáticas, muitas aplicações práticas desses materiais ainda são limitadas por uma série de fatores, sejam eles mecânicos, físico-químicos ou biológicos.[3,4] Assim, os tópicos mencionados (hidrogéis e nanofibras eletrofiadas) continuam despertando o interesse acadêmico, científico e industrial no desenvolvimento de novos materiais poliméricos com potencial econômico.

Nesse cenário, compósitos de hidrogéis e fibras eletrofiadas apresentam como principal diferencial a combinação/sinergia das várias propriedades desejáveis de ambos os materiais, possibilitando, assim, soluções para as limitações inerentes a cada classe. Dessa forma, a capacidade de intumescimento, a biocompatibilidade, a consistência macia, a flexibilidade e a elasticidade dos hidrogéis podem ser associadas à elevada área específica, porosidade, baixa densidade e presença de poros interconectados, características das nanofibras obtidas por eletrofiação.[5] De acordo com a literatura, diferentes nomenclaturas tem sido empregadas para esses novos materiais híbridos, incluindo os seguintes termos em inglês: "*hydrogel nanofiber*",[6] "*electrospun hydrogel*",[5] "*nanofibrous hydrogel*",[7] "*hybrid hydrogel nanofibers*".[8]

Para exemplificar a relevância da temática, alguns dados cienciométricos obtidos utilizando diferentes termos de pesquisa ("*hydrogel*", "*electrospun nanofiber*", "*hydrogel nanofiber*" e "*electrospun hydrogel*") na base de dados "Web of Science" (consulta feita na data de 25/10/2022) são apresentados na Figura 6.1A. Nota-se que o número de publicações relacionadas aos termos isolados (hidrogéis ou nanofibras eletrofiadas) é expressivo e tem aumentado de forma consistente ao longo dos anos, sendo que o primeiro conta com mais de 84 mil publicações e o último aproximadamente 9,7 mil. Por outro lado, como esperado, números ainda modestos de publicações foram encontrados para esses novos materiais híbridos, mesmo utilizando diferentes termos de busca, conforme mostrado na Figura 6.1B. No entanto, o crescente número de trabalhos ao longo da última década reflete a importância e potencial que essa classe tem apresentado no desenvolvimento de novos materiais poliméricos.

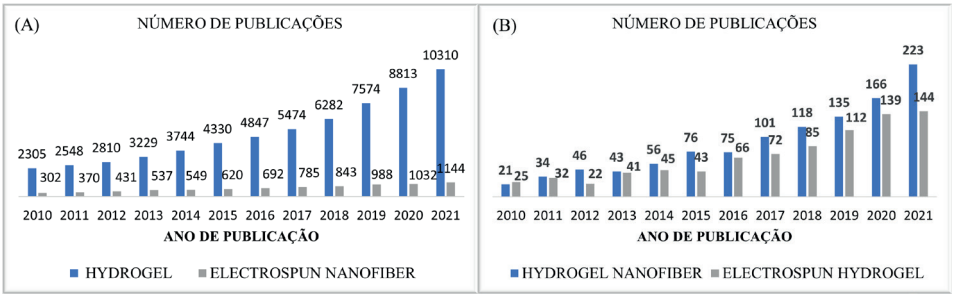


Figura 6.1. Gráficos do número de publicações em função do ano, no intervalo de 2010-2021, para diferentes termos de busca na base de dados Web of Science: (A) *hydrogel* e *electrospun nanofiber*" e (B) "*hydrogel nanofiber"* e *"electrospun hydrogel"*. Busca realizada em 25/10/2022.

Utilizando o termo de busca "*hydrogel nanofiber*" e refinando os resultados com o termo "*drug delivery*", foram encontrados 191 documentos, dos quais 16% (31 documentos) foram publicados em 2020 e, aproximadamente 80% (154 trabalhos) publicados desde 2015. Verifica-se que a temática envolve áreas como ciência de polímeros, biomateriais, ciência dos materiais, química, farmácia, nanotecnologia, entre outras. Os países que lideram em número de publicações são China, Estados Unidos, Japão, Coréia do Sul, Índia e Canadá, os quais em conjunto são responsáveis por mais de 90% das publicações. Os dados supracitados refletem a abrangência multi- e transdisciplinar da temática bem como o interesse global no desenvolvimento de dispositivos para o transporte e a entrega de solutos baseados em hidrogéis eletrofiados e/ou híbridos dessas classes.

No que concerne aos aspectos estruturais básicos, os hidrogéis pertencem a uma classe de materiais que é formada por redes tridimensionais de polímeros reticulados de origem natural ou sintética, que são capazes de absorver grandes quantidades de água e fluídos biológicos (intumescimento), sem perder sua rede tridimensional.[9] Dessa forma, são constituídos por cadeias poliméricas que formam ligações cruzadas (Fig. 6.2A) na presença de agentes de reticulação.[10] Nesse cenário, os agentes de reticulação são encarregados pela manutenção da estrutura tridimensional dos hidrogéis que podem ser reticulados física ou quimicamente. Na reticulação física (Fig. 6.2B) os hidrogéis possuem junções de domínios físicos unidos por ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas entre outras interações intermoleculares. Hidrogéis quimicamente reticulados (Fig. 6.2C), são obtidos na presença de um agente de reticulação encarregado de formar as ligações covalentes com o polímero.

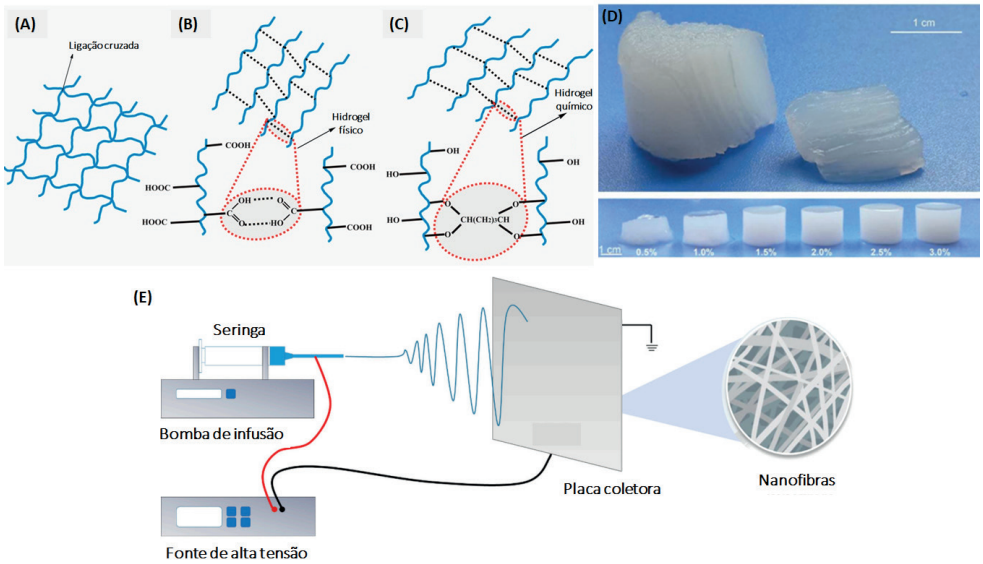


Figura 6.2. Representação de hidrogéis obtidos por reticulação (A) química - ligações covalentes; (B) física - interações eletrostáticas; (C) física - interações hidrofóbicas. Adaptadas da referência [11]unequal absorption along the gastrointestinal (GI sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2017 M. Rizwan, *et al.* (D) Fotografias digitais dos hidrogéis de quitosana em diferentes concentrações. Adaptada da referência [12] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2015 J. Nie, *et al.* (E) Esquema de um sistema de eletrofiação e seus principais componentes para a formação de uma manta nanofibrosa.

Os hidrogéis também podem ser classificados quanto à carga iônica (neutros, catiônicos, aniônicos e anfifílicos) e com relação aos métodos de preparação (homopolímero, copolímero, multipolímero, dentre outros).[9] Com relação à estrutura física, por sua vez, os hidrogéis podem ser amorfos, semicristalinos, supramoleculares ou formados por agrupamentos hidrocoloidais.[9] A quantidade de água ou agentes biológicos adsorvidos pelos hidrogéis geralmente está correlacionada com a hidrofilicidade das cadeias e com a densidade de agente de reticulação utilizada na síntese. Com relação aos os métodos de modificação de hidrogéis, destacam-se as técnicas de aumento da rede polimérica interpenetrante (IPN),[13] aumento da densidade de núcleos de reticulação,[14] correlação entre compostos orgânico-inorgânicos, e desenvolvimento de sistemas de *scaffolds* porosos na engenharia de tecidos.[15]

Dentre as principais características dos hidrogéis (Fig. 6.2D), destaca-se a capacidade de intumescimento ao entrar em contato com a água e/ou fluidos corporais e, a partir disso, liberar de forma sustentada os fármacos impregnados/encapsulados no material.[16] Ademais, os hidrogéis possuem características desejáveis e que possibilitam diversas aplicações. Algumas dessas características vantajosas são sua semelhança à matriz extracelular (MEC),[16] biocompatibilidade, porosidade, biodegradabilidade e estrutura tridimensional.[17] Porém, seu baixo desempenho mecânico, especialmente em se tratando

de hidrogéis baseados em biopolímeros, limita consideravelmente a sua utilização em diversas aplicações.[18]

As nanofibras, por outro lado, são filamentos poliméricos com diâmetros inferiores a 1 µm. Estes materiais ultrafinos apresentam características únicas, tais como a elevada área superficial por unidade de volume, elevada porosidade, elevada flexibilidade.[19] Assim, são materiais promissores em aplicações voltados ao campo biomédico, engenharia de tecidos, processos industriais, meios filtrantes de alta eficiência, vestuários de proteção, catalisadores, materiais adsorventes, sensores e no armazenamento de energia.[19]

Nesse sentido, várias técnicas para a fabricação de nanofibras vem sendo desenvolvidas, tais como fiação a jato de ar, fiação centrífuga, separação de fases e eletrofiação.[20] Sem dúvidas, a eletrofiação se destaca devido ao seu simples esquema de produção, reprodutibilidade, controle sobre o diâmetro e morfologia das nanofibras,[21] conforme discutido em maiores detalhes no Capítulo 2.

Adicionalmente, o fato das fibras apresentarem diâmetros em escala submicro e/ou nanométrica lhes confere maior biocompatibilidade do que a observada em fibras de diâmetros maiores, pois normalmente maiores áreas específicas favorecem a adesão e proliferação celular (maiores detalhes no Capítulo 7).[22] Apesar disso, as nanofibras apresentam alguns problemas quando empregadas diretamente na entrega e liberação sustentada de fármacos. Como exemplo, pode-se citar a liberação instantânea ou descontrolada dos fármacos (*burst release*),[23] gerando picos de concentração do ativo no organismo, e muitas vezes ocasionando graves efeitos colaterais. Esses mesmos problemas podem ser observados em hidrogéis com polímeros de alta expansão, ou seja, com baixos graus de reticulação.[5]

A combinação das nanofibras e hidrogéis ocorre por meio do revestimento das nanofibras pelo hidrogel através de forças mecânicas ou sistemas reacionais. As forças mecânicas podem ser a pressão, a agitação ou mesmo o vácuo. Já os sistemas reacionais fazem a junção dessas classes de materiais através da imersão das fibras em uma solução contendo monômeros que darão origem ao hidrogel ou em uma solução polimérica para posterior reticulação.[24]

O revestimento de nanofibras com um hidrogel pode ser empregado como uma estratégia para mitigar os problemas de irregularidade na entrega de solutos e estabelecer uma liberação uniforme ao longo do tempo.[23,25] Os compósitos de fibras com hidrogel podem apresentar diferentes estruturas desde as laminadas, onde são intercaladas as fibras com o hidrogel na forma de lâminas, até as estruturas homogêneas, nas quais as fibras são distribuídas de maneira uniforme por todo o hidrogel.[24] Nesse cenário, diferentes técnicas tem sido empregadas para a obtenção de compósitos hidrogel-nanofibras, como ultrassom, homogeneização e tratamento químico,[26] e reticulação UV *in situ*.[27] Em um processo típico, as nanofibras são obtidas pela técnica de eletrofiação que permite a produção de fibras curtas quase que monodispersas,[28] e que é crucial para controlar e estudar as interações

célula-fibra.[29] Na sequência, realiza-se o revestimento das nanofibras formadas por um hidrogel e por fim, a pode-se ainda efetuar a reticulação das nanofibras previamente eletrofiadas.[30]

Nanofibras revestidas por hidrogéis têm sido estudadas na entrega sustentada de diferentes antiinflamatórios,[23] anticancerígenos[25] e antibióticos.[31] Esses fármacos podem ser administrados por via oral como no caso de antitérmicos e anti-inflamatórios,[23] uso tópico no tratamento ocular[31] ou cutâneo, por exemplo, no tratamento de queimaduras,[32] ou ainda por via parenteral endovenosa como é o caso dos medicamentos destinados ao tratamento oncológico para regiões específicas.[33]

Além da área biomédica, os hidrogéis contendo nanofibras eletrofiadas têm sido aplicados em outras áreas tecnologicamente importantes, incluindo a agricultura, como condicionadores de solos e carreadores de nutrientes para plantas,[34] e no meio ambiente, onde os hidrogéis podem atuar como adsorventes de poluentes (*e.g.*, corantes e de íons metálicos)[35] e em ambientes aquáticos,[36] na remedição de efluentes industriais.[37]

Os tópicos subsequentes abordam os processos de obtenção dessa nova classe de materiais, os mecanismos de liberação envolvidos e algumas aplicações ambientais, biomédicas e agrícolas. Aos leitores que buscam um escopo mais amplo sobre aplicações desses materiais recomenda-se a leitura do artigo de revisão recentemente publicado por Ghosh *et al.*[30]

6.2 OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS A PARTIR DA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO OU CONTENDO FIBRAS ELETROFIADAS

Diferentes materiais têm sido empregados na produção de hidrogéis, conforme apresentado na Tabela 6.1. De um modo geral, os materiais podem ser divididos em naturais e sintéticos. A obtenção de hidrogéis à base de gelatina, por exemplo, é reportada como sendo vantajosa para a adesão celular, assim como para o melhoramento das suas propriedades de degradação, aumentando a suscetibilidade enzimática após implantação no organismo.[38] Ademais, a gelatina destaca-se na produção de hidrogéis não somente pela sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, mas também por ser tratar de um polímero de baixo custo.

Tabela 6.1. Alguns materiais utilizados na produção de hidrogéis.

Origem	Polímero
Natural	Gelatina
Natural	Agarose
Natural	Quitosana
Natural	Alginato
Sintética	Poli(etileno glicol) (PEG)
Sintética	Poli(álcool vinílico) (PVA)
Sintética	Poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP)

O desempenho de materiais à base de hidrogéis depende principalmente de dois fatores críticos: i) alto teor de líquido que beneficia a transferência da substância, e ii) a resistência mecânica da rede de fase sólida que determina a estabilidade estrutural dos hidrogéis. Entre os reforços fibrosos, as nanofibras podem não apenas melhorar a resistência mecânica, por meio do aumento da dissipação de tensão ao longo das interfaces entre nanofibras e hidrogéis, como também podem melhorar muito o desempenho mecânico e expandir as aplicações na área de materiais, devido às características vantajosas das nanofibras como: i) estrutura tridimensional; ii) alta relação comprimento-diâmetro; iii) elevada área superficial; iv) alta porosidade; v) características químicas, físicas e mecânicas das nanofibras.[39–41]

A associação de mantas de fibras eletrofiadas, em camadas, com hidrogéis tem sido considerada uma maneira eficiente para a fabricação dos sistemas híbridos. Xu *et al.*,[42] por exemplo, reportaram o revestimento de mantas nanofibrosas de poli(ácido L-lático) (PLA) ou poli(L-lactídeo) (PLLA) com solução precursora de poli(lactideo-co-óxido de etileno fumarato) (PLEOF) e hidroxiapatita (HA). Após o revestimento, as mantas foram empilhadas em camadas e prensadas. Finalmente, o hidrogel PLEOF laminado com nanofibras reforçado com PLA ou PLLA foi obtido após reticulação por fotopolimerização.[42] Assim, podem ser preparados materiais com estruturas uniformes e maiores resistências mecânicas. Por exemplo, Yang *et al.*[43] prepararam membranas nanofibrosas de poliε-caprolactona (PCL) e gelatina metacrilada (mGLT) (PCL/mGLT) por eletrofiação biaxial com duas fontes de alimentação de alta tensão alinhadas em posições opostas.[43] Em seguida, a solução do fotoiniciador fenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfinato de lítio ativado por luz visível na faixa entre 450 e 490 nm foi completamente adicionada nas membranas de PCL/mGLT, e a reticulação do mGLT foi fotoativada.

Portanto, uma maneira simples de se produzir hidrogéis utilizando a eletrofiação consiste em primeiramente eletrofiar as fibras e, posteriormente, promover a sua reticulação. Neste contexto, a eletrofiação do colágeno dissolvido em solventes orgânicos é amplamente utilizada para a fabricação de nanofibras anisotrópicas.[44] No entanto, essas fibras são solúveis em água e requerem reticulação antes de serem utilizadas como suportes para cultura de células, por exemplo. Solventes orgânicos apróticos, altamente polares, como o hexafluoroisopropanol (HFIP) ou 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) podem ser utilizados na obtenção de uma solução de colágeno altamente viscosa, tendo em vista o fato da viscosidade da solução polimérica ser um fator determinante na eletrofiação.[45–47] No entanto, esses solventes interferem nas ligações de hidrogênio entre as moléculas de colágeno e destroem a estrutura helicoidal tripla ordenada. Portanto, as fibras de colágeno obtidas por eletrofiação são desnaturadas em fibras de gelatina, que se dissolvem em água a menos que sejam devidamente tratadas com agentes de reticulação química, conforme discutido por Xing *et al.*[48]

No estudo realizado por Wakuda *et al.*[44] foram produzidas nanofibras do tipo núcleo-casca (do inglês, *core-shell*) nas quais o núcleo foi formado a partir de uma solução aquosa de colágeno, e a casca a partir de uma solução de PVP, polímero solúvel em água, conforme mostrado na Figura 6.3. Posteriormente, o colágeno do núcleo foi submetido à gelificação por incubação em meio básico. Além disso, a casca do PVP foi removida por lavagem em água para obtenção das fibras de hidrogel de colágeno sem a necessidade de reticulação química ou térmica. A concentração da solução de colágeno foi mantida constante em 1%, pois a viscosidade da solução deve ser tal que ela possa ser eletrofiada. Ao mesmo tempo, a concentração da solução de PVP variou entre 7,5 e 40 % (m/v), sendo que o melhor resultado foi obtido para a concentração de 40% (m/v).

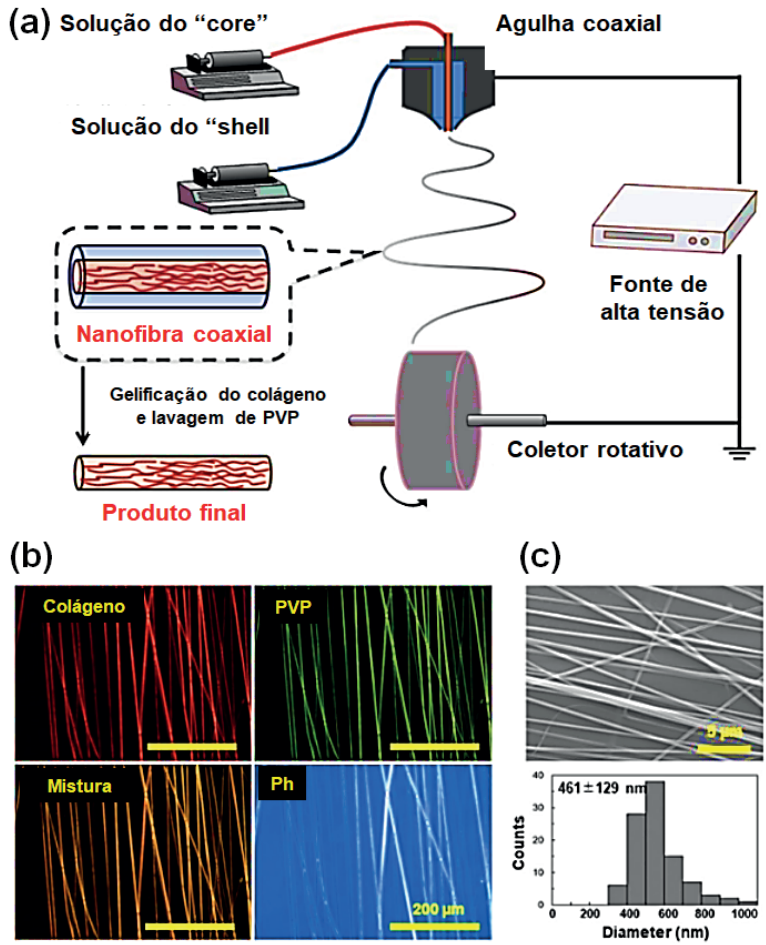


Figura 6.3. Fabricação de nanofibras de hidrogel de colágeno: (a) ilustração esquemática dos processos de eletrofiação e gelificação; (b) análise morfológica de fibras coaxiais eletrofiadas. Rodamina B (vermelho) e uranina (verde) foram adicionados a 1% de solução de colágeno (núcleo) e 40% de solução de PVP (casca), respectivamente. Escala = 200 µm; (c) imagem MEV e distribuição de diâmetros de fibras eletrofiadas. Escala = 5 μm. Adaptada da referência [44] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2018 Y. Wakuda, *et al.*

Para além do melhoramento das propriedades físico-químicas do material, os autores também verificaram que as células endoteliais da veia umbilical humana cultivadas nas fibras de hidrogel de colágeno apresentaram orientação ao longo da direção da fibra.[4] Dessa forma, a tecnologia empregada traz uma estratégia que elimina a realização de processos de reticulação química e térmica, sendo, portanto, promissora no desenvolvimento de materiais médicos com anisotropia semelhante à da MEC nativa.

Os resultados até então obtidos deixam claro que a união da técnica de eletrofiação com a estrutura 3D do hidrogel leva à obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas e ecologicamente amigáveis, podendo ser empregados em diversas áreas, como agricultura, meio ambiente e na biomedicina.

6.3 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO DE SOLUTOS A PARTIR DE HIDROGÉIS CONTENDO FIBRAS ELETROFIADAS

A eletrofiação aplicada à entrega de fármacos proporciona a produção de sistemas que apresentam alta eficiência de encapsulação, alta capacidade de carga e podem modular o mecanismo de liberação dos solutos. Esses benefícios são oferecidos devido a flexibilidade de escolha dos materiais e dos ativos.[49,50] Materiais como polímeros naturais, sintéticos ou blendas têm sido utilizados para produzir hidrogéis contendo fibras eletrofiadas e fármacos das mais diversas classes.[51] A escolha dos materiais para eletrofiação influencia diretamente no controle, difusão e distribuição do princípio ativo. Isso ocorre porque essas matrizes são susceptíveis aos estímulos de intumescimento, erosão e/ou degradação quando em contato com fluídos externos, o que pode aumentar, diminuir ou controlar os percentuais do princípio ativo liberado em determinado período.[52]

A liberação/dissolução do princípio ativo a partir de matrizes sólidas pode ser descrita por modelos cinéticos que atuam na compreensão da influência dos parâmetros avaliados, bem como na elucidação do mecanismo de liberação. Dessa forma, a modelagem matemática da distribuição do soluto tem um potencial significativo para facilitar o desenvolvimento do produto e ajudar a entender o comportamento de liberação de formas complexas.[53,54] Os modelos matemáticos comumente usados para determinar o perfil de liberação/dissolução de solutos são: cinética de ordem zero,[55] cinética de primeira ordem,[53] Hixon-Crowell,[56] modelo de Higuchi[54] e modelo Korsmayer-Peppas.[57] O modelo de difusão/partição, desenvolvido por Reis *et al*.[58] também merece destaque, pois este frequentemente pode ser aplicado a perfil inteiro de liberação de um soluto e não somente a parte dele.

Nesse cenário, vários trabalhos têm sido direcionados à obtenção de sistemas para a liberação sustentada de solutos. Por exemplo, fibras de PLLA carregadas com cloridrato de vancomicina foram eletrofiadas e incorporadas a hidrogéis à base de fibroína de seda/pectina oxidada, formando um sistema híbrido de hidrogel/fibras, o qual foi desenvolvido

para prevenir infecções ósseas.[59] As fibras produzidas apresentaram natureza hidrofóbica e serviram de barreira física para diminuir a liberação do fármaco. Nas primeiras 24 horas, as fibras liberaram cerca de 14% de cloridrato de vancomicina. Comparado com outros hidrogéis, o sistema eletrofiado apresentou uma menor percentagem de fármaco liberado, devido à presença das fibras, demonstrando maior interação fibra-fármaco. A liberação do fármaco no sistema gel/fibra foi influenciada pela degradação do polímero, intumescimento do hidrogel e natureza hidrofóbica das fibras. Os dados obtidos no estudo de liberação foram analisados por meio de modelos cinéticos, e o modelo de ordem zero foi o que melhor se ajustou aos dados, com constante de velocidade: k = 3,307 mol.L/h; R^2 = 0,98.

Nanofibras de hidrogel da polpa de carboximetilcelulose (CMSP) obtida a partir da palmeira sagu (*Metroxylon sago*) foram preparadas para a incorporação de azul de metileno (AM). Para isso, foi realizada a dissolução de CMSP e do poli(óxido de etileno) (PEO) em água a temperatura ambiente em diferentes proporções (CMSP/PEO na faixa de 1:0, 3:1, 1:1 e 1:3). A eletrofiação das soluções foi realizada a temperatura ambiente empregando-se uma tensão de 20 kV, 15 cm de distância entre a ponta da agulha e o coletor metálico e fluxo variando entre 0,6 e 1,2 mLh^{-1}. A partir das condições de eletrofiação otimizadas, foram preparadas as nanofibras de CMSP/PEO para posterior obtenção de nanofibras de hidrogel. Na etapa final realizou-se a reticulação. Para isso, diferentes concentrações de ácido cítrico e diferentes temperaturas foram avaliadas.[60] Neste e em vários outros trabalhos reportados na literatura, o AM tem sido utilizado como um soluto modelo em processos de adsorção de corantes devido às suas características hidrofílicas/hidrofóbicas.[61] Os ensaios com variação de pH são importantes para simular os ambientes fisiológicos ao longo do trato gastrointestinal humano, começando com a saliva a pH 5-6, estômago a pH 1-3, intestino delgado a pH 6,6-7,5 e cólon a pH 6,4 -7,0. Nos primeiros 30 minutos do ensaio de liberação do AM, observaram-se percentuais cumulativos semelhantes (~5%) em todos os pHs. Contudo, no decorrer do ensaio foi observado que para pHs mais altos, maiores foram os percentuais acumulados da molécula modelo. Após 2880 minutos foi liberado cerca de 21% do AM em pH 8,0. Por outro lado, em pH 1,2 foi liberado apenas cerca de 9,0%. O AM, por ser catiônico, tem a sua liberação influenciada pelo pH do meio. Em meio ácido, devido à alta concentração de prótons, a tendência é ocorrer um equilíbrio entre o AM e o meio protonado, levando a uma redução na liberação de AM.[60] Com o aumento do pH do meio, tende a ocorrer pressão osmótica o que proporciona a liberação do AM da rede de hidrogel através dos canais e poros das nanofibras. De maneira geral, as nanofibras eletrofiadas apresentaram baixos percentuais de liberação do AM, o que pode estar associada à presença de ligações cruzadas entre as nanofibras. O material obtido apresenta potencial aplicação no prolongamento do tempo de retenção de moléculas com estruturas semelhantes, de interesse biomédico, por exemplo, bem como na redução da frequência entre as doses.[60]

Um sistema para a liberação da proteína albumina sérica bovina (BSA) foi desenvolvido, tendo como composição fibras eletrofiadas de PCL associadas a hidrogéis de poli(etileno glicol)-poli(ε-caprolactona) (PEGPCL).[62] Nos momentos iniciais do estudo de liberação não foi observado o efeito *burst release* (liberação instantânea do soluto), sendo liberada aproximadamente 7% da BSA. Além disso, no decorrer do estudo foi observado uma liberação estável e sustentada por mais de dois meses. A redução do percentual de liberação da BSA pode estar relacionada com a barreira de difusão fornecida pelas fibras eletrofiadas. Dessa forma, o caráter hidrofóbico reduz o intumescimento do hidrogel, bem como as taxas de penetração de água, resultando em uma liberação uniforme e prolongada. Ademais, o mecanismo de liberação desses sistemas é provavelmente influenciado pela degradação do polímero, pela hidrofobicidade/hidrofilicidade, e pela difusão da proteína. Para os estudos cinéticos foi aplicada a lei de potência desenvolvido por Peppas *et al.*[57] para analisar os primeiros 60% da liberação do fármaco e para obter coeficientes de difusão efetivos (*n*). Além disso, uma versão simplificada da Lei de Fick para difusão também foi aplicada. Logo, o uso das fibras eletrofiadas podem modular a liberação do hidrogel e fornece um método para controlar a liberação de ativos hidrofílicos.[62]

Scaffolds de nanofibras eletrofiadas de poli(ácido lático) (PLA) e poliglicerol hiper ramificado (PHR) com alto grau de intumescimento foram produzidos para incorporar a curcumina (Cur) e obter uma liberação sustentada para aplicações na cicatrização de feridas.[63] Foram obtidos dois sistemas PLA/PHR/Cur e PLA/Cur. Destes, em 72 horas foi liberado cerca de 32 e 21 µg/mL de Cur, respectivamente. O primeiro sistema apresentou maior percentual de liberação, que é atribuído ao intumescimento das fibras. Tal característica está relacionada com a solubilidade do polímero, principalmente com a hidrofilicidade e alta capacidade de retenção de água do PHR, que propicia melhores mecanismos de difusão do fármaco seguido de liberação sustentada.[63]

Scaffolds laminados foram preparados a partir de fibras eletrofiadas de PCL/gelatina e hidrogel de alginato/sulfato de alginato para o carreamento de nanopartículas de Kartogenina-PLGA (KTG-NPs).[64] As nanopartículas foram preparadas pelo método de evaporação da emulsão (O/W - *single oil-in-water*).[65] Para a obtenção das nanofibras, soluções separadas de PCL e Gelatina (70:30) em uma mistura de ácido acético/ácido fórmico (90:10) com uma concentração total de polímero de 15% (m/V) foram preparados. Os hidrogéis foram obtidos vertendo-se 75 µL de uma solução de 2% (m/V) alginato/sulfato de alginato (1:1 m/m) contendo as KGN-NPs (0,3% m/V) em uma placa de poço de 8 mm. Após a reticulação do hidrogel, o excesso de solução de $CaCl_2$ foi suavemente removido. Por fim, os *scaffolds* foram preparados com três (compósito 1) e cinco (compósito 2) camadas de nanofibras/hidrogéis intercalados, conforme Figura 6.4.

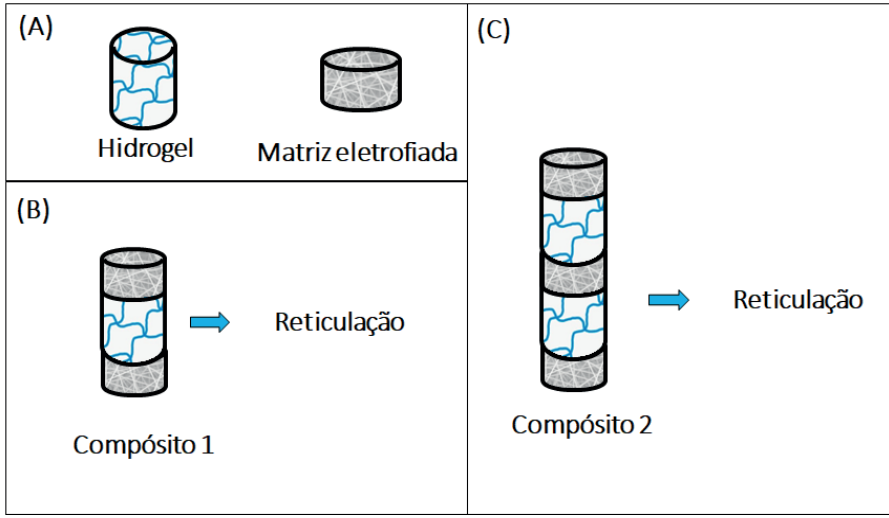


Figura 6.4. Ilustração esquemática da formação de hidrogel e compósitos com as nanofibras eletrofiadas. (A) Representação do hidrogel e da matriz eletrofiada, (B) arquitetura do compósito 1 e (C) arquitetura do compósito 2.

As fibras eletrofiadas carregadas com a KTG-NPs foram adicionadas ao hidrogel, o que melhorou suas características mecânicas e propiciou uma liberação linear e sustentada de KGN dentro de 30 dias com redução do *burst release* inicial (12% *vs.* 20%). Foi observado que 14% do KTG foi liberado nas primeiras 24 horas de ensaio, o que indica um efeito *burst release* insignificante. Em 30 dias, 42% do KTG foi liberado, associado a um perfil de liberação sustentado e linear. O modelo cinético que melhor se ajustou ao sistema foi o de Korsmeyer-Peppas,[57] indicando que o mecanismo de liberação é baseado na difusão de KTG e degradação da matriz, sendo que o valor do '*n*' (expoente de difusão) indicou difusão Fickiana.[64]

Nanofibras eletrofiadas de acetato de celulose carregadas com ibuprofeno foram revestidas com hidrogel de poliacrilamida.[23] A vantagem do uso do hidrogel para revestir as nanofibras carregadas com ibuprofeno está relacionada com a sua capacidade de aumentar a quantidade de fármaco liberado, tendo em vista o seu potencial de intumescimento. As nanofibras de hidrogéis preparadas no referido estudo liberaram o fármaco de forma sustentada em um período de 8 horas de ensaio. Trata-se, portanto, de um intervalo de liberação significativamente superior ao observado em formulações convencionais do mesmo fármaco (2 h). O mecanismo de liberação convencional do ibuprofeno facilita a rápida absorção com uma meia-vida de eliminação relativamente curta, o que causa uma administração de três ou quatro vezes ao dia para manter as concentrações plasmáticas eficazes durante 24 horas. O perfil de liberação sustentada, apresentado pelas nanofibras carregadas com o ibuprofeno, proporciona um progresso para a entrega deste fármaco.[23] De fato, mesmo em estudos envolvendo apenas a incorporação do ibuprofeno em nanofibras

de dextrano e PVP observou-se uma melhoria no tempo de entrega deste fármaco que é insolúvel em água.[66] Dessa forma, a combinação de nanofibras e hidrogéis tende a potencializar esse efeito.

Hidrogéis de fibras reticuladas com o PVA foram eletrofiadas com a finalidade de obter um sistema de liberação sustentada do *Procion Blue* como modelo de fármaco.[5] Quanto aos diâmetros médios, dois tipos de fibras foram obtidas: finas e espessas. As fibras finas (com menores diâmetros) liberaram 100% do fármaco após 10 dias. Por outro lado, as fibras espessas (com diâmetros maiores) necessitaram de 20 dias. Tal efeito pode estar relacionado ao fato das fibras finas apresentarem uma maior área superficial em contato com a solução tampão, o que leva a um intumescimento mais eficiente das fibras. Para os hidrogéis de PVA compostos por fibras finas e espessas, o efeito *burst* foi observado nos primeiros 4 dias e cerca de 80% e 67% do fármaco foi liberado das fibras finas e espessas, respectivamente. A observação está relacionada à natureza hidrofílica do PVA, que mostrou alto intumescimento. Com a finalidade de reduzir o efeito *burst release*, a superfície das fibras foi fluorada a fim de aumentar a hidrofobicidade. Após o processo de fluoração, foi observada a liberação de cerca de 20 e 13% do fármaco das fibras espessas e finas, respectivamente. Comparado os sistemas sem e com a modificação por fluoração, foi observado resultado oposto. Tal resultado pode estar associado ao fato das fibras finas ofereceram mais sítios disponíveis para modificação, resultando em uma maior hidrofobicidade da superfície e, consequentemente, a modificação no mecanismo de liberação do soluto. A cinética de liberação do hidrogel PVA carregado com *Procion Blue* foi investigada usando a equação de Peppas *et al.*,[57] sendo os coeficientes de difusão calculados com base no ajuste de 20% e 60% da liberação do ativo. Quando 20% do soluto havia sido liberado, o valor de *n* foi 9,74, indicando transporte de caso II, situação próxima à liberação sustentada, ou seja, a taxa de fármaco liberada é praticamente constante com o decorrer do tempo (a velocidade de liberação independe da concentração). Para 60%, o valor de *n* foi 0,71 relacionado ao transporte não-Fickiano ou anômalo que resulta de contribuições simultâneas de difusão e relaxamento da matriz.[5]

Sistemas de empilhamento de hidrogéis e fibras eletrofiadas camada por camada tem sido projetados para melhorar as propriedades mecânicas de dispositivos médicos que são utilizados para carreamento de fármacos. Nanofibras de hidrogel em bicamadas de PVA/ácido poliacrílico (PVA/PAA) foram fabricadas para incorporar doxorrubicina (DOX) e claritromicina (CLA) para tratamento do osteossarcoma.[67] Usando apenas fibras de PAA, foi observada uma rápida liberação de CLA, atingindo 100% de liberação após 24 horas. Quando o sistema em bicamadas PAA/PVA foi utilizado, ocorreu uma redução na taxa de liberação do fármaco. Esse efeito foi atribuído à existência de ligações cruzadas entre as camadas, o que possibilitou um maior aprisionamento do CLA. Para o sistema em bicamadas contendo DOX, foi observada uma taxa de liberação muito pequena, sendo atribuída à reticulação entre as camadas que melhor aprisionaram o fármaco. Assim,

aplicação da técnica de eletrofiação para produzir nanofibras, bem como o uso combinado através da reticulação e das diferenças no grau de hidrofilicidade dos polímeros podem modular o percentual de liberação na entrega dupla de fármacos, além de promover efeito sinérgico.[67]

Uma série de hidrogéis tipo IPN (rede polimérica interpenetrante) foi preparada por Zhang *et al.*[68] baseados em poliacrilamida (PAM) quimicamente reticulada e alginato fisicamente reticulado. O material resultante foi avaliado quanto à liberação de agrotóxico (acetamiprid) e de fertilizante (uréia). Os autores verificaram que os hidrogéis liberaram 34,4% do agrotóxico e 56,9% do fertilizante, durante 54 e 30,5 h, respetivamente, mostrando lenta liberação de ambos. No trabalho, os perfis de difusão do agrotóxico e do fertilizante foram avaliados utilizando o modelo de partição-difusão proposto por Reis *et al.*[58], apresentando boa correlação com os dados experimentais ($R^2 > 0,99$ para o agrotóxico; e $R^2 > 0,95$ para o fertilizante). Valores de outros parâmetros associados ao modelo foram também obtidos, tais como a constante de velocidade de liberação (k_R), e a medida da afinidade de cada um dos solutos com o hidrogel e o solvente, dada pelo parâmetro *a*, os quais foram utilizados na discussão dos resultados.

6.4 USO DE HIDROGÉIS BASEADOS EM FIBRAS ELETROFIADAS NA AGRICULTURA E MEIO AMBIENTE

O uso dos hidrogéis na agricultura tem-se demonstrado promissor na aplicação em sistemas solo-planta. Tal interesse está relacionado às suas características de "condicionadores do solo",[69] contribuindo no aumento da capacidade de retenção de água no solo, reduzindo assim a frequência de irrigação.[70] A aplicação de hidrogéis superabsorventes contendo nutrientes para as plantas pode também reduzir perdas destes nutrientes por lixiviação.[69]

Baseando-se nas diversas abordagens tecnológicas, e na necessidade do mercado agrícola atual, diversos modelos de dispositivos de liberação baseados em hidrogéis têm sido avaliados. As condições reacionais, os diversos graus de reticulação, as adições de cargas aniônicas e catiônicas, e ainda as assimilações destes hidrogéis com mantas eletrofiadas, podem proporcionar melhorias na eficácia como transportadores de água e de nutrientes às plantas. Um dos pontos mais importantes e avaliados como limitante para o uso de hidrogéis em aplicações agrícolas é a baixa resistência mecânica destes materiais.[69] Quaisquer pressões exercidas, seja pela planta, pela camada de solo ou ação mecânica sobre o hidrogel, irá influenciar a taxa de liberação, assim como a capacidade de dilatação, elasticidade e rigidez.[71] Para tentar evitar estas alterações nas propriedades mecânicas dos hidrogéis, faz-se necessária a inserção de estruturas com alta razão de aspecto (razão entre comprimento e o diâmetro) e uma reticulação adequada para dissipar a energia mecânica, que é causada pela pressão exercida sobre o hidrogel.[72]

No que concerne às aplicações em agricultura, estudos recentes têm demonstrado o potencial da combinação entre as tecnologias de hidrogéis e nanofibras. Nanofibras eletrofiadas tem sido empregadas na incorporação e entrega de agrotóxicos, encapsulamento de agentes de biocontrole e fabricação de biossensores.[73] Além disso, bactérias não probióticas também têm sido incorporadas às nanofibras e, além de serem utilizadas para fins terapêuticos, também têm sido aplicadas como biossensores e biocatalisadores, e para fins alimentares e agrícolas.[74] Além do emprego na agricultura, estes materiais podem ser utilizados na remoção de contaminantes ambientais.

Neste sentido, hidrogéis à base de polissacarídeos derivados de celulose foram preparados e usados na remoção de azul de metileno. Para melhorar a eficiência de purificação, nanopartículas de TiO_2 foram encapsuladas em nanofibras de celulose, que foram posteriormente modificados para produzir nanofibras de hidrogéis com propriedades sinérgicas. Como esperado, os hidrogéis à base de polissacarídeo exibiram um bom desempenho de remoção (por volta de 70%), devido aos seus efeitos sinérgicos de adsorção e degradação fotocatalítica. Além disso, testes de citotoxicidade mostraram que os hidrogéis à base de polissacarídeos foram biocompatíveis.[75]

Outros polímeros também poder ser empregados com a mesma função, um exemplo é o hidrogel a base de PVA e glutaraldeído, o qual foi usado para rápida absorção de poluentes aniônicos e catiônicos.[76] Partículas de TiO_2 foram imobilizadas em fibras de hidrogel pelo método de eletrofiação para a fácil recuperação de TiO_2. O material compósito hidrogel/TiO_2 pode atuar na remoção de corantes por dois mecanismos: (1) adsorção pelo hidrogel e (2) degradação pelo TiO_2. Constatou-se que o corante foi efetivamente adsorvido pelas fibras de hidrogel, conforme demonstrado pelo comportamento de dilatação do hidrogel e os efeitos associados à elevada área superficial dos materiais obtidos em escala nanométrica. Em seguida, os corantes azul da prússia e laranja de acridina (10 ppm) foram colocados em um béquer de vidro com 100 mg do fotocatalisador para degradação.[76] De acordo com o resultados obtidos, após 80 minutos praticamente todo o corante (azul da prússia ou laranja de acridina) foi degradado.

Uma forma interessante de se obter hidrogel constituído de nanofibras de PVA enxertado com grafeno foi desenvolvido por In *et al*.[77]A inclusão do grafeno está diretamente associada à sua porosidade e elevada área de superficial. As nanofibras foram preparadas a partir de uma solução de PVA-grafeno preparada por sonicação do polímero e partículas de grafite (30 minutos com uma amplitude de 60%), suficiente para a obtenção do grafeno. Após o processo de eletrofiação, as nanofibras foram reticuladas com vapor de glutaraldeído (50 ^{o}C). Os materiais obtidos neste trabalho foram utilizados para remoção seletiva dos corantes AM e cristal violeta a partir de solução contendo quatro tipos de corantes. A presença do grafeno na estrutura 3D do hidrogel permitiu obter tal seletividade. A adsorção seletiva pode ser explicada em termos da carga superficial. Dessa forma, a adsorção de corantes catiônicos indica que o grafeno incorporado seria carregado negativamente.

Uma outra aplicação para as membranas de hidrogel contendo nanofibras é como sensor colorimétrico. Isso se deve, principalmente, à elevada área de superficial dos materiais obtidos, tornando-os substratos sólidos ideais para tal aplicação. No estudo, os autores aproveitaram a excelente capacidade de adsorção de íons metálicos pelo poli(ácido aspártico) (PASP), além da alta área de superfície específica de nanofibras, para a obtenção de um sensor colorimétrico reutilizável. Neste caso, o projeto baseou-se na detecção de Cu^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa com filtração simples. Desta forma, pode-se verificar que estes íons se encontram em concentrações que evitam a contaminação do meio ambiente.[78]

Fibras *core-shell* de PVA e PLA foram fabricadas usando eletrofiação coaxial para a encapsulação do fertilizante com os nutrientes N, P e K. No estudo cinético foi observada uma liberação lenta e sustentada dos nutrientes. Tal aspecto está relacionado com o processo empregado que não utiliza agentes de reticulação para as fibras. Assim, são obtidas fibras com elevada estabilidade estrutural e capazes de liberar os nutrientes em um período mais longo, viabilizando o crescimento efetivo da planta.[79] Em resumo, a incorporação de nanofibras aos hidrogéis trazem diversos benefícios ao compósito final, sendo uma estratégia promissora em diferentes vertentes ambientais.

6.5 USO DE HIDROGÉIS BASEADOS EM FIBRAS ELETROFIADAS NA BIOMEDICINA

Hidrogéis baseados em fibras eletrofiadas ou contendo fibras eletrofiadas têm sido aplicados em biomedicina. Nestes estudos, geralmente, o hidrogel funcional é formado por quitosana, gelatina ou colágeno recoberto por camada de polímero sintético, por exemplo, PVA, poliuretano (PU), policaprolactona (PCL), entre outros[80] (Tabela 6.1), em forma de nanofibras e, em certas situações, formando multicamadas. Entre as aplicações mais estudadas estão a liberação sustentada de medicamentos,[81] curativos,[82] engenharia de tecidos[83] e cultura de células.[84] Devido às características tais como natureza hidratada, boa biocompatibilidade, respostas celulares favoráveis (aumento da adesão e proliferação) e propriedades mecânicas semelhantes às do tecido mole, os hidrogéis têm sido utilizados como suporte (*scaffolds)* na engenharia de tecidos.[83,85] Além disso, os hidrogéis podem ser reforçados com *scaffolds* fibrosos eletrofiados, melhorando suas propriedades mecânicas e estrutura porosa interconectada, tornando-os aplicáveis na engenharia de cartilagem, osso e tecido osteocondral.[86,87] No entanto, algumas das fibras produzidas por eletrofiação podem conter pequenas quantidades de solventes orgânicos tóxicos usados na solubilização de polímeros, o que restringe seu uso em aplicações biomédicas.[88]

A busca por solventes atóxicos foi estudada no trabalho de Daelemans *et al.*[89] Os autores obtiveram um hidrogel nanoestruturado fisicamente reforçado com nanofibras de PCL e gelatina. Eles relataram que a toxicidade da mistura de ácido acético/ácido fórmico,

usada como solvente, foi significativamente reduzida em comparação com os solventes usados tradicionalmente, tais como dimetilformamida (DMF), diclorometano (DCM) e triclorometano (TCM), tornando-os favoráveis para aplicações biomédicas. Outro desafio na área biomédica é a adesão de proteínas e células sanguíneas à superfície do material implantado, o que pode causar coágulos sanguíneos ou trombose.[90] Para evitar esse problema, Xu *et al*.[90] desenvolveram mantas eletrofiadas hidrofóbicas de poliestireno (PS) e tubos com hidrogéis zwitteriônicos anti-incrustantes. Para isso, primeiramente foram obtidas as nanofibras eletrofiadas de PS a partir de uma solução 30% (m/V) em dimetilformamida. Paralelamente, foi preparada a solução precursora do hidrogel, a partir do carboxibetaína acrilamida (CBAA) em 0,1 mol L^{-1} de NaCl. O fotoiniciador, 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (HMPF) foi adicionado a 1% (m/m) à solução precursora e misturado em banho de gelo. As nanofibras de PS foram primeiramente imersas em etanol por 5 min, depois imersas na solução precursora por um período de 10 min. Na sequência, as estruturas foram polimerizadas sob luz UV com comprimento de onda máximo em 362 nm por um período de 20 min. As amostras finais foram lavadas e mantidas em PBS por 3 dias.

As estruturas fibrosas eletrofiadas revestidas exibiram excelentes propriedades anti-incrustantes e estabilidade, mantendo a resistência mecânica e a morfologia das fibras originais. Na engenharia de tecidos, a combinação de estabilidade mecânica e estrutura porosa interconectada é um fator relevante, principalmente para a aplicação em ossos.[91] O controle da estrutura interna dos hidrogéis é essencial para uma aplicação bem localizada.[92] Sadat-Shojai, Khorasani e Jamshidi[91] conseguiram combinar as características das fibras biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) e hidroxiapatita (HAp) com um hidrogel à base de gelatina, que possibilitou o encapsulamento de células, necessário para a regeneração óssea *in vivo*. Além do encapsulamento celular, os hidrogéis podem auxiliar na migração celular, conter alto teor de água, favorecer a angiogênese e apresentar rápida difusão de nutrientes. Ademais, um aumento em estudos de hidrogéis na engenharia de tecidos conjuntivos tem sido observado, devido à similaridade bioquímica dos hidrogéis com alguns componentes altamente hidratados do tecido conjuntivo.[93]

Outras aplicações comumente estudadas de hidrogéis na área biomédica são a fabricação de curativos e a administração sustentada de medicamentos, como discutido na seção 6.3. Na liberação sustentada de medicamentos, o uso de hidrogéis auxilia na liberação mais lenta do fármaco.[93] Além disso, é possível adaptar o perfil de liberação às condições de tratamento médico alterando a concentração do polímero e a proporção de monômeros no hidrogel, o que afeta o coeficiente de difusão.[94] Xu *et al*.[92] mostraram que a alteração morfológica e de tamanho dos *scaffolds* permitiu o controle da proliferação celular e da cinética de liberação de proteínas. Isso possibilitou uma fácil customização das propriedades de suporte para aplicações direcionadas sem alterar a viabilidade celular. Assim, a simples manipulação das condições de eletrofiação e a capacidade de introduzir nanoestruturas em redes de hidrogéis macroporosas degradáveis tornam-as potenciais na

engenharia de tecidos e na distribuição de fármacos.

Um dos polímeros estudados na produção de curativos é a poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP). Em um estudo realizado por Fogaça e Catalani,[95] uma membrana de hidrogel de PVP foi produzida por eletrofiação. A membrana mostrou-se eficaz na aplicação como curativo com atividade desbridante enzimática, avaliada na liberação de colagenase e sua atividade enzimática.[95] Em um outro estudo, soluções etanólicas de PVP contendo dois derivados do ácido hidroxicinâmico foram submetidas a eletrofiação e posteriormente tratadas para a formação de fibras funcionais de hidrogel para aplicação como curativos. Os resultados biológicos mostraram que o material produzido foi eficiente na regeneração da pele e no controle da inflamação.[96]

A adição de certas substâncias, como Cu, Ag, Fe e TiO_2, pode funcionalizar e melhorar os hidrogéis para uso na cicatrização de feridas. Lemraski *et al.*[97] prepararam hidrogéis de quitosana/PVA com partículas de Cu incorporadas e com uma camada adicional de PVP. Os testes mostraram a eficácia da adição de Cu nas propriedades antimicrobianas, testadas para bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Nguyen *et al.*[80] estudaram nanofibras de PCL eletrofiadas, multirrevestidas com nanopartículas de gelatina/Ag para a cicatrização de feridas. Eles mostraram que as membranas revestidas apresentaram capacidade antibacteriana, enquanto nas não revestidas não foi observada zona de inibição das cepas bacterianas. Os estudos mencionados nesta seção comprovam que a combinação dos hidrogéis com a técnica de eletrofiação é eficaz na produção de novas tecnologias na área biomédica, principalmente em cicatrização, liberação sustentada e engenharia de tecidos.

6.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Sem dúvidas, o desenvolvimento de hidrogéis contendo fibras eletrofiadas tem crescido amplamente nos últimos anos, tornando-se o alvo de muitos centros de pesquisas. A grande vantagem proporcionada por este tipo de material é a possibilidade de associação das principais características dos hidrogéis às nanofibras.[30] Dessa forma, a flexibilidade, maciez, elasticidade, reversibilidade, biocompatibilidade e intumescimento dos hidrogéis combinam-se com a grande área superficial, baixa densidade, porosidade, alta rigidez, resistência à tração e funcionalidade superficial conferida por materiais nanofibrosos. Nesse cenário, os hidrogéis contendo fibras eletrofiadas são projetados para a obtenção de materiais multifuncionais, cujas propriedades devem ser superiores às de cada componente isolado. Conforme discutido ao longo deste capítulo, esta combinação leva a uma ampla gama de aplicações, dentre as quais destacam-se os materiais destinados à incorporação e liberação de fármacos, obtenção de curativos para o tratamento de lesões e infecções na engenharia tecidual.[30,51,98] Outro campo de aplicação que vem crescendo relaciona-se ao desenvolvimento de materiais aplicáveis à agricultura voltados não somente ao tratamento de água, mas também na detecção e adsorção de íons metálicos e outras

aplicações de maior especificidade pautadas ao meio ambiente. Um outro ponto importante a ser destacado é a versatilidade e simplicidade dos métodos de obtenção dos sistemas híbridos. Em geral, os hidrogéis contendo fibras eletrofiadas são obtidos pela técnica de eletrofiação que agrega potencial para uso na industria.[99]

Como discutido ao longo deste capítulo, os estudos pioneiros para obtenção dos hidrogéis contendo fibras eletrofiadas investigaram a otimização dos parâmetros de eletrofiação, a escolha de materiais poliméricos, os agentes de reticulação e, principalmente, o melhoramento das propriedades mecânicas dos hidrogéis. Por outro lado, os estudos mais recentes têm focado sua atenção na avaliação do potencial dos novos materiais para os diferentes campos de aplicação, com ênfase nas áreas biomédica e ambiental.[30] Com relação às aplicações biomédicas, os hidrogéis contendo fibras eletrofiadas capazes responder a estímulos externos, tais como, pH, temperatura e radiação, tem impulsionado o desenvolvimento de sistemas de liberação sustentada de fármacos mais eficazes e específicos, apropriados para a redução dos efeitos sistêmicos. Além disso, a combinação das propriedades intrínsecas de hidrogéis e das nanofibras permite a obtenção de materiais altamente compatíveis com a matriz extracelular, candidatos adequados para *scaffolds* aplicáveis na engenharia de tecidos. Por outro lado, as aplicações baseadas no meio ambiente estão voltadas principalmente para a descontaminação da água, um tema que se tornou um fator significativo em todo o mundo nos últimos anos. Nesse caso, destacam-se os hidrogéis eletrofiados, projetados para remoção de poluentes continuamente emitidos em grandes quantidades e muitas vezes não biodegradáveis, mas tóxicos e cancerígenos, que representam um risco não somente para o meio ambiente, mas também para a saúde humana.

Conforme relatado, os trabalhos publicados até então fornecem uma excelente perspectiva na obtenção estratégica de materiais com formatos e dimensões específicas, projetados para aumentar seu desempenho nos diversos campos de aplicação supracitados. Contudo, apesar do grande desenvolvimento dos hidrogéis contendo fibras eletrofiadas, muito ainda pode e deve ser feito nos próximos anos. Em primeiro lugar, visando atingir o nível de produção, a principal preocupação a ser resolvida é a comercialização do processo, a sua reprodutibilidade à escala industrial e o aumento da produtividade. Dentre os problemas gerais a serem solucionados, há ainda desafios na etapa de reticulação dos novos materiais que certamente serão solucionados em breve. Além disso, considerando a liberação sustentada de fármacos, os mecanismos de liberação destes a partir dos materiais/nanomateriais emergentes precisam ser mais bem compreendidos e descritos a partir de modelos pré-existentes ou de novos modelos que serão desenvolvidos/modificados especificamente para agregar características específicas dos hidrogéis contendo fibras eletrofiadas.

Diante do exposto, espera-se nos próximos anos um avanço exponencial no número de trabalhos científicos voltados ao aprimoramento dos hidrogéis eletrofiados, visando

o refinamento de suas propriedades e a possibilidade de novas linhas de aplicação. Utilizando como exemplo as aplicações biomédicas, a aprovação de novos medicamentos é um processo lento e que deve levar em consideração o potencial de citotoxicidade *in vivo*. Assim, a realização de todas as etapas dos ensaios clínicos é imprescindível, pois os estímulos endógenos de uma dada formulação podem diferir de uma pessoa para outra. Esse aspecto dificulta a criação de um produto comercial padronizado. Tendo isso em vista, uma pesquisa realizada em outubro de 2022 nas plataformas *PUBMED* (https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/) e *US National Library of Medicine* (https://clinicaltrials.gov/) mostrou a inexistência de ensaios clínicos sobre o uso de hidrogéis contendo fibras eletrofiadas no campo da administração e liberação sustentada de fármacos. Assim, nos próximos anos espera-se o surgimento de estudos clínicos incluindo as fases I, II e III voltados à compreensão dos mecanismos de liberação, farmacocinética e farmacodinâmica. Sendo assim, muito embora os conceitos de nanofibras inteligentes para liberação sustentada de fármacos e outros aditivos tenham sido demonstrados em alguns estudos, a concretização dessas nanofibras inteligentes em aplicações clínicas ainda terá um longo caminho a percorrer. Esforços futuros podem ser dedicados também ao desenvolvimento de hidrogéis contendo fibras eletrofiadas capazes de responder a vários estímulos em condições fisiológicas normais e anormais. Além disso, o uso de terapias combinadas incluindo dois ou mais medicamentos na Terapia Multimodal também deve ser desenvolvida e aprimorada. Outro campo que deve se desenvolver ainda mais rapidamente nos anos vindouros relaciona-se à aplicação de hidrogéis contendo nanofibras no tratamento de água voltados à obtenção de materiais multifuncionais de rápida absorção ao nível de produção industrial e comercialização. Nesse sentido, espera-se o desenvolvimento de materiais capazes de responder às mudanças térmicas, mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e ópticas.

Em resumo, é previsível que os hidrogéis contendo fibras eletrofiadas sejam amplamente estudados e modificados daqui por diante. Com uma ampla seleção de materiais disponíveis, juntamente com a capacidade de adaptação e modificação, os pesquisadores serão capazes de projetar os novos hidrogéis para atender aos requisitos de inúmeras aplicações, configurando-os em breve como um dos materiais mais promissores. Dessa forma, materiais responsivos a estímulos, nanoplataformas multifuncionais e multimodais são opções valiosas para a produção e inserção no mercado nos próximos dez anos.

REFERÊNCIAS

1. Wichterle, O.; Lím, D. ;*Nature* **1960**, *185*, 117.

2. Ghosal, K.; Agatemor, C.; Tucker, N.; Kny, E.; Thomas, S. In *Electrospinning: From Basic Research to Commercialization*; The Royal Society of Chemistry, 2018; pp. 1–23.

3. Billiet, T.; Vandenhaute, M.; Schelfhout, J.; Van Vlierberghe, S.; Dubruel, P. ;*Biomaterials* **2012**, *33*, 6020.

4. Meraz-Dávila, S.; Pérez-García, C. E.; Feregrino-Perez, A. A. ;*Mater. Res. Express* **2021**, *8*, 042001.

5. Im, J. S.; Yun, J.; Lim, Y.-M.; Kim, H.-I.; Lee, Y.-S. ;*Acta Biomater.* **2010**, *6*, 102.

6. Liu, H.; Zhen, M.; Wu, R. ;*Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 874.

7. Zhang, C.; Wu, S.; Wu, J.; Wu, D.; Qin, X. ;*J. Porous Mater.* **2017**, *24*, 75.

8. Miranda, D. O.; Dorneles, M. F.; Oréfice, R. L. ;*Polymer (Guildf).* **2020**, *200*, 122590.

9. Ullah, F.; Othman, M. B. H.; Javed, F.; Ahmad, Z.; Akil, H. M. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *57*, 414.

10. Li, J.; Mooney, D. J. ;*Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16071.

11. Rizwan, M.; Yahya, R.; Hassan, A.; Yar, M.; Azzahari, A.; Selvanathan, V.; Sonsudin, F.; Abouloula, C. ;*Polymers (Basel).* **2017**, *9*, 137.

12. Nie, J.; Lu, W.; Ma, J.; Yang, L.; Wang, Z.; Qin, A.; Hu, Q. ;*Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7635.

13. Hu, J.; Chen, Y.; Lu, J.; Fan, X.; Li, J.; Li, Z.; Zeng, G.; Liu, W. ;*Polymer (Guildf).* **2020**, *201*, 122531.

14. Shin, B. Y.; Kim, J. ;*Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 914.

15. Ghorbani, M.; Roshangar, L.; Soleimani Rad, J. ;*Eur. Polym. J.* **2020**, *130*, 109697.

16. Butcher, A. L.; Offeddu, G. S.; Oyen, M. L. ;*Trends Biotechnol.* **2014**, *32*, 564.

17. Sudhakar, C. K.; Upadhyay, N.; Jain, A.; Verma, A.; Narayana Charyulu, R.; Jain, S. In *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*; Elsevier, 2015; pp. 77–94.

18. Muniz, E. C.; Geuskens, G. ;*Macromolecules* **2001**, *34*, 4480.

19. Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y. ;*Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1976.

20. Gugulothu, D.; Barhoum, A.; Nerella, R.; Ajmer, R.; Bechlany, M. In *Handbook of Nanofibers*; Barhoum, A.; Bechelany, M.; Makhlouf, A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp. 1–34.

21. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298.

22. Dou, X. Q.; Zhang, D.; Feng, C. L. ;*Langmuir* **2013**, *29*, 15359.

23. Attia, M. F.; Montaser, A. S.; Arifuzzaman, M.; Pitz, M.; Jlassi, K.; Alexander-Bryant, A.; Kelly, S. S.; Alexis, F.; Whitehead, D. C. ;*Polymers (Basel).* **2021**, *13*, 1.

24. Xu, S.; Deng, L.; Zhang, J.; Yin, L.; Dong, A. ;*J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2016**, *104*, 640.

25. Xu, J.; Liu, S.; Chen, G.; Chen, T.; Song, T.; Wu, J.; Shi, C.; He, M.; Tian, J. ;*J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66*, 935.

26. Kim, T. G.; Park, T. G. ;*Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1231.

27. Stoiljkovic, A.; Agarwal, S. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 895.

28. Lee, K. J.; Yoon, J.; Rahmani, S.; Hwang, S.; Bhaskar, S.; Mitragotri, S.; Lahann, J. ;*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 16057.

29. Ghaderinejad, P.; Najmoddin, N.; Bagher, Z.; Saeed, M.; Karimi, S.; Simorgh, S.; Pezeshki-Modaress, M. ;*Chem. Eng. J.* **2021**, *420*, 130465.

30. Ghosh, T.; Das, T.; Purwar, R. ;*Polym. Eng. Sci.* **2021**, *61*, 1887.

31. Zhang, Z.; Yu, J.; Zhou, Y.; Zhang, R.; Song, Q.; Lei, L.; Li, X. ;*Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2018**, *164*, 436.

32. Shefa, A. A.; Sultana, T.; Park, M. K.; Lee, S. Y.; Gwon, J.-G.; Lee, B.-T. ;*Mater. Des.* **2020**, *186*, 108313.

33. Karavasili, C.; Panteris, E.; Vizirianakis, I. S.; Koutsopoulos, S.; Fatouros, D. G. ;*Pharm. Res.* **2018**, *35*, 166.

34. Oladosu, Y.; Rafii, M. Y.; Arolu, F.; Chukwu, S. C.; Salisu, M. A.; Fagbohun, I. K.; Muftaudeen, T. K.; Swaray, S.; Haliru, B. S. ;*Horticulturae* **2022**, *8*, 605.

35. Seida, Y.; Tokuyama, H. ;*Gels* **2022**, *8*, 220.

36. Kim, W. H.; Han, Y.; Lee, I. S.; Won, N.-I.; Na, Y. H. ;*Polymer (Guildf).* **2022**, *255*, 125112.

37. Rahman, M. O.; Halim, M. A.; Deb, A.; Ahmed, S.; Rahman, M. W.; Dafader, N. C.; Alam, S. M. N.; Khandaker, S.; Alam, M. J. ;*Adv. Polym. Technol.* **2022**, *2022*, 1.

38. Hasturk, O.; Jordan, K. E.; Choi, J.; Kaplan, D. L. ;*Biomaterials* **2020**, *232*, 119720.

39. Barkoula, N. M.; Alcock, B.; Cabrera, N. O.; Peijs, T. ;*Polym. Polym. Compos.* **2008**, *16*, 101.

40. Si, Y.; Wang, L.; Wang, X.; Tang, N.; Yu, J.; Ding, B. ;*Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700339.

41. Zhao, W.; Shi, Z.; Chen, X.; Yang, G.; Lenardi, C.; Liu, C. ;*Compos. Part B Eng.* **2015**, *76*, 292.

42. Xu, W.; Ma, J.; Jabbari, E. ;*Acta Biomater.* **2010**, *6*, 1992.

43. Yang, G.; Lin, H.; Rothrauff, B. B.; Yu, S.; Tuan, R. S. ;*Acta Biomater.* **2016**, *35*, 68.

44. Wakuda, Y.; Nishimoto, S.; Suye, S.; Fujita, S. ;*Sci. Rep.* **2018**, *8*, 6248.

45. Bürck, J.; Heissler, S.; Geckle, U.; Ardakani, M. F.; Schneider, R.; Ulrich, A. S.; Kazanci, M. ;*Langmuir* **2013**, *29*, 1562.

46. Zeugolis, D. I.; Khew, S. T.; Yew, E. S. Y.; Ekaputra, A. K.; Tong, Y. W.; Yung, L.-Y. L.; Hutmacher, D. W.; Sheppard, C.; Raghunath, M. ;*Biomaterials* **2008**, *29*, 2293.

47. Zhong, S.; Teo, W. E.; Zhu, X.; Beuerman, R. W.; Ramakrishna, S.; Yung, L. Y. L. ;*J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *79A*, 456.

48. Xing, Q.; Yates, K.; Vogt, C.; Qian, Z.; Frost, M. C.; Zhao, F. ;*Sci. Rep.* **2015**, *4*, 4706.

49. Hu, X.; Liu, S.; Zhou, G.; Huang, Y.; Xie, Z.; Jing, X. ;*J. Control. Release* **2014**, *185*, 12.

50. Chou, S.-F.; Carson, D.; Woodrow, K. A. ;*J. Control. Release* **2015**, *220*, 584.

51. Li, Y.; Wang, J.; Wang, Y.; Cui, W. ;*Compos. Part B Eng.* **2021**, *223*, 109101.

52. Gruppuso, M.; Turco, G.; Marsich, E.; Porrelli, D. ;*Appl. Mater. Today* **2021**, *24*, 101148.

53. Paarakh, M. P.; Jose, P. A. N. I.; Setty, C. M.; Peter, G. V ;*Int. J. Pharm. Res. Technol.* **2019**, *8*, 12.

54. Caccavo, D. ;*Int. J. Pharm.* **2019**, *560*, 175.

55. Laracuente, M.-L.; Yu, M. H.; McHugh, K. J. ;*J. Control. Release* **2020**, *327*, 834.

56. Desai, S. J.; Singh, P.; Simonelli, A. P.; Higuchi, W. I. ;*J. Pharm. Sci.* **1966**, *55*, 1230.

57. Korsmeyer, R. W.; Gurny, R.; Doelker, E.; Buri, P.; Peppas, N. A. ;*Int. J. Pharm.* **1983**, *15*, 25.

58. Reis, A. V.; Guilherme, M. R.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 128.

59. Ahadi, F.; Khorshidi, S.; Karkhaneh, A. ;*Eur. Polym. J.* **2019**, *118*, 265.

60. Mohd Kanafi, N.; Abdul Rahman, N.; Rosdi, N. H.; Bahruji, H.; Maarof, H. ;*Fibers* **2019**, *7*, 56.

61. Paulino, A. T.; Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Campese, G. M.; Muniz, E. C.; Nozaki, J. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 55.

62. Han, N.; Johnson, J.; Lannutti, J. J.; Winter, J. O. ;*J. Control. Release* **2012**, *158*, 165.

63. Perumal, G.; Pappuru, S.; Chakraborty, D.; Maya Nandkumar, A.; Chand, D. K.; Doble, M. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *76*, 1196.

64. Zare, P.; Pezeshki-Modaress, M.; Davachi, S. M.; Zare, P.; Yazdian, F.; Simorgh, S.; Ghanbari, H.; Rashedi, H.; Bagher, Z. ;*Carbohydr. Polym.* **2021**, *266*, 118123.

65. Shi, D.; Xu, X.; Ye, Y.; Song, K.; Cheng, Y.; Di, J.; Hu, Q.; Li, J.; Ju, H.; Jiang, Q.; Gu, Z. ;*ACS Nano* **2016**, *10*, 1292.

66. Maslakci, N. N.; Ulusoy, S.; Uygun, E.; Çevikbaş, H.; Oksuz, L.; Can, H. K.; Uygun Oksuz, A. ;*Polym. Bull.* **2017**, *74*, 3283.

67. Chee, B. S.; de Lima, G. G.; de Lima, T. A. M.; Seba, V.; Lemarquis, C.; Pereira, B. L.; Bandeira, M.; Cao, Z.; Nugent, M. ;*Mater. Today Chem.* **2021**, *22*, 100549.

68. Zhang, Q.; Yu, G.; Zhou, Q.; Li, J.; Feng, Y.; Wang, L.; Tang, Y.; Peng, Y. ;*J. Clean. Prod.* **2020**, *269*, 122060.

69. Guilherme, M. R.; Aouada, F. A.; Fajardo, A. R.; Martins, A. F.; Paulino, A. T.; Davi, M. F. T.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. ;*Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 365.

70. Fábio Venturoli In *Ateliê Geográfico*; 2011; pp. 183–195.

71. Feng, H.; Li, J.; Wang, L. ;*BioResources* **2010**, *5*, 1484.

72. Sannino, A.; Demitri, C.; Madaghiele, M. ;*Materials (Basel).* **2009**, *2*, 353.

73. Shangguan, W.; Li, S.; Cao, L.; Wei, M.; Wang, Z.; Xu, H. ;*Mater. Today Commun.* **2022**, *33*, 104399.

74. De Gregorio, P. R.; Michavila, G.; Ricciardi Muller, L.; de Souza Borges, C.; Pomares, M. F.; Saccol de Sá, E. L.; Pereira, C.; Vincent, P. A. ;*PLoS One* **2017**, *12*, e0176930.

75. Cai, J.; Zhang, D.; Xu, W.; Ding, W.-P.; Zhu, Z.-Z.; He, J.-R.; Cheng, S.-Y. ;*J. Agric. Food Chem.* **2020**, *68*, 9725.

76. Im, J. S.; Bai, B. C.; In, S. J.; Lee, Y.-S. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346*, 216.

77. Im, K.; Nguyen, D. N.; Kim, S.; Kong, H. J.; Kim, Y.; Park, C. S.; Kwon, O. S.; Yoon, H. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10768.

78. Zhang, C.; Li, H.; Yu, Q.; Jia, L.; Wan, L. Y. ;*ACS Omega* **2019**, *4*, 14633.

79. Nooeaid, P.; Chuysinuan, P.; Pitakdantham, W.; Aryuwananon, D.; Techasakul, S.; Dechtrirat, D. ;*J. Polym. Environ.* **2021**, *29*, 552.

80. Nguyen, T. N.; Do, T. B.; Ho, M. H.; Tran, N. M.; Dang, N. N.-T.; Do, T. M.; Nguyen, H. T.; Phan, T. B.; Tran, Q. N.; Van Vo, T.; Nguyen, H. T. ;*J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2021**, *109*, 2414.

81. Liu, G.; Ding, Z.; Yuan, Q.; Xie, H.; Gu, Z. ;*Front. Chem.* **2018**, *6*, 1.

82. Ndlovu, S. P.; Ngece, K.; Alven, S.; Aderibigbe, B. A. ;*Polymers (Basel).* **2021**, *13*, 2959.

83. Guo, B.; Lei, B.; Li, P.; Ma, P. X. ;*Regen. Biomater.* **2015**, *2*, 47.

84. Taemeh, M. A.; Shiravandi, A.; Korayem, M. A.; Daemi, H. ;*Carbohydr. Polym.* **2020**, *228*, 115419.

85. Walker, B. W.; Portillo Lara, R.; Mogadam, E.; Hsiang Yu, C.; Kimball, W.; Annabi, N. ;*Prog. Polym. Sci.* **2019**, *92*, 135.

86. Beckett, L. E.; Lewis, J. T.; Tonge, T. K.; Korley, L. T. J. ;*ACS Biomater. Sci. Eng.* **2020**, *6*, 5453.

87. De Mori, A.; Peña Fernández, M.; Blunn, G.; Tozzi, G.; Roldo, M. ;*Polymers (Basel).* **2018**, *10*, 285.

88. Souza, P. R.; de Oliveira, A. C.; Vilsinski, B. H.; Kipper, M. J.; Martins, A. F. ;*Pharmaceutics* **2021**, *13*, 621.

89. Daelemans, L.; Steyaert, I.; Schoolaert, E.; Goudenhooft, C.; Rahier, H.; De Clerck, K. ;*Nanomaterials* **2018**, *8*, 1.

90. Xu, T.; Yang, J.; Zhang, J.; Zhu, Y.; Li, Q.; Pan, C.; Zhang, L. ;*Biomed. Mater.* **2017**, *13*, 015021.

91. Sadat-Shojai, M.; Khorasani, M.-T.; Jamshidi, A. ;*Chem. Eng. J.* **2016**, *289*, 38.

92. Xu, F.; Gough, I.; Dorogin, J.; Sheardown, H.; Hoare, T. ;*Acta Biomater.* **2020**, *104*, 135.

93. Toledano, M.; Toledano-Osorio, M.; Carrasco-Carmona, Á.; Vallecillo, C.; Lynch, C. D.; Osorio, M. T.; Osorio, R. ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 1850.

94. Nakielski, P.; Pawłowska, S.; Pierini, F.; Liwińska, W.; Hejduk, P.; Zembrzycki, K.; Zabost, E.; Kowalewski, T. A. ;*PLoS One* **2015**, *10*, e0129816.

95. Fogaça, R.; Catalani, L. H. ;*Soft Mater.* **2013**, *11*, 61.

96. Contardi, M.; Kossyvaki, D.; Picone, P.; Summa, M.; Guo, X.; Heredia-Guerrero, J. A.; Giacomazza, D.; Carzino, R.; Goldoni, L.; Scoponi, G.; Rancan, F.; Bertorelli, R.; Di Carlo, M.; Athanassiou, A.; Bayer, I. S. ;*Chem. Eng. J.* **2021**, *409*, 128144.

97. Lemraski, E. G.; Jahangirian, H.; Dashti, M.; Khajehali, E.; Sharafinia, S.; Moghaddam, R. R.; Webster, T. J. ;*Int. J. Nanomedicine* **2021**, *16*, 223.

98. Weng, L.; Xie, J. ;*Curr. Pharm. Des.* **2015**, *21*, 1944.

99. Persano, L.; Camposeo, A.; Tekmen, C.; Pisignano, D. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 504.

SOBRE OS AUTORES

CAMILA FABIANO DE FREITAS: Possui graduação em química/licenciatura (2012) pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre em química pela UEM (2014), atuando na modificação de um fármaco fotoativo e sua incorporação em micelas copoliméricas para aplicações em Terapia Fotodinâmica. Doutora em Ciências também pela UEM (2018), atuando no desenvolvimento de um processo ultrarrápido de formação de lipossomas de longa-circulação e sua interação com fármacos fotoativos. Possui pós-doutorado pela mesma instituição, desenvolvendo pesquisas na área de Química de Materiais, principalmente no que concerne à preparação de complexos polieletrolíticos na presença de líquidos iônicos, síntese de nanopartículas metálicas e obtenção de nanofibras eletrofiadas. Atualmente é professora adjunta (temporária) na UEM. Possui conhecimentos nas áreas de: nanotecnologia, micelas copoliméricas, lipossomas revestidos/vetorizados, hidrogéis, nanofibras eletrofiadas, liberação controlada, síntese e caracterização de nanopartículas metálicas, Teranóstica, Terapia Fotodinâmica e Terapia Fototérmica.
http://lattes.cnpq.br/7557883753104667

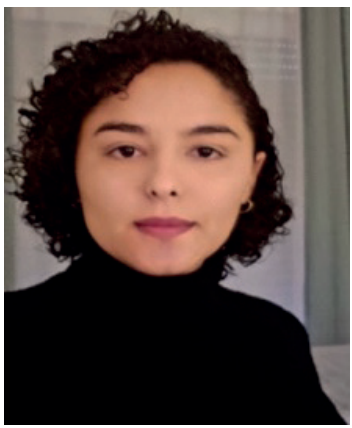
MARIA LUIZA BORGES SANTOS: Graduanda em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade Tecnológica Federal do Paraná no Campus Dois Vizinhos. Tem interesses na área de polímeros e no desenvolvimento de nanomateriais pela técnica de electrospinning. Participou do programa de iniciação científica nos anos de 2018, 2019 e 2021, atuou no projeto de extensão Escola Piloto de Engenharia desde 2019 e cofundou o coletivo feminista do Campus Dois Vizinhos. Trabalhou entre 2016 e 2017 como aprendiz industrial na BP biocombustíveis.
http://lattes.cnpq.br/3822842883566571

GABRIELA BRAGA GOMES CÂNDIDO: Bacharel em Farmácia pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, pós-graduada em Planejamento e Gestão da Qualidade pela Faculdade Assis Gurgaz – FAG. Possui experiência em indústria farmacêutica na área de estabilidade de produtos farmacêuticos e em análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC e UPLC), assim como análises físico-químicas de produtos acabados. Participação em programa *trainee* pela empresa Prati Donaduzzi em pareceria com o hospital oncológico Erasto Gaertner. Atualmente integrante da equipe de pesquisadores da área farmacotécnica da indústria farmacêutica Prati Donaduzzi, no qual desenvolve atividades pertinentes aos processos produtivos de medicamentos genéricos. Aluna do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Toledo-PR, atuando na linha de pesquisa em eletrofiação como sistema de liberação de fármacos.

http://lattes.cnpq.br/8349607112596630

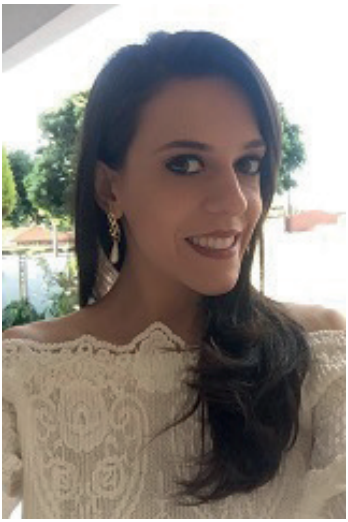
JEAN COLOMBARI NETO: Bacharel em Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (2018) e Mestre em Química pela mesma universidade (2021), atuando na linha de Obtenção e Aplicação de Materiais. Pós-graduado em Docência do Ensino Superior pela Universidade do Norte do Paraná (2021). Integrante do Grupo Interdisciplinar de Pesquisas em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPeFEA). Desenvolve, ainda, atividades complementares no laboratório de Qualidade de Água do Instituto Neotropical de Pesquisas Ambientais - INEO.

http://lattes.cnpq.br/5630907289051627



ANTÔNIA CARLA DE JESUS OLIVEIRA: Possui graduação em Biomedicina pela Universidade Federal do Piauí (2016), mestrado em Biotecnologia pela Universidade Federal do Piauí (2017) e doutorado em Inovação Terapêutica, na área de fármacos, medicamentos e insumos essenciais para saúde na Universidade Federal de Pernambuco (2021). Atualmente é bolsista de Pós-doutorado Júnior – PDJ/CNPq. Possui experiência na área de biopolímeros aplicados a sistemas de liberação de fármacos.

http://lattes.cnpq.br/0320191151647686



GABRIELA BRUNOSI MEDEIROS: Graduada em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (2015). Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2018). Atualmente é doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Tem experiência na produção de nanofibras pela técnica de eletrofiação, com a utilização de polímeros naturais para fabricação de biomateriais e também polímeros sintéticos para a produção de meios filtrantes aplicados no controle e poluição do ar.

http://lattes.cnpq.br/3084506818989306

ANTONIO GUILHERME BASSO PEREIRA: Docente efetivo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Dois Vizinhos (UTFPR-DV) desde 2014. É licenciado e bacharel em Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM), Mestre e Doutor (2013) pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UEM, sob orientação do Dr. Edvani Curti Muniz. Participou do programa de Doutorado sanduíche na Universidade da California, sob supervisão da Dra. You-Lo Hsieh. Atua na valorização de biomassa e desenvolvimento de novos materiais poliméricos, principalmente blendas poliméricas, nanofibras, a partir da técnica de electrospinning, nanocristais de polissacarídeos, hidrogéis e nanocompósitos. É revisor de periódicos incluindo Carbohydrate Polymers, Journal of Cleaner Production, Journal of Hazardous Materials, Express Polymer Letters, International Journal of Biological Macromolecules, Arabian Journal of Chemistry, Journal of Pharmacy and Pharmacology, Bioresource e Journal of Microencapsulation. É coautor de 40 publicações científicas, possui fator h 25 e 1680 citações.

http://lattes.cnpq.br/3100468619688208

DOUGLAS CARDOSO DRAGUNSKI: Possui graduação em Química Bacharelado pela Universidade Estadual de Maringá (1996), mestrado em Química pela Universidade Estadual de Maringá (1999) e doutorado no Programa de pós-graduação em Físico-Química/IQSC/Universidade de São Paulo (2003). Atualmente é bolsista Produtividade em Pesquisa nível 2 do CNPq. Professor Adjunto C da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Possui experiência na área de Química, atuando principalmente nos seguintes temas: biossorção utilizando resíduos agroindustriais; utilização de biofilmes a base de amido e produção de nanofios utilizando eletrofiação.
http://lattes.cnpq.br/0612112281360342

JOSIANE CAETANO DRAGUNSKI: Possui graduação em Química Bacharelado pela Universidade Estadual de Maringá (2000), mestrado em Ciências pela Universidade de São Paulo-Instituto de Química de São Carlos (2003) e doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo-Instituto de Química de São Carlos (2007). Atualmente é Professora Associada da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Analítica.
http://lattes.cnpq.br/9812601801979283

EDSON CAVALCANTI DA SILVA FILHO: Possui graduação em Química (2003) pela Universidade Estadual da Paraíba, Mestrado em Química (2005) pela Universidade Federal da Paraíba e Doutorado em Ciências (2008) pela Universidade Estadual de Campinas. É professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Piauí, desde 2006, estando no nível Associado III. É bolsista de Produtividade em Pesquisa pelo CNPq, nível 1D. É membro afiliado da Academia Brasileira de Ciências (2020-2024) e membro titular da Academia de Ciências do Piauí (cadeira 43). É membro permanente dos Programas de Pós-Graduação em Química e em Ciências e Engenharia dos Materiais, ambos da UFOI. Orientou 12 teses de doutorado e 24 dissertações de mestrado, além de ter supervisionado 5 pós-doutorandos e mais de 50 graduandos (TCC e IC). Já publicou mais de 200 artigos e mais 300 trabalhos apresentados em congressos. Possui 6 patentes depositadas e 1 concedida.
http://lattes.cnpq.br/7892423373858047

ELISÂNGELA CORRADINI: Possui Graduação em Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo. Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais. Realizou pós-doutorado pelo Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e pela Embrapa Instrumentação Agropecuária. Atualmente é Professora Asso ciada do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. Tem experiência na área de materiais poliméricos, atuando principalmente nos seguintes temas: i) Embalagens ativas; ii) Compósitos e nanocompósitos a partir de polímeros biodegradáveis e fibras naturais; iii) Síntese de nanofibras de polímeros biodegradáveis por *electrospinning*.
http://lattes.cnpq.br/1145425960313431

EDVANI CURTI MUNIZ: Licenciado em Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) em 1982. Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UFRGS em 1986. Doutor em Ciências (Físico-Química) pela UNICAMP 1993. Possui pós-doutorado (1998-2000) pela Université Libre de Bruxelles (ULB), Bélgica. Professor Titular, área de Físico-Química e dos Dep. de Química da UEM (Maringa-PR) e UFPI (Teresina-PI). Docente permanente nos seguintes programas de pós-graduação: Química da UEM; Ciência e Engenharia dos Materiais (PPGCEM) da UTFPR, Londri na-PR; Química da UFPI. Possui fator h = 48 (Web of Science) e cerca de 280 artigos em periódicos publicados. Possui mais de 8000 citações no ISI, o que equivale a média de cerca de 30 citações por artigo publicado. Temas de interesse: hidrogéis, blendas poliméricas, análise térmica, miscibilidade de polímeros, eletrofiação.
http://lattes.cnpq.br/4370780178813575

CAPÍTULO 7

FIBRAS ELETROFIADAS PARA ENGENHARIA DE TECIDOS

DOI: 10.22533/at.ed.5282313127

Patricia Pranke
Laboratório de Hematologia e Células-tronco, Faculdade de Farmácia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS
Laboratório de Células-tronco, Instituto de Ciências Básicas da Saúde; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS
Instituto de Pesquisa com Células-tronco (IPCT), Porto Alegre – RS

Fernanda Stapenhorst França
Laboratório de Hematologia e Células-tronco, Faculdade de Farmácia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS
Laboratório de Células-tronco, Instituto de Ciências Básicas da Saúde; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS

Bruna B. J. Leal
Laboratório de Hematologia e Células-tronco, Faculdade de Farmácia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS
Laboratório de Células-tronco, Instituto de Ciências Básicas da Saúde; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS

Marcelo Garrido dos Santos
Laboratório de Hematologia e Células-tronco, Faculdade de Farmácia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS
Laboratório de Células-tronco, Instituto de Ciências Básicas da Saúde; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS
Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre; Porto Alegre – RS.

7.1 INTRODUÇÃO À ENGENHARIA DE TECIDOS

No início da década de 1990, os pesquisadores Robert Langer e Joseph Vacanti descreveram uma nova área da ciência definida como "um campo multidisciplinar que aplica os princípios da engenharia e ciências da vida com o objetivo de desenvolver substitutos biológicos para restaurar, manter ou melhorar a função tecidual" e a chamaram de engenharia de tecidos.[1] Para atingir tal objetivo, materiais biocompatíveis que podem ser associados com células vivas e moléculas bioativas (tais como fatores de

crescimento) são empregados para produção destes substitutos, que devem apresentar similaridades com o tecido. Os estudos iniciais nessa área foram motivados pela crescente demanda por órgãos para transplante em seres humanos, sendo os primeiros testes realizados utilizando construtos produzidos com polímeros biodegradáveis e células hepáticas, intestinais e pancreáticas.[1] Apesar de a maioria dos estudos publicados que abordam a engenharia de tecidos estarem focados na regeneração estrutural e/ou funcional de órgãos e tecidos lesados, ela também pode ser empregada para a produção de suportes de vida extracorpóreo, construtos com fins diagnósticos e modelos teciduais de estudo.[1,2] Devido à grande versatilidade dos biomateriais produzidos pelas técnicas de engenharia de tecidos, eles são estudados como alternativa para a regeneração de praticamente todos os tecidos humanos.[1,2] Um exemplo de aplicação de biomateriais na engenharia de tecidos está ilustrado na Figura 7.1.

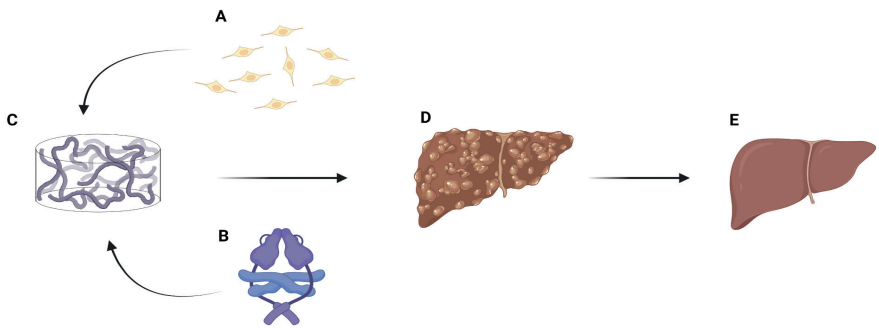


Figura 7.1. Representação do processo de produção e utilização de biomaterial na engenharia de tecidos. A combinação de (A) células e (B) fatores de crescimento com um (C) arcabouço biocompatível e sua implantação em um (D) tecido danificado leva à (E) regeneração do mesmo. Imagem puramente ilustrativa e fora de escala.

Embora as estratégias dentro da engenharia de tecidos sejam classicamente descritas pela união da tríade biomateriais, células e moléculas bioativas, não é necessário a utilização destes três elementos em conjunto. Um exemplo disto são abordagens que não utilizam biomateriais, onde células são administradas localmente ou sistemicamente sem um arcabouço de suporte.[3] Neste tipo de abordagem, os melhores resultados são obtidos com a administração concomitante de moléculas bioativas, tais como os fatores de crescimento, capazes de ativar mecanismos intrínsecos de reparo tecidual. Existem também as abordagens que se baseiam no uso de biomateriais como arcabouços de suporte para células ou para liberação local e controlada de fármacos e outros compostos.[3,4] Os biomateriais utilizados podem ser de origem natural ou sintética, podendo também ocorrer a combinação de materiais de naturezas diferentes. Dentre os biomateriais naturais, pode-se citar o ácido hialurônico, alginato, gelatina, colágeno, quitosana, celulose, dextran,

matriz extracelular (MEC) proveniente de um tecido descelularizado, entre outros. Os materiais sintéticos mais utilizados são: poli(ácido lático) (PLA), policaprolactona (PCL), ácido poliglicólico (PGA), ácido poli(lático-co-glicólico) (PLGA), entre outros. Cada classe de biomaterial apresenta características próprias, tornando-os aplicáveis em diferentes contextos. Os materiais naturais apresentam alta biocompatibilidade, estimulando a adesão e proliferação celular, rápida degradabilidade, com rigidez e força mecânica reduzida. Por outro lado, os materiais sintéticos usualmente apresentam melhores propriedades mecânicas (incluindo rigidez), com taxa de degradação lenta, porém podem ter uma biocompatibilidade menor em relação aos naturais.[3,4]

Os biomateriais utilizados para engenharia de tecidos podem ser produzidos por meio de diferentes tecnologias, sendo os arcabouços considerados os melhores materiais para restaurar, manter e otimizar a função tecidual.[5] Os principais tipos de arcabouços utilizados são arcabouços porosos, hidrogéis, arcabouços formados por nanoesferas, tecidos descelularizados, arcabouços compostos de polímeros e biocerâmicas e arcabouços fibrosos.[5]

Os arcabouços fibrosos são estruturas poliméricas porosas formadas por nanofibras com alta capacidade de mimetizar o ambiente natural dos tecidos humanos, sendo utilizados para a engenharia de tecidos moles e tecidos com alta rigidez, como o tecido ósseo. Estas estruturas apresentam ótimas propriedades biológicas, fornecendo um nicho para as células que promove a adesão, proliferação e diferenciação celular. Além de atuarem como suportes celulares, as nanofibras podem ser utilizadas como veículos de liberação controlada de fármacos e outras moléculas bioativas, como proteínas e fatores de crescimento. Uma técnica amplamente utilizada para a produção destes arcabouços é a eletrofiação, que permite a produção de fibras alinhadas ou randômicas produzidas através de diversos polímeros. A fim de aumentar sua atividade, é possível funcionalizar essas fibras, por meio da mistura de mais de um polímero na composição utilizada na sua produção ou através da modificação da superfície das mesmas.[5]A grande versatilidade dos materiais eletrofiados permite sua aplicação na regeneração de diversos tecidos e sistemas. Neste capítulo iremos abordar as particularidades destes materiais aplicados em diferentes, bem como diferentes formas de aplicação das fibras.

7.2 SISTEMA NERVOSO

Lesões no sistema nervoso podem levar a sérias consequências para o paciente e, portanto, apresentam-se como importantes alvos de estudo no campo da medicina regenerativa. O sistema nervoso central (SNC), composto pelo encéfalo e medula espinal, possui uma capacidade de regeneração muito limitada, enquanto o sistema nervoso periférico (SNP), composto por nervos, é capaz de se regenerar após uma lesão.[6] Diversos mecanismos estão envolvidos na limitação da regeneração do SNC, principalmente a

presença de moléculas inibitórias na matriz extracelular (MEC) e na mielina, astrocitose reativa e a necessidade de fatores de crescimento para que a regeneração seja possibilitada.[7] Por outro lado, no caso de lesões do SNP, após uma lesão em um nervo, há a produção de uma MEC permissiva e fatores neurotróficos pelas células de Schwann, facilitando a regeneração axonal.[6]

Nesse sentido, a técnica de eletrofiação vem sendo amplamente explorada como uma ferramenta na engenharia de tecidos para a regeneração do sistema nervoso. Uma das vantagens desta técnica para o SN é a possibilidade de produzir fibras alinhadas, de forma a guiar a orientação da regeneração axonal.[8]

A densidade de fibras utilizadas em um biomaterial é um importante fator que influencia na regeneração axonal. Arcabouços com diferentes densidades de fibras foram implantados em um modelo animal de lesão da medula espinal (LME) e o nível de regeneração foi avaliado.[9] Foi observado que materiais com maior densidade de fibras e, portanto, menores espaços entre as fibras, levou a um maior crescimento axonal e uma melhor integração do implante. Ainda, não foram observadas diferenças na infiltração de células do hospedeiro e na vascularização entre as diferentes densidades. Dessa forma, a produção de arcabouços com maior densidade de fibras parece ser mais favorável na regeneração axonal após LME.

Outra característica importante de biomateriais eletrofiados é o alinhamento das fibras. Um estudo com células-tronco embrionárias de camundongo comparou a adesão e a diferenciação celular em fibras de PLGA alinhadas ou randomizadas.[10] Observou-se que não houve diferenças em termos de adesão e viabilidade, mas as células cultivadas nas fibras alinhadas apresentaram maior expressão de marcadores neuronais após a diferenciação, bem como uma morfologia mais alongada. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que a medula espinal possui tratos axonais alinhados, de forma que um biomaterial alinhado melhor mimetize o ambiente neuronal.

Além disso, fibras podem ser produzidas com alterações em suas composições com o objetivo de otimizar a diferenciação de células-tronco em células neuronais. A funcionalização de fibras de PCL com laminina e peptídeo RGD, que são moléculas de adesão celular, foi avaliada em uma cultura de células-tronco neurais (CTN).[11] Observou-se uma distribuição alinhada das CTNs na presença de fibras alinhadas e, principalmente, em fibras contendo laminina ou peptídeo RGD. Entretanto, apesar de ambas as moléculas melhorarem a adesão e proliferação celular, as fibras contendo laminina levaram a maior expressão de marcador neuronal e maior desenvolvimento de neuritos após a diferenciação em comparação com os demais grupos.

Um dos materiais muito utilizado na produção de fibras para engenharia de tecidos é o PLGA. Esse polímero é biocompatível, biodegradável e aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA) para uso humano. Entretanto, ele apresenta considerável hidrofobicidade que dificulta sua interação com diferentes tipos celulares. Assim, um estudo

avaliou a combinação de PLGA com polietileno glicol (PEG), um polímero hidrofílico e de baixa toxicidade, para a produção de fibras por eletrofiação.[12] Quando células neurais humanas foram cultivadas no biomaterial de PLGA/PEG, observou-se um aumento da viabilidade celular, tanto em comparação com o grupo controle como com células cultivadas em um biomaterial contendo apenas fibras de PLGA. Além disso, a combinação com PEG levou à presença de neuritos mais longos e maiores conectividades sinápticas quando comparado a células cultivadas apenas em fibras de PLGA. Esse resultado também pode ser obtido pela funcionalização das fibras de PLGA com N-desacilase-hidrolisada monosialotetrahexosilgangliosídeo (LysoGM1).[13] Essa funcionalização também levou a uma melhora *in vivo* após uma lesão cerebral. Assim, demonstra-se que a combinação de polímeros com diferentes propriedades pode levar a melhora de resultados na regeneração do sistema nervoso.

Outro uso de biomateriais eletrofiados na engenharia de tecidos do sistema nervoso é via a incorporação de fármacos nas fibras visando à obtenção de um sistema de liberação controlada. Nesse sentido, um fármaco que pode ser utilizado é o antagonista de cálcio nimopidina, devido às suas propriedades neuroprotetoras. Em um estudo onde fibras de PLGA foram produzidas contendo esse fármaco, observou-se uma liberação sustentada da nimopidina por 4 a 8 dias.[14] Quando células de Schwann, neurônios e astrócitos foram cultivados nesse biomaterial, houve uma diminuição da morte celular após diferentes estímulos estressantes, como estresse osmótico, oxidativo e de calor. Apesar de ter sido testado apenas *in vitro*, esse biomaterial apresentou potencial para o tratamento de lesões cerebrais.

Outro estudo utilizou a eletrofiação coaxial para o desenvolvimento de um material de PLGA contendo o fator de crescimento de fibroblastos básico (FGF-2) para ser utilizado após LME.[15] *In vitro*, as fibras levaram a uma boa adesão e proliferação celular. Quando aplicado em um modelo animal de LME, houve melhora na função locomotora e observou-se uma infiltração dos astrócitos locais, bem como a presença de fibras neuronais pelo biomaterial.

Biomateriais eletrofiados também são muito utilizados na regeneração após lesão de nervo periférico. Um estudo comparou materiais desenvolvidos com fibras alinhadas e randomizadas de PCL, através do cultivo de gânglio da raiz dorsal (GRD), em um biomaterial composto de duas camadas, sendo a de cima de fibras alinhadas e a de baixo de fibras randomizadas.[16] Esse material de camada dupla foi comparado com construtos de camada simples, composto apenas de fibras alinhadas ou apenas de fibras randomizadas. Observou-se que as fibras randomizadas prejudicaram a extensão dos neuritos do GRD em comparação ao biomaterial produzido apenas com fibras alinhadas. Entretanto, quando o biomaterial de camada dupla foi pré-tratado com células de Schwann, este efeito negativo foi mitigado. A partir disso, foi produzido um conduíte com o material de camada dupla e células de Schwann, e foi observada uma boa regeneração após transecção do

nervo isquiático. Este efeito positivo do pré-tratamento com células de Schwann deve-se ao fato de que estas células adquiriram a morfologia das nanofibras da camada de cima do biomaterial. Assim, o pré-tratamento faz com que elas guiem a extensão de neuritos durante o processo regenerativo.

Em outro trabalho, nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (do inglês, *superparamagnetic iron oxide nanoparticles* - SPIONs) funcionalizadas com ácido oleico foram incorporadas em fibras de PLLA misturando-as na solução a ser eletrofiada, tornando-as responsivas magneticamente para serem alinhadas e posicionadas in situ através da aplicação de um campo magnético.[17] Um esquema do desenho experimental pode ser observado na Figura 7.2. Observou-se um aumento do crescimento de neuritos de neurônios do GRD em fibras contendo SPIONs em comparação com fibras controle. Em um modelo de cultivo 3D, um explante de GRD suspenso em hidrogel foi utilizado e as fibras de PLLA contendo SPIONs funcionalizadas por laminina foram injetadas e orientadas utilizando ímãs, de forma que uma das extremidades das fibras ficasse em contato com o corpo do GRD. Após a incubação, observou-se que os neuritos em contato com as fibras seguiram sua orientação e mantiveram-se alinhados mesmo na ausência do campo magnético, ao passo que neuritos que não estavam em contato com as fibras estenderam-se em um padrão radial. Ainda, houve um aumento no comprimento dos neuritos na presença das fibras.

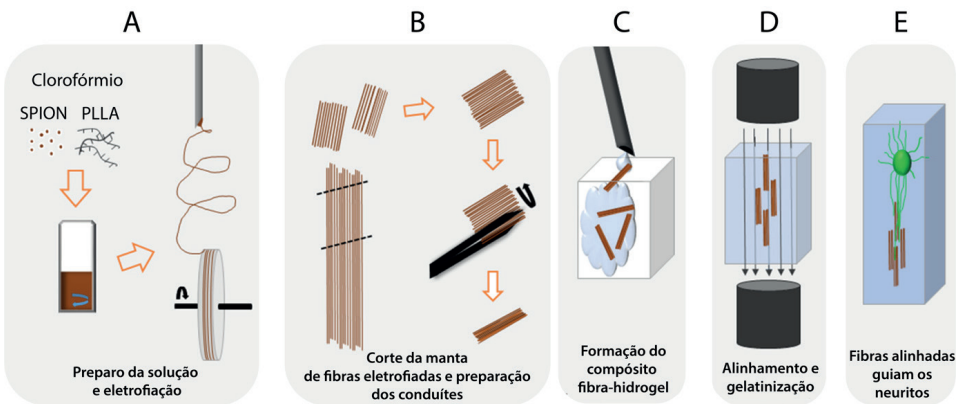


Figura 7.2. Esquema do uso de nanofibras de PLLA contendo SPIONs para a regeneração do sistema nervoso: (A) Nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas revestidas com ácido oleico são misturadas na solução de eletrofiação contendo PLLA e clorofórmio por agitação constante. Uma vez dissolvida, a solução é eletrofiada levando a formação de manta com fibras alinhadas. (B) A manta é removida do coletor e cortada em segmentos de aproximadamente 3 × 5 mm. Com auxílio de um fórceps, as mantas são cuidadosamente enroladas em um pequeno conduíte que se encaixa no orifício interno da agulha. (C) Conduíte e hidrogel são injetados em uma câmara. (D) Campo magnético é aplicado para orientar as fibras dentro do hidrogel até que o hidrogel seja solidificado. (E) O campo magnético é removido e as fibras permanecem alinhadas para guiar os neuritos de neurônios do GDR. Adaptada com permissão da referência 17. Copyright 2019 American Chemical Society.

Um outro importante trabalho reportou a utilização de várias técnicas combinadas para a produção de um conduíte.[18] Foram produzidas fibras alinhadas de gelatina e PEO, as quais foram enroladas, de modo a formar pequenos cilindros, os quais foram fixados em um molde cilíndrico. Em seguida, o molde cilíndrico foi preenchido por gelatina, nanopartículas de gelatina contendo fator neurotrófico derivado do cérebro (BDNF) e um gradiente de fator de crescimento neuronal (NGF), conforme mostrado na Figura 7.2. Observou-se uma liberação mais rápida de NGF do que de BDNF, devido ao fato deste último estar encapsulada nas nanopartículas de gelatina. Quando as CTN diferenciadas (dCTNs) foram cultivadas em diferentes partes desse biomaterial, houve o crescimento axonal alinhado paralelamente às fibras alinhadas. Já o cultivo no gradiente de NGF demonstrou um aumento na densidade celular e na extensão axonal com o aumento da concentração do fator. Além disso, o co-cultivo de dCTNs e células de Schwann no *scaffold*, contendo o gradiente de NGF e as partículas de BDNF, levou a um aumento na expressão de MBP, um marcador de mielina. *In vivo*, o biomaterial levou a uma boa regeneração do nervo isquiático após transecção, apresentando níveis de diâmetro axonal, espessura da bainha de mielina e diâmetro de fibras mielinizadas, bem como níveis de atrofia muscular, comparáveis ao grupo de enxerto autólogo.

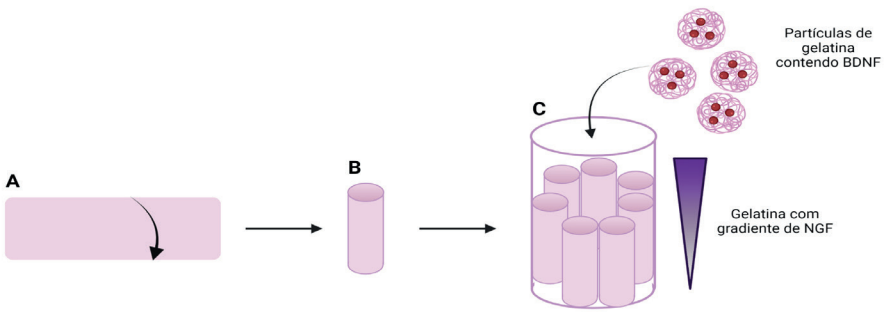


Figura 7.3. (A) Fibras alinhadas de gelatina e PEO foram enroladas para formar (B) um cilindro. (C) Um conjunto de cilindros foi fixado em um molde cilíndrico que foi preenchido por gelatina contendo um gradiente de NGF, onde foram adicionadas partículas de gelatina contendo BDNF.

7.3 OSSO

Quando a engenharia de tecidos e desenvolvimento de biomateriais tem como foco a regeneração óssea, deve-se ter em mente a composição deste tecido. A MEC do tecido ósseo é composta de uma parte orgânica e uma parte inorgânica, onde a primeira constitui-se principalmente por fibras de colágeno e glicosaminoglicanos (GAGs), conferindo ao tecido a capacidade de suportar forças de tração e compressão. Já a parte inorgânica é constituída de minerais, como hidroxiapatita de cálcio e fosfato, que também estão relacionados com a resistência mecânica do tecido. Além disso, o osso é composto por diversos tipos celulares,

como osteoblastos, osteoclastos e osteócitos. Assim, um biomaterial para ser usado na regeneração óssea deve ser biocompatível e possuir propriedades mecânicas similares às do osso. Ainda, deve apresentar uma porosidade que permita a adesão celular e a difusão de nutrientes, mas não poroso o bastante para prejudicar a resistência mecânica.[19]

Os polímeros mais utilizados para eletrofiação na engenharia de tecidos ósseos podem ser tanto naturais como sintéticos. Dentre os naturais, os mais comuns são quitosana, colágeno, gelatina, seda, alginato e celulose, ao passo que os polímeros sintéticos incluem poli(vinil álcool) (PVA), PEO, PCL, PLGA e PLA.[19] Em geral, é utilizada uma combinação de polímeros sintéticos e naturais com outros materiais. Devido ao fato do PLLA ser hidrofóbico e pouco osteocondutor (propriedade relativa a capacidade do crescimento ósseo em uma superfície), este polímero foi usado juntamente com gelatina metacrilada (GelMA) e nano-hidroxiapatita (nHA) na produção de fibras pela técnica de eletrofiação.[20] Essa combinação demonstrou ser mais adequada em termos de resistência à tração, hidrofilicidade e degradação em comparação com biomateriais de PLLA e PLLA/GelMA apenas. Além disso, as fibras de PLLA/GelMA/nHA apresentaram melhor citocompatibilidade e adesão celular, bem como maior diferenciação osteogênica de células-tronco da medula óssea. *In vivo*, o material também levou a maior regeneração osteogênica após defeito da calvária em ratos.

A MEC de órgãos ou tecidos também pode ser usada como material potencial para agregar poder regenerativo quando combinada com polímeros para a produção de fibras. A MEC possui diversas proteínas que regulam a adesão e proliferação celular, e pode ser obtida a partir da descelularização de um tecido ou até mesmo de uma cultura de células.[21] No estudo de Junka e colaboradores,[21] a MEC descelularizada (dMEC) de osteoblastos e de células endoteliais cultivadas em fibras de PCL foi usada para a produção de um biomaterial de camada dupla, sendo uma das camadas compostas por fibras de PCL e a outra por dMEC das células endoteliais ou de dMEC de osteoblastos, ou ainda uma camada de dMEC de células endoteliais e outra camada de dMEC de osteoblastos (Fig. 7.3). *In vitro*, o material composto de dMEC de osteoblastos e fibras de PCL apresentou maior proliferação de osteoblastos e deposição mineral. No entanto, *in vivo*, o material com ambas dMECs levou a um maior crescimento e regeneração óssea em comparação com arcabouços feitos com apenas uma das dMECs.

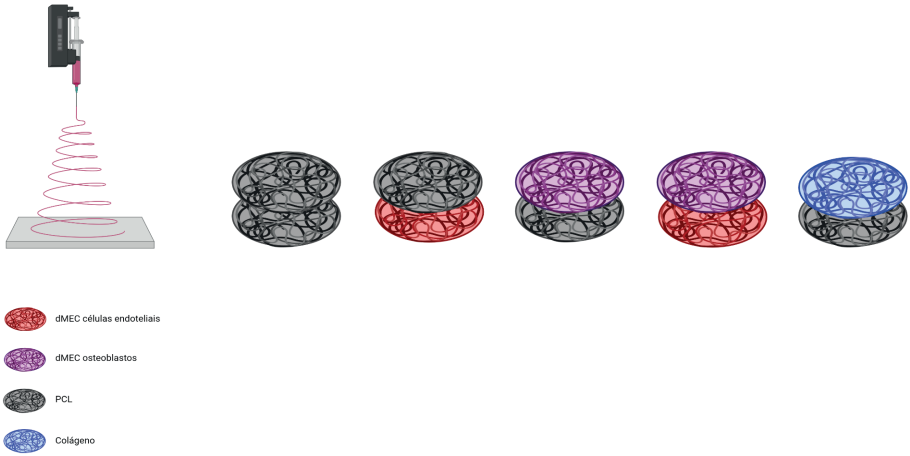


Figura 7.4. A dMEC de osteoblastos e de células endoteliais cultivadas em fibras de PCL foi utilizada para eletrofiação, e os materiais eletrofiados foram combinados de diferentes formas para serem testados como arcabouços para a regeneração óssea.

Outra forma de otimizar as propriedades de fibras eletrofiadas é através da associação com materiais obtidos por outras técnicas para a produção de biomateriais híbridos. Um estudo incorporou fibras eletrofiadas de acetato de celulose e PCL em um aerogel de quitosana.[22] Aerogéis são materiais derivados de géis, onde a parte líquida é substituída por gases, formando um material extremamente leve. Eles apresentam boa morfologia e biocompatibilidade, com uma grande área de superfície e porosidade. O material apresentou boa biocompatibilidade e adesão celular. Além disso, houve uma maior expressão de marcadores de diferenciação celular osteogênica e produção de colágeno tipo I. Apesar de ter sido testado apenas *in vitro*, o estudo traz uma abordagem inovadora na engenharia de tecidos ósseos.

Variações da técnica de eletrofiação também podem trazer benefícios para a produção de biomateriais para regeneração óssea. A eletrofiação de polímeros fundidos (*melt electrospinning*), por exemplo, traz vantagens pois dispensa o uso de solventes orgânicos que muitas vezes são tóxicos para as células. PCL fundido foi eletrofiado em coletores de malha de fios em formato de redomas, os quais estavam em uma placa móvel. Esse sistema proporcionou a fabricação de um biomaterial tridimensional poroso, e que apresentou boa citocompatibilidade, adesão e proliferação de osteoblastos.[23]

7.4 CARTILAGEM

A cartilagem humana é um tecido avascular, não inervado e sem a presença de vasos linfáticos e, por isso, apresenta baixa capacidade de regeneração endógena. O tecido cartilaginoso é formado por condrócitos compactados em uma MEC rica em

proteoglicanos e colágeno, que formam diversas fibras tridimensionais.[24] Sua função é atuar como um amortecedor no local de união de dois ou mais ossos, articulando o movimento desta região. Lesões neste tecido induzem um processo inflamatório que causa a degradação tecidual e osteoartrite, podendo culminar em redução da mobilidade e dor local.[24,25] Os tratamentos clínicos utilizados, como as microfraturas e implantação autóloga de condrócitos, não levam a regeneração tecidual completa, além de necessitarem de cirurgias complexas.[26] Nesse contexto, o uso da técnica de eletrofiação é uma estratégia promissora para obtenção de biomateriais para o tratamento de defeitos na cartilagem devido à sua capacidade de produzir arcabouços funcionalizados com diversos tamanhos de fibra, porosidade, alinhamento e com propriedades mecânicas ideais para estimular a regeneração da cartilagem.[2,6,27]

As células-tronco, por sua grande capacidade de gerarem diferentes linhagens celulares maduras e funcionais, são amplamente exploradas na engenharia de tecidos. A diferenciação de células-tronco mesenquimais é fortemente influenciada pela rigidez e elasticidade de um biomaterial e por isso estes fatores são determinantes no destino das células-tronco.[27] A utilização de nanofibras eletrofiadas compostas por poliuretano (PU) e PCL, por exemplo, foi capaz de produzir um arcabouço elástico e com baixa rigidez, compatíveis com as propriedades mecânicas da cartilagem natural.[27] Essa similaridade é fundamental para que, em futuros estudos, células-tronco cultivadas neste material possam se diferenciar em condrócitos funcionais. A incorporação de colágeno tipo I e sulfato de condroitina na composição deste biomaterial aumentou sua capacidade de mimetizar o tecido cartilaginoso e, por isso, a capacidade de regeneração *in vivo* de uma cartilagem danificada.

Um dos obstáculos da utilização de biomateriais com alta concentração de nanofibras é a baixa porosidade do material, o que impede a infiltração das células e compromete o processo de diferenciação e regeneração.[2] A tridimensionalidade do material também deve ser considerada durante sua produção, devido a importância da mimetização da matriz pelo biomaterial. Diferentes abordagens são utilizadas para superar estes problemas. Por exemplo, Li e colaboradores[24] realizaram a homogeneização com terc-butanol e posterior liofilização de membranas produzidas com nanofibras de PCL e gelatina, produzindo materiais 3D porosos. Os biomateriais obtidos foram capazes de mimetizar a estrutura de uma cartilagem natural e mantiveram a integridade de sua estrutura após imersão em água. Esse arcabouço estimulou não somente a proliferação de condrócitos, mas também a produção de colágeno e GAGs, atividade fundamental para a regeneração da cartilagem.

Outra maneira de produzir materiais tridimensionais altamente porosos é através da utilização de fibras de diferentes diâmetros para fabricação do biomaterial. Dados da literatura demonstram que o diâmetro da fibra influencia o desenvolvimento do tecido, sendo as fibras na nanoescala mais utilizadas por apresentarem maior similaridade com o tecido.[28] A utilização de um sistema de extrusão dual capaz de depositar dois tipos de

fibras em um rotor pode ser utilizado para produzir um arcabouço com micro- e nanofibras misturadas, podendo também ser compostas por materiais diferentes. Essa técnica foi utilizada para a produção de arcabouços utilizando apenas PCL ou combinando PCL e fibrina.[28] Ambos os arcabouços apresentam alta porosidade e estimulam a produção de GAGs, sendo promissores para a regeneração de cartilagem.

Conforme discutido anteriormente, a tridimensionalidade e propriedades mecânicas de um arcabouço polimérico tem um papel central no sucesso deste material na regeneração de um tecido. A liofilização de um material eletrofiado permite a produção de um arcabouço com compressibilidade, rigidez e elasticidade ideais para a regeneração do tecido cartilaginoso, porém este processo compromete a biocompatibilidade do material. A modificação da superfície destes biomateriais utilizando componentes da MEC nativa promove a estimulação mecânica das células e aumenta a interação entre as células e das células com a própria MEC. Dessa forma, essa modificação cria um microambiente estável capaz de guiar a regeneração tecidual. O sulfato de condroitina, um membro da família das GAGs e um dos principais componentes da matriz cartilaginosa, apresenta atividade condrogênica, antiinflamatória e regula a formação da cartilagem.[29] A funcionalização de nanofibras de PLA e gelatina com sulfato de condroitina não comprometeu as propriedades mecânicas deste material e manteve uma alta biocompatibilidade em células-tronco cultivadas neste arcabouço.[29]Além disso, também diminuiu a expressão de óxido nítrico e promoveu a proliferação e diferenciação de células-tronco em comparação às fibras não funcionalizadas. Por esses fatores, a funcionalização das fibras com sulfato de condroitina permitiu a criação de um arcabouço capaz de estimular a regeneração da cartilagem.

Os hidrogéis (maiores detalhes no Capítulo 6) são amplamente estudados na engenharia de tecidos da cartilagem pela similaridade de sua estrutura hidratada com o ambiente da cartilagem. A utilização de polímeros naturais, como a quitosana e a seda, na produção de hidrogéis permite a fabricação de biomateriais biodegradáveis e biocompatíveis. Contudo, os hidrogéis apresentam propriedades mecânicas deficientes, limitando a capacidade de regeneração destes materiais. Uma estratégia para solucionar esses problemas é a utilização de nanofibras eletrofiadas para reforçar o hidrogel, melhorando as propriedades mecânicas e conservando as ótimas propriedades biológicas deste arcabouço. Um arcabouço formado por um hidrogel de quitosana e fibras de seda reforçado com fibras eletrofiadas de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) apresentou uma estrutura porosa e hidratada similar à estrutura do tecido cartilaginoso. O reforço do hidrogel utilizando as nanofibras também garantiu melhores resultados em termos de estabilidade térmica, resistência à compressão e diferenciação condrogênica quando comparado ao hidrogel sozinho.[30]

Polímeros sintéticos apresentam grande flexibilidade em sua estrutura molecular e propriedades físico-químicas, características fundamentais para a aplicação na área biomédica, conforme citado anteriormente neste capítulo. Porém, esses materiais não

apresentam domínios funcionais na sua estrutura, limitando a interação destes polímeros, em grande parte hidrofóbico, com as células e sua biocompatibilidade. A utilização de fibras compostas formadas por polímeros sintéticos e naturais combina as características desejáveis dos materiais sintéticos e a biocompatibilidade dos materiais naturais, fornecendo sítios de ligação para as células. A escolha dos materiais que irão compor a fibra e a razão entre polímero natural/polímero sintético irão determinar as propriedades mecânicas e biológicas do arcabouço formado e, portanto, a sua capacidade de regeneração do tecido.[31] A análise de nanofibras de gelatina/PCL com diferentes razões entre estes polímeros demonstrou que o ângulo de contato, a resistência mecânica e o módulo de Young aumentaram com o aumento da concentração de PCL. Embora diferenças na razão de gelatina/PCL não tenham exercido influência na biocompatibilidade do material *in vitro,* concentrações mais altas de PCL foram desfavoráveis para a regeneração tridimensional da cartilagem. Devido à baixa degradabilidade do polímero sintético, a deposição de MEC pelas células cultivadas não foi contínua e homogênea, prejudicando especialmente a regeneração de tecidos complexos, como a cartilagem auricular.[31,32]

7.5 MÚSCULO

O músculo esquelético é um tecido formado por miócitos, células polinucleadas com formato de fibras envoltos por membranas de colágeno. Os miócitos são agrupados por essas membranas em estruturas fibrosas alinhadas de alta complexidade que permitem o movimento coordenado do tecido, com baixa rigidez e alta elasticidade.[34] As principais funções do músculo são o suporte do corpo, suporte de cargas, permitir o movimento e gerar calor. O tecido muscular apresenta uma capacidade de regeneração endógena superior à de outros tecidos (como a cartilagem e o tecido neural), principalmente devido à ativação de células satélites musculares e células-tronco circulantes em resposta ao dano. Contudo, quando ocorre um dano muito extenso, ocorrendo perda volumétrica do músculo ou um processo danoso crônico, esse mecanismo endógeno não é capaz de promover uma regeneração completa do músculo, causando perdas funcionais no indivíduo afetado. As estratégias utilizadas atualmente para o reparo do músculo danificado incluem o transplante de tecido de um doador, transplante autólogo, reconstrução cirúrgica, entre outros. Porém, essas abordagens também não promovem a regeneração completa do tecido, além de apresentarem problemas como a baixa disponibilidade de doadores, a necessidade de biocompatibilidade, a morbidade local em casos de transplante autólogo e a necessidade de uma equipe cirúrgica altamente treinada e especializada. Nesse contexto, o desenvolvimento de biomateriais capazes de dar suporte para uma regeneração funcional deste tecido é fundamental para o avanço da engenharia de tecidos do músculo.[33–35]

Para que um substituto tecidual cumpra sua função de regenerar o músculo é indispensável que ele apresente similaridade com a estrutura de suporte dos miócitos, ou

seja, a MEC e moléculas de sinalização. É importante que esse arcabouço permita não somente a interação do material com as células e o crescimento destas células, mas também a difusão gasosa e de nutrientes por toda a sua estrutura. Esse biomaterial precisa ainda ter uma taxa de degradação compatível com a taxa de regeneração do tecido. Polímeros naturais, como a gelatina e o fibrinogênio, apresentam sítios de ligação e adesão celular, estimulando o crescimento e proliferação celular. Além disso, sua hidrofilicidade permite a difusão de nutrientes através de sua estrutura permitindo a migração celular. Esses dois biopolímeros podem ser eletrofiados para a produção de um arcabouço fibroso capaz de estimular o crescimento e migração de células musculares cultivadas nele.[35] Conforme descrito na seção anterior, a razão entre os polímeros que compõem a fibra influencia a interação do arcabouço com as células. Os autores compararam fibras compostas por gelatina/fibrinogênio em uma razão 4:1 com fibras compostas por essa mistura na razão 1:1 e também com fibras apenas de gelatina. Foi observado que a composição em 4:1 estimulou maior proliferação e migração celular em comparação com os outros dois grupos. Isso pode ser justificado pelo fato de a gelatina permitir a adesão celular ao passo que o fibrinogênio promove a proliferação celular.

As propriedades biológicas da MEC são um dos fatores mais importantes e difíceis de serem mimetizados durante a produção de um biomaterial para a engenharia tecidual. Os componentes da matriz, como os GAGs, colágeno, peptídeos e fatores de crescimento modulam a atividade celular, em condições fisiológicas ou durante o processo de regeneração tecidual, em resposta a um insulto. A descelularização da MEC permite a produção de biomateriais que apresentam essas propriedades, uma vez que são formados pelos componentes da matriz natural do tecido. Aliando a descelularização do tecido muscular com a eletrofiação é possível fabricar arcabouços capazes de direcionar a atividade celular e com a estrutura tridimensional necessária para promover a regeneração do músculo. Geralmente é necessário a utilização de um polímero combinado com a dMEC (ou mesmo com algum de seus componentes) para permitir a formação da fibra. Porém, a homogeneização do tecido descelularizado e posterior filtração para retirada de partículas com tamanho superior a 300 µm possibilita a fabricação de um arcabouço eletrofiado composto exclusivamente do material descelularizado. Esse arcabouço apresenta uma alta porosidade e, quando depositado aleatoriamente no coletor, apresenta propriedades mecânicas similares às do músculo, fatores fundamentais para o sucesso da regeneração do tecido.[36,37]

A utilização de materiais capazes de transformar energia em movimento, como os polímeros condutores, permite a fabricação de arcabouços com propriedades eletromecânicas próximas àquelas do tecido muscular.[38] Embora esses polímeros apresentem uma boa biocompatibilidade, estes materiais são frágeis e pouco solúveis, fazendo com que seja difícil de se manipular e, consequentemente, de se produzir um material que replique a estrutura do músculo. Uma estratégia para solucionar esse

problema é a combinação do polímero condutor com outro biomaterial capaz de produzir uma estrutura fibrosa e alinhada. A utilização de nanofibras de seda revestidas com os polímeros condutores polipirrol ou poli(hidroxi-metil-3,4-etilenodioxi tiofeno) permite a fabricação de arcabouços que apresentam as propriedades eletromecânicas do músculo, com condutividade elétrica e estrutura formada por fibras altamente alinhadas.[38]

Outra maneira para a produção de um biomaterial capaz de conduzir um impulso elétrico é a incorporação de nanopartículas na solução polimérica previamente ao processo de eletrofiação. A utilização de PLLA e nanopartículas de ouro na produção do arcabouço permitiu a fabricação de um material biocompatível, biodegradável e com condutividade elétrica, mas apresentou propriedades mecânicas diferentes das propriedades do músculo.[39] A combinação de PCL, nanotubos de carbono e um hidrogel de ácido poliacrílico (PAA)/PVA também permitiu a produção de um arcabouço fibroso por meio da eletrofiação coaxial.[40] Apesar de apresentar propriedades mecânicas diferentes daquelas do tecido muscular, esse material apresentou alta biocompatibilidade e estimulou a presença de células multinucleadas. Esse arcabouço também apresentou condutividade elétrica, evidenciando a possibilidade de utilização dessa tecnologia para a produção de um material capaz de regenerar o músculo esquelético.

Conforme discutido anteriormente, a engenharia de tecidos é definida pela tríade biomaterial, moléculas bioativas e células. A escolha da linhagem celular utilizada na produção de um arcabouço para regeneração de um tecido influencia diretamente o sucesso da abordagem. As células satélites musculares apresentam uma fonte celular promissora, pois participam do processo endógeno de regeneração do músculo. Porém, essas células perdem a capacidade de diferenciação se sofrerem muitas passagens durante o cultivo e por isso não podem ser a única fonte celular para o transplante.[41] Já as células-tronco mesenquimais (CTMs) da medula óssea são altamente disponíveis, podem sofrer diversas passagens em cultura sem comprometer a capacidade de diferenciação e apresentam capacidade imunossupressora, sendo uma vantagem contra a rejeição de tecidos após o transplante. Porém, elas apresentam potencial de diferenciação miogênico limitado e também não podem ser utilizados como a única fonte celular. A co-cultura das CTMs é uma alternativa para potencializar a diferenciação através da liberação de citocinas relacionadas com a diferenciação miogênica, como o Fator de Crescimento de Hepatócito (HGF) e Fator de Crescimento Endotelial Vascular (VEGF), pelas próprias células. A co-cultura dessas linhagens celulares em um arcabouço de fibras alinhadas de PCL e estimuladas por HGF e Fator de Crescimento Semelhante à Insulina tipo 1 (IGF-1) produziu um biomaterial capaz de estimular o alinhamento paralelo das células e sua diferenciação miogênica.[41]

Arcabouços à base de fibras alinhadas de PCL também podem ser utilizados para a regeneração *in vivo* de tecidos musculares. Por ser um polímero sintético não absorvível, o PCL apresenta algumas desvantagens, entre elas a incapacidade de crescer acompanhando o crescimento tecidual do hospedeiro quando o transplante do arcabouço

ocorre em crianças.[42] Para minimizar esse efeito adverso pode ser utilizado um polímero natural, como o colágeno tipo I, que é biodegradável e gradualmente substituído pela deposição de MEC pelas células. Um arcabouço composto de fibras eletrofiadas alinhadas de PCL e colágeno tipo I induziu a regeneração funcional do diafragma, dando suporte para a troca gasosa. Esse biomaterial biodegradável apresentou estabilidade biomecânica e biológica e estimulou a formação de tecido muscular novo, o que evidencia a possibilidade de utilização deste arcabouço no tratamento de defeitos diafragmáticos.[42]

7.6 CORAÇÃO

O músculo cardíaco é um tecido formado por músculo estriado cardíaco, o qual não possui capacidade regenerativa eficiente para restaurar células danificadas por algumas doenças. Quando os danos no tecido estão avançados, em estágio terminal ou em vias de ocasionar falência do coração, os transplantes cardíacos podem ser realizados. No entanto, a falta de órgãos disponíveis é um ponto limitante para a realização desse procedimento.[43] A doença cardiovascular é considerada a principal causa de mortalidade global, responsável por mais de 30% do total de mortes.[44] Atualmente, há uma demanda urgente de estratégias/terapias eficazes para o tratamento das doenças cardiovasculares. Uma alternativa para os transplantes cardíacos e para a regeneração cardíaca é o uso da engenharia tecidos através da eletrofiação, em casos após infarto do miocárdio, insuficiência cardíaca, danos na válvula cardíaca e doenças cardíacas congênitas, a fim de melhorar a qualidade de vida desses pacientes.[44–46]

Para a regeneração cardíaca, algumas propriedades são cruciais para o sucesso do biomaterial desenvolvido por eletrofiação, tais como: dar suporte para a condutividade elétrica para a contração síncrona dos cardiomiócitos; boas propriedades estruturais e mecânicas; boa biocompatibilidade;[47] dar suporte funcional para cardiomiócitos, permitindo a geração de uma força de 2-4 mN/mm^2 durante a contração muscular; estrutura anisotrópica do miocárdio.[43] Kharaziha e colaboradores[48] utilizaram uma mistura de poli(sebacato de glicerol) elastomérico biodegradável (PGS) e gelatina para a produção de nanofibras por eletrofiação, as quais demonstraram anisotropia capaz de mimetizar a arquitetura do miocárdio ventricular esquerdo e melhorar a funcionalidade, utilizando-se células de fibroblastos cardíacos de ratos e de induzir contrações síncronas adequadas, sendo um biomaterial passível de ser utilizado clinicamente na engenharia de tecidos cardíacos.

Outras técnicas também podem ser associadas à eletrofiação, como por exemplo a ablação a laser. Um estudo desenvolveu um patch cardíaco produzido com fibras eletrofiadas de albumina que passaram pelo processo de ablação a laser.[49] O biomaterial foi desenvolvido contendo 3 tipos de camadas com arquiteturas distintas produzidas pela ablação a laser, sendo elas: microssulcos (do inglês, *microgrooves*) para o alinhamento das fibras cardíacas; microtúneis para dar suporte para as células endoteliais e micropartículas

de PLGA contendo VEGF; estruturas semelhantes a microgaiolas para suportar partículas de PLGA com dexametasona. Um esquema da estrutura pode ser observado na Figura 7.5. O arcabouço foi montado com 6 camadas de microssulcos, 6 de microtúneis e 2 de microgaiolas, coladas com um hidrogel de MEC. Esse construto mimetizou as diferentes orientações de fibras de colágeno no ventrículo esquerdo. O material apresentou rigidez e anisotropia semelhantes ao músculo cardíaco, tendo potencial de gerar contração muscular. Ainda, quando implantado em ratos, os construtos que não possuíam VEGF em sua estrutura não apresentaram vascularização, ao passo que os construtos com VEGF exibiram a presença de vasos sanguíneos.

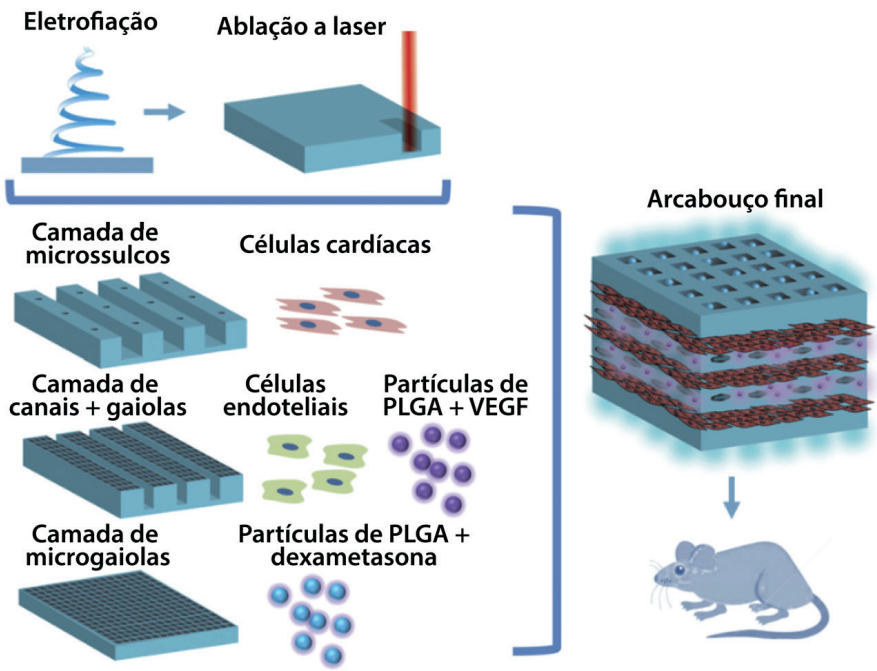


Figura 7.5. Esquema ilustrativo da produção do biomaterial com diferentes arquiteturas. Adaptada com permissão da referência 49. Copyright 2017 PNAS.

Conforme discutido anteriormente, o polímero utilizado na técnica pode influenciar nas características do biomaterial. Estudos têm abordado as terapias baseadas em células para promover a regeneração cardíaca, principalmente após eventos de infarto do miocárdio.[44,50] As células utilizadas na engenharia de tecidos cardíacos podem ser autólogas, alogênicas, linhagens celulares, culturas primárias ou células progenitoras.[46] Alguns exemplos são o uso de cardiomiócitos derivados de células-tronco pluripotentes, células endoteliais, células-tronco embrionárias humanas. Por fim, a eletrofiação permite o desenvolvimento de *scaffolds* que mimetizam as estruturas 3D, propriedades mecânicas e elétricas dos miocárdicos nativos.[47,51]

7.7 VASOS SANGUÍNEOS

Os vasos sanguíneos são tecidos que apresentam capacidade regenerativa inerente, contudo, em algumas situações como aterosclerose, complicações diabéticas e traumas teciduais, ocorre perda de tecido. As técnicas mais utilizadas nesses casos são o *bypass* cirúrgico e a colocação de *stents*, através de enxertos autólogos ou materiais superficiais.[52] No caso dos enxertos autólogos, em que são utilizados os vasos sanguíneos do próprio paciente, eles são ótimas opções por conta da biocompatibilidade. Contudo, a colheita desses vasos depende de quantidade e qualidade para o sucesso do enxerto. No caso dos materiais superficiais, não existem materiais atualmente disponíveis para aplicação em vasos de pequeno diâmetro (< 6 mm), principalmente devido a alta taxa de formação de trombos no interior desses enxertos vasculares. Além disso, ocorrem eventos como trombogenicidade aguda, hiperplasia intimal e infecção.[53] Portanto, há uma necessidade clínica para o desenvolvimento de enxertos vasculares de pequeno diâmetro com propriedades anticoagulantes para utilização na revascularização.[52]

A eletrofiação pode ser utilizada na engenharia de tecidos vasculares para o desenvolvimento de enxertos sintéticos, principalmente devido à sua capacidade de mimetizar a MEC. Para o desenvolvimento desses enxertos, algumas características são essenciais, como: biocompatibilidade, estrutura tridimensional, promoção da adesão e da proliferação de células endoteliais, boas propriedades mecânicas (por conta do fluxo sanguíneo) e propriedades anticoagulantes.[54,55] Diversos materiais poliméricos, naturais ou sintéticos, podem ser utilizados com esse propósito. Os polímeros naturais não possuem boas propriedades mecânicas, por esse motivo são associados a polímeros sintéticos incluindo PCL, poli (L-lactídeo-co-ε-caprolactona) (PLCL), PLA, PU, poli(L-lactídeo-co-carbonato de trimetileno), polipropileno (Moplen 462R PP), polilactídeo 4060D, PEO e PLGA.[54]

Na engenharia de tecidos vasculares são utilizados diversos métodos para aprimorar os enxertos desenvolvidos por eletrofiação, como a modificação da superfície, reticulação, promoção da endotelização e variações da técnica de eletrofiação. Por exemplo, a modificação da superfície pode ocorrer pela utilização de biomoléculas/fatores de crescimento associados aos biomateriais, promovendo funcionalidade biológica adicional, diretamente no local necessitado, como por exemplo, através da incorporação de VEGF e Fator de Transformação do Crescimento Beta 2 (TGFβ2).[56] Ainda, a heparina pode ser associada para evitar a coagulação excessiva no interior do enxerto vascular, sendo um dos principais desafios dos enxertos de pequeno diâmetro. Geralmente, a molécula de heparina é carregada nas superfícies dos enxertos.[55] Um estudo reportou a funcionalização de biomateriais vasculares produzidos por eletrofiação com heparina e VEGF.[57] A heparina impediu a coagulação na superfície do biomaterial e a associação de heparina e VEGF favoreceu a adaptação de células-tronco mesenquimais e células

progenitoras endoteliais (EPC), que possuem papel importante na antitrombogenicidade. Ainda, aumentou a proliferação de ECP, favorecendo a camada endotelial e a regeneração de vasos sanguíneos danificados.

Outro material que pode ser utilizado para a produção de biomateriais por eletrofiação é a gelatina (maiores detalhes no Capítulo 5). Esse polímero natural apresenta alta biocompatibilidade, além de estimular a adesão e proliferação e favorecer a resistência mecânica vascular. No entanto, os biomateriais produzidos com a gelatina apresentam baixa porosidade, prejudicando a infiltração celular. Para contornar esse problema, uma possível estratégia é a adição de polímeros sintéticos na composição do material, como o PCL. Um estudo desenvolveu um biomaterial por eletrofiação composto de PCL e gelatina associado com TGFβ2, utilizando células musculares lisas.[56] Os resultados demonstraram porosidade adequada, onde os biomateriais contendo TGFβ2 promoveram maior proliferação e densidade celular, quando comparado aos materiais sem a biomolécula. Para a promoção da endotelização, o endotélio vascular libera óxido nítrico, o qual possui papel crítico no controle do tônus vascular, limitando a proliferação de células musculares lisas, evitando a ativação e adesão plaquetária, bem como promovendo a proliferação de células endoteliais. Essas são algumas das vantagens de associar o óxido nítrico à eletrofiação, por meio de imobilização física, prolongando a duração da liberação.[58]

As variações da eletrofiação podem ser cruciais no desempenho do biomaterial vascular. Por exemplo, em relação ao formato do biomaterial, podem ser desenvolvidos *scaffolds* vasculares com forma tubular, através da utilização de mandris de diferentes diâmetros como placa coletora, podendo ser aplicados a uma variedade de vasos sanguíneos.[58] Ainda, a eletrofiação coaxial pode ser utilizada para desenvolver fibras com estrutura núcleo-casca, podendo ser funcionalizada para apresentar características específicas de acordo com as partes interna e externa do vaso.[53] Por fim, o desenvolvimento de *scaffolds* vasculares por eletrofiação ainda é um grande desafio, havendo a necessidade de desenvolvimento de novos enxertos vasculares com todas as propriedades necessárias para o sucesso do enxerto quando aplicado *in vivo*.

7.8 PELE

A pele humana é o maior órgão do nosso corpo e atua como uma barreira contra agentes externos, sendo capaz de controlar algumas funções do organismo através da eliminação de toxinas, prevenção de perda de água, proteção para outros órgãos e estresse mecânico (maiores detalhes no Capítulo 8). Esse órgão possui características específicas, como anisotropismo, viscoelasticidade, alta taxa de proliferação celular e capacidade de regeneração, especialmente no caso de feridas pequenas. Independente da causa da lesão, o tratamento deve ser adequado para auxiliar na aceleração da cicatrização, prevenir infecções e promover a regeneração tecidual.[59–61] Os principais danos teciduais

são causados por queimaduras, feridas crônicas, excisão de pele, doenças dermatológicas, úlceras em pés diabéticos e câncer de pele.[61,62]

Igualmente como descritos para outros tipos de tecidos, os enxertos autólogos, alogênicos e xenogênicos possuem algumas limitações, como a indisponibilidade de tecido disponível para transplante, rejeição imunológica e baixa resistência, dificultando o uso desses tipos de enxertos. Por esses motivos, novos enxertos devem ser desenvolvidos. A utilização da engenharia de tecidos associada às células-tronco pode acelerar o processo de cicatrização e regeneração tecidual da pele.[59,63] Na regeneração da pele ou na substituição desse tecido, a mimetização da estrutura da MEC é ainda mais interessante, pois a pele possui características de alta sensibilidade e alta capacidade de resposta ao estresse, devido a organização das fibras de colágeno e de elastina desse tecido.[64]

Na regeneração tecidual da pele, assim como para outros tecidos, a associação da eletrofiação com outras etapas pode melhorar as propriedades físicas, mecânicas e biológicas do biomaterial, podendo ser utilizadas diversas outras técnicas, dependendo de cada tipo de tecido a ser regenerado. Como exemplo, citam-se as variações da eletrofiação ou a funcionalização com fatores de crescimento, outras biomoléculas ou células. Um estudo usou a técnica de *wet electrospinning,* uma variação da eletrofiação convencional, para desenvolver fibras de PCL associadas a células endoteliais.[64] O biomaterial foi desenvolvido através da associação de três camadas, sendo um *scaffold* composto de tecido têxtil na camada intermediária e, nas camadas externas, fibras eletrofiadas de PCL. O biomaterial apresentou organização semelhante a MEC nativa, rigidez, proliferação celular e capacidade de adesão após sete dias de cultivo. Os autores concluíram que o biomaterial apresentou propriedades físicas, mecânicas e biológicas semelhantes às da pele.

Um estudo desenvolveu fibras de PU/ácido hialurônico por eletrofiação coaxial para formar fibras com morfologia núcleo-casca.[62] Os resultados *in vitro* demonstraram aumento significativo na adesão celular e, *in vivo*, foi demonstrado um aumento na cicatrização e formação da camada epitelial, observados pela análise histológica. Ainda, o grupo controle apresentou maior inflamação do que o grupo tratado. Assim, os estudos *in vivo* demonstraram ser essa estratégia uma promissora candidata para a cicatrização de feridas.

Além disso, outros materiais podem ser utilizados associados à eletrofiação. Em estudo realizado por Lopresti e colaboradores,[65] fibras de PLA revestidas com kefir foram utilizadas a fim de modular a inflamação e auxiliar na remodelação quando aplicado para a cicatrização da pele. Essa modificação aumentou consideravelmente a elasticidade, mas de forma discreta a força de tensão. Quando fibroblastos de camundongo foram cultivados nas fibras, houve expressão de colágeno tipo I, indicando atividade metabólica dessas células.

7.9 OUTROS TECIDOS

A engenharia de tecidos utilizando biomateriais construídos a partir de fibras eletrofiadas também tem sido estudada para a regeneração de outros tecidos, além dos anteriormente descritos. Esta estratégia da medicina regenerativa tem sido empregada visando o reparo de outros tecidos e órgãos, como o rim, fígado, córnea e pâncreas.[66] Esses tecidos possuem particularidades funcionais e sua reconstrução apresenta desafios específicos. A estrutura e composição da MEC tem um importante papel na regeneração tecidual e no tecido renal esta importância se faz mais evidente, uma vez que a matriz participa dos processos de filtração, reabsorção e secreção que ocorrem no néfron. O néfron é composto por uma estrutura membranosa composta por moléculas da MEC e uma monocamada de células epiteliais que atuam como uma barreira permeável. A mimetização dessa estrutura é fundamental para produzir um arcabouço funcional para regeneração renal. Esse objetivo pode ser atingido utilizando a dMEC do rim e PCL para a produção de nanofibras com alto conteúdo de colágeno e GAGs, as quais apresentaram melhor performance biológica para cultivo de células renais, quando comparadas às fibras produzidas somente com PCL. Esse fato evidencia a possibilidade de utilização dessa metodologia para produzir membranas filtrantes funcionais para engenharia do tecido renal.[66]

No caso do fígado, o microambiente da MEC também apresenta um papel fundamental no suporte da função dos hepatócitos. Dessa forma, vários estudos utilizam dMEC como componente de biomateriais devido à presença de proteínas importantes para esse microambiente. Neste sentido, um estudo utilizou comparou nanofibras de dMEC com fibras produzidas com proteínas específicas da matriz, como colágeno tipo I, laminina e fibronectina, observando-se que essas proteínas também estavam presentes no material com dMEC.[67] Ao cultivar células nesses arcabouços, todos os biomateriais produzidos apresentaram boa biocompatibilidade, mas a presença de dMEC permitiu maior sobrevivência e proliferação celular. Além disso, o material com dMEC também apresentou maior expressão de albumina ao longo tempo e de genes relacionados ao metabolismo de fármacos e de componentes tóxicos, demonstrando seu papel na função celular hepática.

Outro estudo utilizou nanofibras de quitosana galactosilada (QG) para mimetizar a MEC hepática.[68] Hepatócitos foram cultivados em filmes ou em fibras de QG e observou-se que, após 1 dia de cultura, as células cultivadas nas fibras formaram agregados de formatos irregulares, ao passo que as células cultivadas nos filmes se agregaram em pequenos esferóides. Dessa forma, o cultivo nos filmes levou a uma baixa adesão celular, enquanto o cultivo nas nanofibras apresentou uma boa integração células-fibras. Além disso, os hepatócitos cultivados nas nanofibras de QG apresentaram maior bioatividade, com maior secreção de albumina e síntese de ureia.

Outra estratégia interessante na engenharia de tecidos é o uso de *patches* para regeneração hepática. Combinando a eletrofiação com impressão 3D, foi produzido um *patch* utilizando células progenitoras hepáticas derivadas de pacientes e células endoteliais da veia umbilical humana (HUVECs).[69] Para isso, fibras de PCL foram eletrofiadas e na borda foi impresso um constructo de PCL. Após, em cada manta de material eletrofiado, foram semeadas células progenitoras hepáticas ou HUVECs. As mantas de nanofibras contendo células foram agrupadas em camada única, dupla ou tripla, sendo a camada de progenitores hepáticos a camada do meio ou a de baixo. O construto de camada tripla apresentou características histológicas e morfológicas similares ao tecido hepático, bem como funções de secreção de albumina e atividade enzimática. *In vivo*, o *patch* levou a uma repopulação do parênquima hepático, com restauração da função e aumento da sobrevivência dos animais.

A reconstrução de defeitos córneos é geralmente realizada por meio de transplante de córnea ou utilizando membrana amniótica humana. Porém, essas metodologias apresentam desvantagens como a falta de doadores, incompatibilidade imunológica e a possibilidade de transmissão de doenças infecciosas. Para evitar estes problemas é possível a utilização de materiais compostos por hidrogel de colágeno comprimido e nanofibras de PLGA.[70] Esse biomaterial apresentou propriedades mecânicas e biológicas ideais para a regeneração da córnea, além de ser suturável. O arcabouço produzido utilizando esta técnica apresentou uma estrutura porosa, com propriedades mecânicas similares às encontradas na córnea, com alta biocompatibilidade e estímulo à proliferação celular tridimensional, sendo uma possibilidade para a regeneração córnea.

A Diabete *Mellitus* tipo I é uma doença autoimune em que ocorre a destruição das células produtoras de insulina no pâncreas, culminando em um aumento da glicose sanguínea que pode levar a complicações como perda de visão, neuropatia grave e destruição vascular. A terapia celular utilizando células-tronco é uma promissora alternativa para restaurar a produção de insulina em pacientes com diabetes, devido à sua capacidade de diferenciação em células produtoras de insulina. A utilização de uma estrutura 3D eletrofiada, utilizando polímeros naturais ou sintéticos, promove uma melhora neste processo de diferenciação. Quando nanofibras de PLLA foram comparadas com nanofibras de seda, as células cultivadas e diferenciadas no biomaterial sintético apresentaram maior expressão gênica de genes relacionados à diferenciação em células produtoras de insulina e maior produção e liberação de insulina quando estimuladas pela adição de glicose no meio de cultura.[71]

7.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O aumento da expectativa de vida da população mundial acompanha o crescimento do número de pacientes que deverão se beneficiar pelo uso de estratégias inovadoras para

promover a regeneração de órgãos e tecidos, devido a lesões decorrentes dessa maior longevidade, por traumas ou acidentes. Conforme demonstrado no presente capítulo, devido à grande variedade de biomateriais disponíveis e de variações da técnica, a eletrofiação apresenta-se como uma metodologia versátil e promissora para a engenharia de tecidos. Atualmente, muitos estudos exploram o potencial dessa técnica para a regeneração de diversos tecidos e órgãos com características e necessidades distintas. Um desafio desta área é a produção de construtos que combine propriedades mecânicas favoráveis para regeneração tecidual com materiais que mantenham uma boa viabilidade celular. A eletrofiação é uma técnica multifuncional que permite a fabricação tanto de constructos robustos que mimetizam a matriz óssea, como constructos delicados para a regeneração da córnea, fazendo dela uma excelente alternativa para a construção de biomateriais para a engenharia de tecidos e medicina regenerativa.

REFERÊNCIAS

1. Langer, R.; Vacanti, J. ;*J. Pediatr. Surg.* **2016**, *51*, 8.

2. Berthiaume, F.; Maguire, T. J.; Yarmush, M. L. ;*Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, *2*, 403.

3. Bakhshandeh, B.; Zarrintaj, P.; Oftadeh, M. O.; Keramati, F.; Fouladiha, H.; Sohrabi-jahromi, S.; Ziraksaz, Z. ;*Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* **2017**, *33*, 144.

4. Perić Kačarević, Ž.; Rider, P.; Alkildani, S.; Retnasingh, S.; Pejakić, M.; Schnettler, R.; Gosau, M.; Smeets, R.; Jung, O.; Barbeck, M. ;*Int. J. Artif. Organs* **2020**, *43*, 69.

5. Chaudhari, A. A.; Vig, K.; Baganizi, D. R.; Sahu, R.; Dixit, S.; Dennis, V.; Singh, S. R.; Pillai, S. R. ;*Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17*.

6. Aijie, C.; Xuan, L.; Huimin, L.; Yanli, Z.; Yiyuan, K.; Yuqing, L.; Longquan, S. ;*Nanomedicine* **2018**, *13*, 1067.

7. Blesch, A.; Tuszynski, M. H. **2008**, 41.

8. Xie, J.; MacEwan, M. R.; Schwartz, A. G.; Xia, Y. ;*Nanoscale* **2010**, *2*, 35.

9. Cnops, V.; Chin, J. S.; Milbreta, U.; Chew, S. Y. ;*J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2020**, *108*, 2473.

10. Sperling, L. E.; Reis, K. P.; Pozzobon, L. G.; Girardi, C. S.; Pranke, P. ;*J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2017**, *105*, 1333.

11. Amores de Sousa, M. C.; Rodrigues, C. A. V.; Ferreira, I. A. F.; Diogo, M. M.; Linhardt, R. J.; Cabral, J. M. S.; Ferreira, F. C. ;*Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 1.

12. Kazemi, L.; Rahbarghazi, R.; Salehi, R.; Abedelahi, A.; Niari, S. A.; Karimipour, M.; Nasrabadi, H. T. ;*J. Mol. Neurosci.* **2020**, *70*, 1967.

13. Tang, W.; Fang, F.; Liu, K.; Huang, Z.; Li, H.; Yin, Y.; Wang, J.; Wang, G.; Wei, L.; Ou, Y.; Wang, Y. ;*ACS Biomater. Sci. Eng.* **2020**, *6*, 2209.

14. Zech, J.; Leisz, S.; Göttel, B.; Syrowatka, F.; Greiner, A.; Strauss, C.; Knolle, W.; Scheller, C.; Mäder, K. ;*Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2020**, *151*, 116.

15. Reis, K. P.; Sperling, L. E.; Teixeira, C.; Paim, Á.; Alcântara, B.; Vizcay-Barrena, G.; Fleck, R. A.; Pranke, P. ;*Regen. Med.* **2018**, *13*.

16. Xie, J.; Macewan, M. R.; Liu, W.; Jesuraj, N.; Li, X.; Hunter, D.; Xia, Y. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9472.

17. Johnson, C. D. L.; Ganguly, D.; Zuidema, J. M.; Cardinal, T. J.; Ziemba, A. M.; Kearns, K. R.; McCarthy, S. M.; Thompson, D. M.; Ramanath, G.; Borca-Tasciuc, D. A.; Dutz, S.; Gilbert, R. J. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 356.

18. Chang, Y. C.; Chen, M. H.; Liao, S. Y.; Wu, H. C.; Kuan, C. H.; Sun, J. S.; Wang, T. W. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37623.

19. Chahal, S.; Kumar, A.; Hussian, F. S. J. ;*J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2019**, *30*, 1308.

20. Li, B.; Chen, Y.; He, J.; Zhang, J.; Wang, S.; Xiao, W.; Liu, Z.; Liao, X. ;*ACS Biomater. Sci. Eng.* **2020**, *6*, 6737.

21. Junka, R.; Yu, X. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *113*, 110981.

22. Zhang, Y.; Yin, C.; Cheng, Y.; Huang, X.; Liu, K.; Cheng, G.; Li, Z. ;*Adv. Wound Care* **2020**, *9*, 441.

23. Zaiss, S.; Brown, T. D.; Reichert, J. C.; Berner, A. ;*Materials (Basel).* **2016**, *9*, 1.

24. Li, Y.; Liu, Y.; Xun, X.; Zhang, W.; Xu, Y.; Gu, D. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 36359.

25. Masaeli, E.; Karamali, F.; Loghmani, S.; Eslaminejad, M. B.; Nasr-Esfahani, M. H. ;*J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 765.

26. Yilmaz, E. N.; Zeugolis, D. I. ;*Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 1.

27. Jiang, T.; Heng, S.; Huang, X.; Zheng, L.; Kai, D.; Loh, X. J.; Zhao, J. ;*J. Biomed. Nanotechnol.* **2019**, *15*, 1005.

28. Levorson, E. J.; Raman Sreerekha, P.; Chennazhi, K. P.; Kasper, F. K.; Nair, S. V.; Mikos, A. G. ;*Biomed. Mater.* **2013**, *8*.

29. Chen, S.; Chen, W.; Chen, Y.; Mo, X.; Fan, C. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2021**, *118*, 1.

30. Gunes, O. C.; Albayrak, A. Z.; Tasdemir, S.; Sendemir, A. ;*J. Biomater. Appl.* **2020**, *35*, 515.

31. Zhao, W.; Du, Z.; Fang, J.; Fu, L.; Zhang, X.; Cai, Q.; Yang, X. ;*J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2020**, *31*, 1437.

32. Zheng, R.; Duan, H.; Xue, J.; Liu, Y.; Feng, B.; Zhao, S.; Zhu, Y.; Liu, Y.; He, A.; Zhang, W.; Liu, W.; Cao, Y.; Zhou, G. ;*Biomaterials* **2014**, *35*, 152.

33. Fasolino, I.; Guarino, V.; Cirillo, V.; Ambrosio, L. ;*J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2017**, *105*, 2551.

34. Gotti, C.; Sensini, A.; Fornaia, G.; Gualandi, C.; Zucchelli, A.; Focarete, M. L. ;*Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 1.

35. Ardila, D. C.; Tamimi, E.; Danford, F. L.; Haskett, D. G.; Kellar, R. S.; Doetschman, T.; Vande Geest, J. P. ;*Biomaterials* **2015**, *37*, 164.

36. Smoak, M. M.; Han, A.; Watson, E.; Kishan, A.; Grande-Allen, K. J.; Cosgriff-Hernandez, E.; Mikos, A. G. ;*Tissue Eng. - Part C Methods* **2019**, *25*, 276.

37. Politi, S.; Carotenuto, F.; Rinaldi, A.; Nardo, P. Di; Manzari, V.; Albertini, M. C.; Araneo, R.; Ramakrishna, S.; Teodori, L. ;*Nanomaterials* **2020**, *10*, 1.

38. Severt, S. Y.; Maxwell, S. L.; Bontrager, J. S.; Leger, J. M.; Murphy, A. R. ;*J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 8105.

39. McKeon-Fischer, K. D.; Flagg, D. H.; Freeman, J. W. ;*J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2011**, *99 A*, 493.

40. McKeon-Fischer, K. D.; Freeman, J. W. ;*J. Tissue Eng. Regen. Med.* **2011**.

41. Witt, R.; Weigand, A.; Boos, A. M.; Cai, A.; Dippold, D.; Boccaccini, A. R.; Schubert, D. W.; Hardt, M.; Lange, C.; Arkudas, A.; Horch, R. E.; Beier, J. P. ;*BMC Cell Biol.* **2017**, *18*, 1.

42. Zhao, W.; Ju, Y. M.; Christ, G.; Atala, A.; Yoo, J. J.; Lee, S. J. ;*Biomaterials* **2013**, *34*, 8235.

43. Kim, P. H.; Cho, J. Y. ;*BMB Rep.* **2016**, *49*, 26.

44. Augustine, R.; Dan, P.; Hasan, A.; Khalaf, I. M.; Prasad, P.; Ghosal, K.; Gentile, C.; McClements, L.; Maureira, P. ;*Biomed. Pharmacother.* **2021**, *138*, 111425.

45. Ahmadi, P.; Nazeri, N.; Derakhshan, M. A.; Ghanbari, H. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *180*, 590.

46. Suh, T. C.; Amanah, A. Y.; Gluck, J. M. ;*Bioengineering* **2020**, *7*, 1.

47. Nguyen-Truong, M.; Li, Y. V.; Wang, Z. ;*Bioengineering* **2020**, *7*, 1.

48. Kharaziha, M.; Nikkhah, M.; Shin, S.-R.; Annabi, N.; Masoumi, N.; Gaharwar, A. K.; Camci-Unal, G.; Khademhosseini, A. ;*Biomaterials* **2013**, *34*, 6355.

49. Fleischer, S.; Shapira, A.; Feiner, R.; Dvir, T. ;*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 1898.

50. Castilho, M.; Feyen, D.; Flandes-iparraguirre, M. **2020**, *6*.

51. Colzani, M.; Malcor, J. D.; Hunter, E. J.; Bayraktar, S.; Polkinghorne, M.; Krieg, T.; Cameron, R.; Best, S.; Farndale, R. W.; Sinha, S. ;*Biomaterials* **2021**, *269*, 120612.

52. Liu, Q.; Ying, G.; Jiang, N.; Yetisen, A. K.; Yao, D.; Xie, X.; Fan, Y.; Liu, H. ;*Med. Nov. Technol. Devices* **2021**, *9*, 100051.

53. Leal, B. B. J.; Wakabayashi, N.; Oyama, K.; Kamiya, H.; Braghirolli, D. I.; Pranke, P. ;*Front. Cardiovasc. Med.* **2021**, *7*, 1.

54. Fazal, F.; Diaz Sanchez, F. J.; Waqas, M.; Koutsos, V.; Callanan, A.; Radacsi, N. ;*Med. Eng. Phys.* **2021**, *94*, 52.

55. Yao, W.; Gu, H.; Hong, T.; Wang, Y.; Chen, S.; Mo, X.; Li, W.; Wang, C.; Zhu, T.; Lu, S. ;*Mater. Des.* **2020**, *194*, 108943.

56. Ardila, D. C.; Tamimi, E.; Doetschman, T.; Wagner, W. R.; Vande Geest, J. P. ;*J. Control. Release* **2019**, *299*, 44.

57. Braghirolli, D. I.; Helfer, V. E.; Chagastelles, P. C.; Dalberto, T. P.; Gamba, D.; Pranke, P. ;*Biomed. Mater.* **2017**, *12*.

58. Ercolani, E.; Del Gaudio, C.; Bianco, A. ;*J. Tissue Eng. Regen. Med.* **2015**, *9*, 861.

59. Izadyari Aghmiuni, A.; Heidari Keshel, S.; Sefat, F.; AkbarzadehKhiyavi, A. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2021**, *120*, 111752.

60. Keirouz, A.; Fortunato, G.; Zhang, M.; Callanan, A.; Radacsi, N. ;*Med. Eng. Phys.* **2019**, *71*, 56.

61. Yousefi, I.; Pakravan, M.; Rahimi, H.; Bahador, A.; Farshadzadeh, Z.; Haririan, I. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *75*, 433.

62. Movahedi, M.; Asefnejad, A.; Rafienia, M.; Khorasani, M. T. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *146*, 627.

63. Gautam, S.; Chou, C. F.; Dinda, A. K.; Potdar, P. D.; Mishra, N. C. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *34*, 402.

64. Jiang, C.; Wang, K.; Liu, Y.; Zhang, C.; Wang, B. ;*J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2021**, *119*, 104499.

65. Lopresti, F.; Campora, S.; Tirri, G.; Capuana, E.; Carfì Pavia, F.; Brucato, V.; Ghersi, G.; La Carrubba, V. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2021**, *127*, 112248.

66. Sobreiro-Almeida, R.; Fonseca, D. R.; Neves, N. M. ;*Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* **2019**, *103*, 109866.

67. Grant, R.; Hallett, J.; Forbes, S.; Hay, D.; Callanan, A. ;*Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1.

68. Feng, Z. Q.; Chu, X.; Huang, N. P.; Wang, T.; Wang, Y.; Shi, X.; Ding, Y.; Gu, Z. Z. ;*Biomaterials* **2009**, *30*, 2753.

69. Kim, Y.; Kim, Y. W.; Lee, S. B.; Kang, K.; Yoon, S.; Choi, D.; Park, S. H.; Jeong, J. ;*Biomaterials* **2021**, *274*, 120899.

70. Kong, B.; Sun, W.; Chen, G.; Tang, S.; Li, M.; Shao, Z.; Mi, S. ;*Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.

71. Barati, G.; rahmani, A.; Nadri, S. ;*Biologicals* **2019**, *62*, 3

SOBRE OS AUTORES

PATRICIA PRANKE: Professora titular da disciplina de Hematologia Clínica e orientadora e professora no programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas - Fisiologia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), além de ser atual vice-reitora da UFRGS (2020-2024). Possui graduação em Farmácia e Análises Clínicas pela Universidade Federal de Santa Maria (1989), mestrado em Ciências Médicas pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP (1994), doutorado em Genética e Biologia Molecular pela UFRGS (2002) e doutorado sanduíche no laboratório de células-tronco do *New York Blood Center*, Nova York, Estados Unidos (2002). Pós-doutorado na Phillip Marburg University, Marburg, Alemanha (2008 e 2010) na área de nanotecnologia e engenharia de tecidos/medicina regenerativa. Fundadora e primeira presidente do Instituto de Pesquisa Com Célula-tronco. Tem experiência na área de células-tronco e nanotecnologia, atuando principalmente nos seguintes temas: células tronco adultas, sangue de cordão umbilical, células tronco embrionárias, nanotecnologia, engenharia de tecidos e medicina regenerativa.
http://lattes.cnpq.br/4063751977530416

FERNANDA STAPENHORST FRANÇA: Graduada em biomedicina pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (2014), mestre em Bioquímica (2016) e doutora em Fisiologia (2022) pela mesma universidade. Atualmente faz pós-doutorado na University of Kentucky, tendo como principais áreas de estudo lesão da medula espinal e nanoformulações.
http://lattes.cnpq.br/8874508180489620

BRUNA BORSTMANN JARDIM LEAL: Graduada em Biomedicina pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) (2019). Atualmente é mestranda do Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas: Fisiologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Instituto de Pesquisa com Células-Tronco, atuando principalmente nas áreas de medicina regenerativa e nanotecnologia relacionadas aos vasos sanguíneos. Também atua em Pesquisa Clínica na área de cardiologia no Hospital de Clínicas de Porto Alegre.
http://lattes.cnpq.br/5597295184445396

MARCELO GARRIDO DOS SANTOS: Graduado em biomedicina pela Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (UFCSPA) (2023). Atualmente é doutorando no Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas: Fisiologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) no Instituto de Pesquisa com Células-Tronco. Atua principalmente nas áreas de medicina regenerativa e nanotecnologia na lesão da medula espinal, trabalhando principalmente com bioimpressão 3D.CV Lattes: http://lattes.cnpq.br/7277425511037328

CAPÍTULO 8

FIBRAS ELETROFIADAS COMO CURATIVOS INTELIGENTES PARA O TRATAMENTO DE FERIDAS NA PELE

DOI: 10.22533/at.ed.5282313128

Danilo Martins dos Santos
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Kelcilene Teodoro da Silva
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Paulo Augusto Marques Chagas
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Víttor Paulo Vieira da Costa
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Luis Fernando Rocha Oliveira
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Daniel Souza Correa
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

8.1 INTRODUÇÃO

A pele é o maior órgão do corpo humano, tendo como função proteger os tecidos internos contra a ação de microrganismos, agentes térmicos e químicos, além de manter a homeostase.[1] A pele é composta por duas camadas distintas, denominadas epiderme e derme, as quais são sustentadas pela hipoderme (Fig. 8.1).[1,2] A epiderme é a camada mais externa da pele, sendo formada principalmente por queratinócitos. A derme está localizada logo abaixo da epiderme e é constituída pela matriz extracelular (MEC) e rede de fibras colágenas, além de células residentes tais como macrófagos, adipócitos e fibroblastos.[1] Na pele são observadas também vasos sanguíneos,

nervos sensoriais e estruturas acessórias tais como glândulas, pelos e músculo eretor dos pelos.[3] A hipoderme, por sua vez, é formada por tecido conjuntivo frouxo e não faz parte da pele, sendo responsável pela fixação da derme à musculatura subjacente ou ao osso.[1]

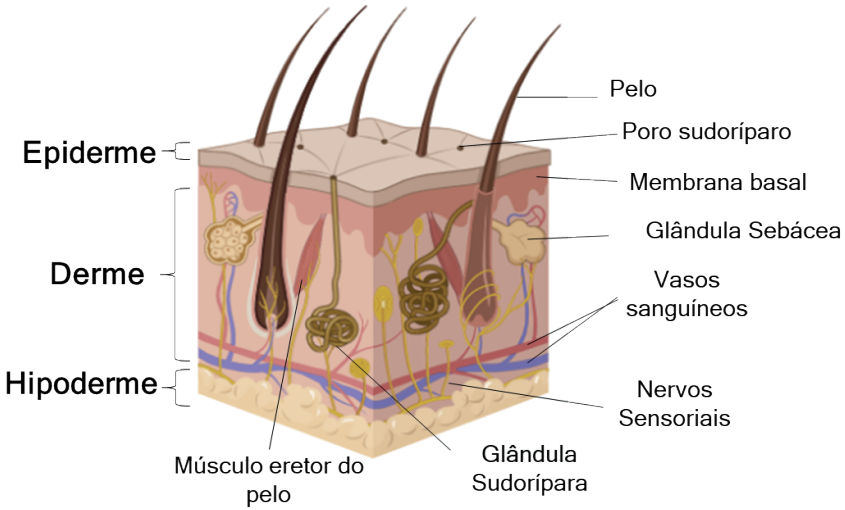


Figura 8.1. Representação esquemática simplificada da estrutura da pele humana mostrando a camada superior de barreira epidérmica e a camada dérmica, as quais são sustentadas pela hipoderme. São apresentados também outros componentes da pele tais como vasos sanguíneos, nervos sensoriais e estruturas acessórias incluindo glândulas, pelos e músculo eretor dos pelos. Adaptada da referência [4] sob os termos da licença Creative Commons 3.0 Unported (CC BY-NC-ND 3.0). Copyright 2008 Elsevier.

As feridas de pele correspondem à situação na qual há ruptura da estrutura anatômica desse órgão, impedindo a região afetada de desempenhar seu papel biológico, e podem ser classificadas em duas categorias principais: (i) feridas agudas, as quais podem ser causadas por procedimentos cirúrgicos, traumas, irradiações, escoriações e queimaduras superficiais, geralmente se recuperando rapidamente, seguindo os mecanismos naturais de recuperação de feridas, e (ii) feridas crônicas, que são ocasionadas por doenças específicas incluindo úlceras diabéticas, úlceras de pressão e úlceras venosas de perna, o que altera a fisiologia do organismo, impedindo a recuperação e facilitando infecções diversas.[5,6] Dependendo da dimensão da ferida, a pele apresenta capacidade de autorregeneração, mas em caso de lesão que provoque a perda de área extensa de pele, é necessário a aplicação de tratamentos que auxiliem no processo de regeneração (maiores detalhes no Capítulo 7) desse órgão.[7]

O tratamento de lesões de pele geralmente envolve a limpeza do leito da ferida, o desbridamento (ou remoção de tecido inviável) e, dependendo da extensão, aplicação de curativo para proteger a ferida de infecções e estimular o processo de cicatrização.[7–9] O curativo ideal deve ser atóxico, não alergênico, oferecer proteção física e contra infecções, aliviar a dor e permitir a troca gasosa e a permeação de nutrientes.[10] Adicionalmente, o

curativo deve ser capaz de manter o equilíbrio de umidade, temperatura e pH no leito da ferida.[11,12] Os materiais empregados em curativos também devem apresentar degradação controlada, propriedades mecânicas adequadas que permitam a manipulação, aplicação e remoção, bem como capacidade de estimular o processo de regeneração tecidual.[12] Embora muitos avanços tenham sido realizados nos últimos anos, diversos desafios necessitam ser superados para a produção de curativos com propriedades otimizadas.

Os curativos podem ser classificados, em função da atividade, como passivos, interativos, avançados e inteligentes,[10,13] e a escolha de qual tipo a ser usado deve considerar as características da lesão, *i.e.*, se a lesão é superficial ou profunda, se é seca ou se libera grande quantidade de exsudados, se está infectada ou não, de modo a proporcionar a regeneração do tecido lesado da maneira mais rápida e efetiva. Curativos passivos proporcionam proteção mecânica da ferida, porém não são capazes de manter o equilíbrio de umidade na região lesionada e não participam do processo de regeneração tecidual.[10] A gaze é atualmente o curativo passivo mais utilizado em função do baixo custo e acessibilidade.[13] Já os curativos interativos são capazes de manter o equilíbrio de umidade e temperatura no leito da ferida, além de permitirem a permeação de gases e atuarem como barreira à penetração de microrganismos, condições que propiciam a regeneração mais efetiva da região lesionada.[10,14] Por outro lado, os curativos avançados são capazes de controlar o ambiente do leito da ferida e liberar compostos ativos que previnem infecções e/ou estimulam o processo de regeneração tecidual.[13,14] Já os curativos inteligentes proporcionam não apenas a proteção da ferida, mas permitem o controle da liberação de compostos ativos por estímulos externos (*e.g.*, luz, campo magnético, ultrassom) e internos (*e.g.*, pH) e podem integrar diferentes tipos de (bio)sensores para monitoramento em tempo real e tratamento ativo da lesão.[10,15]

Na última década, a técnica de eletrofiação tem possibilitado o desenvolvimento de mantas de fibras dispostas de forma orientada ou randômica.[16] O interesse em tais estruturas para aplicação como curativos no tratamento de lesões de pele vem crescendo em função da versatilidade, em termos de composição e estruturas, além da elevada razão área superfície/volume e porosidade, o que possibilita a permeação de gases, o transporte de nutrientes e a manutenção do equilíbrio de umidade no leito da ferida.[14] Esses materiais também exibem arquitetura similar à MEC da pele e propriedades mecânicas que podem ser moduladas, de modo a encontrar os requisitos necessários para aplicação como curativo.[13] Adicionalmente, membranas bicamadas podem ser preparadas pela técnica de eletrofiação, de modo a apresentar estrutura formada por uma camada densa, a qual tem como função proteger a ferida dos danos físicos e da penetração de patógenos, e por uma camada porosa, a qual permite a absorção de exsudatos e manutenção do equilíbrio de umidade no leito da ferida bem como a permeação de gases e nutrientes para a efetiva regeneração da pele.[17,18] Além disso, as plataformas preparadas pela técnica de eletrofiação podem ser utilizadas como dispositivos de administração controlada e sustentada de compostos ativos

capazes de prevenir a infecção de pele e estimular o processo de regeneração tecidual.[16,19] Essas estruturas também podem integrar (bio)sensores que permitem o monitoramento do processo de cicatrização, auxiliando, portanto, no tratamento efetivo e personalizado do paciente.[10,15,20]

Neste capítulo serão discutidos os avanços recentes no desenvolvimento de curativos utilizando a técnica de eletrofiação, com ênfase à modalidade dos curativos inteligentes. Serão abordados sistemas que possibilitam a liberação controlada de compostos ativos por estímulos internos e externos. Também serão apresentados sistemas que possibilitam o monitoramento do processo de cicatrização e tratamento ativo da lesão. Por fim, serão discutidos os desafios e perspectivas futuras do uso da técnica de eletrofiação no desenvolvimento de curativos inteligentes.

8.2 CURATIVOS INTELIGENTES À BASE DE FIBRAS ELETROFIADAS PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE COMPOSTOS BIOATIVOS

O efeito terapêutico de um fármaco é desejado e alcançado a partir de um perfil de liberação específico. Alguns fatores como o local de aplicação, o tempo de exposição, bem como a taxa de liberação necessitam estar em sincronia para que haja efeito terapêutico de um composto ativo.[21] As nanofibras preparadas pela técnica de eletrofiação têm sido amplamente estudas no desenvolvimento de sistemas carreadores de compostos ativos em função da versatilidade em termos de estrutura e composição, possibilitando, portanto, a modulação da taxa de liberação do componente terapêutico. Adicionalmente, as nanofibras preparadas pela técnica de eletrofiação permitem a incorporação de múltiplos compostos ativos para atuarem como um sistema de liberação. O controle do processo de liberação pode ser realizado por meio de estímulos internos e/ou externos[22] conforme ilustrado na Figura 8.2, os quais serão discutidos nos próximos tópicos.

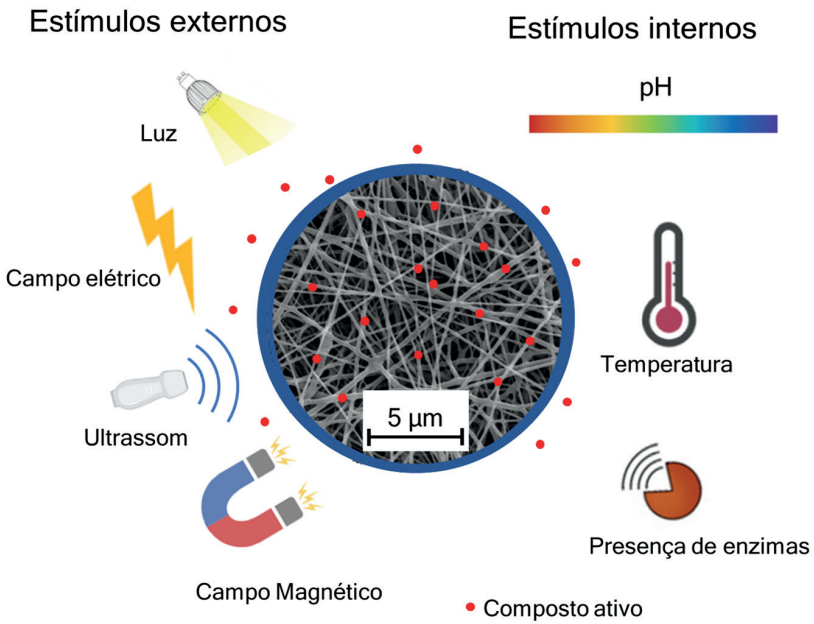


Figura 8.2. Representação esquemática dos principais tipos de estímulos internos e externos utilizados no controle da liberação de compostos ativos em sistemas inteligentes de liberação controlada à base de fibras eletrofiadas.

8.2.1 Sistemas de liberação controlados por estímulos internos

Sistemas inteligentes de liberação controlados por estímulos internos se baseiam em alterações no corpo humano tais como mudanças de temperatura, alterações no pH, e presença de enzimas. Essa estratégia torna-se interessante para que a liberação ocorra localmente, melhorando a entrega do composto ativo e em uma quantidade controlada, minimizando, portanto, efeitos colaterais.[23]

8.2.1.1 Liberação controlada pelo pH

O pH é um dos parâmetros mais frequentemente estudados para controlar a liberação de drogas a partir de plataformas formadas por nanofibras eletrofiadas.[24,25] Por exemplo, o método de eletrofiação foi utilizado no preparo de curativos formados por nanofibras à base de copolímero de ácido metacrílico-metil acrilato incorporadas com nitrofurazona, um agente fungicida e bactericida.[26] O perfil de liberação do composto ativo a partir das fibras foi controlado pela influência do pH do meio na dissolução do copolímero, sendo observado a liberação rápida em valores de pH maiores que 7, o qual é característico de feridas de pele contaminadas, indicando, portanto, o grande potencial de aplicação dessas estruturas em curativos de pele.

8.2.1.2 Liberação controlada pela temperatura

Sistemas nanocarreadores controlados por temperatura são regidos pela mudança nítida não linear nas propriedades de pelo menos um de seus componentes devido à variação de temperatura no local de aplicação.[24,25] Nanofibras eletrofiadas como sistemas de liberação controlados por temperatura têm sido propostos como curativos para o tratamento de lesões de pele.[27–31] Tais plataformas geralmente são produzidas a partir de polímeros termorresponsivos (*e.g.*, poli(N-vinilcaprolactama),[29] poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM)[28]) em que as cadeias poliméricas alteram suas conformações de acordo com a temperatura do meio, resultando, assim, na liberação de compostos ativos. Um sistema termorresponsivo de liberação de fármaco voltado para aplicação como curativo foi preparado pela eletrofiação de soluções à base dos polímeros poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) e poli(L-ácido láctico-co-ε-caprolactona) (PLCL) contendo o antibiótico ciprofloxacina.[32] A liberação do composto ativo foi controlada pela temperatura, sendo observado que na temperatura de 32 °C, o processo de liberação se deu de forma lenta e sustentada por um período superior a 200 h. Essa condição de liberação proporcionou o aumento na eficácia do processo de cicatrização conforme demonstrado por ensaios *in vivo* em ratos.

8.2.1.3 Liberação controlada pela presença de enzimas

As enzimas apresentam grande potencial para o preparo de curativos multifuncionais complexos devido à possibilidade de controlar a liberação e promover o processo de cicatrização de feridas.[33] A partir desta perspectiva, foi proposto um curativo teranóstico composto por nanofibras eletrofiadas de poliuretano (PU) contendo uma pró-droga à base de ciprofloxacina (Pro-Cip) e uma sonda cromogênica (H-Cy) capaz de monitorar e inibir a infecção da ferida simultaneamente.[34] Estudos *in vitro* demonstraram que o curativo apresentou inativação eficiente (100 ± 4% de redução) contra a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* dentro de 4 horas de contato, proporcionando uma detecção visual da infecção da ferida através de uma simples mudança de cor de amarelo para verde e para vermelho. Esses resultados foram atribuídos à ativação de H-Cy e Pro-Cip via hidrólise de suas ligações éster catalisadas pela lipase, uma enzima extracelular secretada por bactérias. Além disso, o curativo foi altamente seletivo, pois só mudou de cor e liberou a droga ativa (ciprofloxacina) apenas na presença de certas bactérias patogênicas secretoras da enzima lipase como a *P. aeruginosa*. Nenhuma mudança de cor e citotoxicidade foram observadas quando o curativo foi incubado na ausência de bactérias e na presença de fibroblasto dérmicos humanos. O sistema proposto é promissor, visto que pode minimizar o surgimento de resistência bacteriana associada ao uso excessivo de antibióticos e evitar citotoxicidade desnecessária para as células da pele.

8.2.2 Sistemas de liberação controlados por estímulos externos

Por estímulos externos entendem-se os estímulos que não são provenientes do organismo em que o sistema de liberação é aplicado, ocorrendo de maneira independente em relação aos processos biológicos. Estes sistemas de liberação são vantajosos especialmente para o tratamento de feridas infectadas, pois permitem a liberação sob demanda de compostos ativos capazes de inibir o desenvolvimento de microrganismos na região lesionada. Como exemplos de estímulos externos, pode-se citar a exposição à luz (*e.g.*, UV, IR próximo),[35–38] a campos eletromagnéticos,[35–39] irradiação de ultrassom,[25,35,36,38] ou mesmo a um estresse mecânico[36,37] (como estiramento ou compressão do material). Tais mecanismos serão discutidos nas seções a seguir.

8.2.2.1 Sistemas controlados por luz

Sistemas de liberação inteligentes controlados por irradiação de luz oferecem muitas vantagens em relação àqueles que dependem de estímulos internos, devido à facilidade de manuseio e ao controle preciso do horário e local do tratamento. Muitos sistemas de entrega inteligente responsivos à luz liberam seu conteúdo de droga após excitação por luz ultravioleta ou visível. Estes comprimentos de onda, no entanto, não apresentam boa penetração em tecidos biológicos, enquanto comprimentos de onda do infravermelho próximo (NIR, 650-900nm) são inócuos e conseguem facilmente penetrar os tecidos vivos.[35] A luz IV, portanto, também é estudada para liberação de drogas.[35]

Nanofibras compósitas de poli(álcool vinílico) (PVA), nanopartículas de conversão ascendente dopada com lantanídeo (UCNPs) e conjugados de levofloxacina cliváveis por irradiação na região do UV foram propostas como sistema de liberação controlada para o tratamento de infecções em feridas.[40] Nesse caso, após a irradiação com luz NIR, os UCNPs excitados emitem radiação UV em torno de 365 nm, que por sua vez induz a clivagem da ligação o-nitrobenzil (ONB) dos conjugados de levofloxacina na fibra de PVA, levando à liberação controlada do fármaco. Observou-se que a liberação foi desencadeada apenas sob irradiação NIR e UV, sem efeito no escuro. Além disso, as plataformas apresentaram efeito antibacteriano contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Em estudo similar, nanofibras de PVA incorporadas com nanopartículas de ouro foram propostas como curativos com atividade bactericida devido à produção de calor quando irradiados com laser de comprimento de onda de 808 nm.[41]

Em outro estudo, nanofibras eletrofiadas de policaprolactona (PCL) decoradas com nanogéis impregnados com nanopartículas de prata (AgNPs) foram utilizadas como sistema de liberação de AgNPs controlado por irradiação de luz em 405 nm.[42] Nesse sistema, a incidência de luz excita a banda plasmônica das AgNPs, resultando na degradação da estrutura do nanogel e, por consequência, na liberação das AgNPs. Esse comportamento resultou em atividade antimicrobiana expressiva em relação às bactérias *Staphylococcus*

aureus e *Escherichia coli*, o que torna a plataforma proposta promissora como curativo inteligente ativado pela luz.

8.2.2.2 Sistemas de liberação controlados por campo elétrico

Campos elétricos fracos externos (cerca de 1,5 V/cm)[39] podem ser empregados para permitir a liberação de droga sob demanda por meio de uma variedade de mecanismos. Mais comumente, o campo elétrico aplicado é usado para promover uma reação química (processo redox) reversível que pode alterar temporariamente a composição química de um veículo de entrega promovendo a liberação da droga.[43] No caso de polímeros condutores, a aplicação do campo elétrico pode resultar em alterações nas conformações das cadeias poliméricas, alterando a taxa de liberação da droga.[25] Em nanocompósitos condutores, a presença de campo elétrico pode promover movimentação de cargas elétricas ou grupos polarizáveis, fazendo com que o material altere sua estrutura para se alinhar com o campo, ou para afastar grupos de carga similar.[44] Por exemplo, nanofibras compósitas eletro-responsivas carreadora de fármacos foram preparadas pela eletrofiação de PVA, poli(ácido acrílico) (PAA) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs).[44] Nesse estudo, o aumento da voltagem resultou em aumento da ionização dos grupos ácido carboxílico no PAA, o que induziu a repulsão eletrostática e intumescimento das fibras, levando, assim, a uma liberação mais rápida da droga.

8.2.2.3 Sistemas de liberação controlados por campo magnético

A aplicação de campos magnéticos estáticos e alternados para estimular a liberação de compostos ativos tem demonstrado grande potencial para promover maior controle do processo de liberação.[43] Por exemplo, fibras magnéticas ocas à base de policaprolactona e nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4 NPs) incorporadas com o antifúngico cetoconazol foram preparadas por eletrofiação coaxial.[45] No estudo de liberação do fármaco, um campo magnético auxiliar externo (CMAE) foi gerado em torno de um frasco contendo as fibras magnéticas submersas em tampão fosfato (PBS, pH = 7,4). Outro conjunto de experimentos controle foi conduzido sem aplicação do CMAE. A aplicação do CMAE em torno das fibras magnéticas ocas induziu maior liberação do fármaco quando comparada às amostras não expostas ao campo. Esse comportamento foi atribuído ao movimento intensificado das nanopartículas de Fe_3O_4, o qual leva à geração de calor e, portanto, à degradação da matriz polimérica e maior velocidade de liberação do composto ativo. O sistema proposto se mostrou promissor no tratamento de infecções fúngicas, o que pode ser útil no cuidado de feridas crônicas, por exemplo.

8.2.2.4 Sistemas de liberação controlados por ultrassom

Ondas ultrassônicas podem desencadear remotamente a liberação de drogas por meio de efeitos térmicos ou mecânicos gerados por fenômenos de cavitação ou forças de convecção acústica.[43,46,47] Nanofibras à base de alginato de sódio/poli(óxido de etileno) incorporadas com o antibiótico ciprofloxacina foram propostas como sistema de liberação controlado por incidência de ultrassom.[46] Estímulo de ultrassom com intensidade de 15 W cm^{-2}, amplitude de 50% e duração de 10 min foi aplicado repetidamente ao sistema, o que induziu a liberação do fármaco a partir das nanofibras devido à perturbação das ligações cruzadas iônicas da rede de alginato. Tal sistema possibilitou a maior liberação do fármaco e maior atividade antimicrobiana quando comparado aos materiais não expostos à irradiação de ultrassom.

8.2.2.5 Sistemas de liberação piezoelétricos

Alguns materiais são piezoelétricos, ou seja, apresentam alteração conformacional quando submetidos a um campo elétrico[48] ou, no sentido inverso, produzem corrente elétrica quando submetidos a uma ação mecânica (como compressão).[49] Materiais piezoelétricos podem ter sua porosidade regulada mediante a aplicação de um campo elétrico, regulando assim a liberação de moléculas bioativas presentes no interior de sua estrutura. Para atender à necessidade de um sistema de entrega de drogas sob demanda para controle preciso sobre o tempo de liberação e a quantidade de drogas, nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno-trifluroetileno) (PVDF-TrFE) foram utilizadas como plataforma de liberação controlada por efeito piezoelétrico direto.[50] O potencial zeta negativo intrínseco das nanofibras foi utilizado para carregar eletrostaticamente moléculas de drogas catiônicas, onde as alterações do potencial de superfície por atuação mecânica exógena desencadearam a liberação dos compostos ativos. A cinética de liberação de fármacos das nanofibras de P(VDF-TrFE) foi modulada pelo diâmetro da fibra e, portanto, das propriedades piezoelétricas. Adicionalmente, a quantidade de fármaco liberado pode ser ajustada pela pressão aplicada ou dose de ondas de choque corporais fisiologicamente seguras como um estímulo mecânico em modelos *in vitro* e *ex vivo*, indicando, portanto, que as plataformas produzidas possuem potencial para serem utilizadas no tratamento de feridas.

8.2.3 Sistemas de liberação controlados por estímulos internos e externos

É possível refinar ainda mais a liberação de moléculas de interesse utilizando-se materiais que respondam a dois ou mais estímulos simultaneamente. Uma combinação particularmente bem-sucedida é o uso simultâneo de regulação por pH e temperatura.[25,38] O desenvolvimento de tais sistemas controlados por mais de um estímulo possibilitam um

maior controle no processo de liberação de compostos ativos, o que reduz a incidência de efeitos colaterais e aumenta a eficácia do tratamento.[25,35] Neste sentido, nanofibras de poli(N-vinilcaprolactama)–etilcelulose (termorresponsivas) e Eudragit L100 (sensíveis a pH) possibilitaram liberação mais rápida do anti-inflamatório cetoprofeno através da modulação simultânea de temperatura e acidez, as quais podem ser ajustadas de acordo com a proporção dos componentes da matriz de modo a liberar mais composto ativo em situações de maior temperatura e maior pH, tal como em feridas infectadas.[30]

8.3 CURATIVOS INTELIGENTES À BASE DE FIBRAS ELETROFIADAS PARA O MONITORAMENTO DE FERIDAS

As etapas de cicatrização de feridas envolvem complexos processos bioquímicos cujos parâmetros e compostos a eles relacionados podem fornecer indícios do processo de cura, dentre os quais pode-se citar: profundidade e tamanho da região afetada, pH, umidade, espécies reativas de oxigênio (ERO), presença de microrganismos, propriedades mecânicas e elétricas, alterações nos níveis de enzimas, além da presença de componentes biomarcadores, como ácido úrico, enzimas, ácidos nucléicos, metaloproteases, mediadores inflamatórios como histamina e serotonina, macro e micronutrientes, hormônios, entre outros.[51,52]

O diagnóstico por meio de alguns destes parâmetros pode ser realizado visualmente pelo profissional da área de saúde, o que possibilita diagnósticos rápidos, como no caso da avaliação das dimensões da região afetada. A avaliação de outros parâmetros, entretanto, como a avaliação da coloração de um exsudato, por exemplo, é sujeita à subjetividade ou então, no caso de obtenção de dados quantitativos e objetivos, demanda coleta de amostra e análise em laboratórios especializados, em processos com elevados custos e tempo de análise.[52] Neste sentido, a integração de sistemas de monitoramento de fácil interpretação que forneçam informações acerca do processo de cicatrização no leito da ferida é altamente desejável. As principais vantagens que são acrescidas a um curativo consistem na diminuição do número de trocas e perturbações da região afetada e obtenção de informações em tempo real, o que permite controle do processo de cura, até mesmo sob monitoramento remoto, e intervenções rápidas e personalizadas em caso de disfunções, as quais, em casos graves, podem levar à prevalência de lesões crônicas, prolongamento do tempo de hospitalização, cirurgias e amputações.[52–55]

Alguns cuidados devem ser considerados ao produzir o sistema a ser integrado ao curativo inteligente, tais como ser não-invasivo, atóxico, biocompatível, flexível, ser resistente às técnicas de esterilização e à umidade, possibilitar trocas gasosas, ser descartável e, preferencialmente, envolver o menor custo possível associado.[52,56] Respeitando estas premissas, curativos inteligentes podem ser fabricados ao integrar dispositivos como sensores ópticos de fácil interpretação, microeletrônicos, microprocessadores e sistemas de

comunicação sem fio. Sistemas que respondem analiticamente à presença e concentração de um componente químico ou biológico, ou ainda a um fenômeno físico, são chamados de sensores (maiores detalhes no Capítulo 12).[57,58] O princípio envolvido na transformação da informação dada pelos parâmetros da ferida a serem analisados em um sinal mensurável e interpretável é chamado método de transdução.[58] Alguns dos métodos de transdução comumente empregados no monitoramento de feridas são o óptico,[59,60] elétrico,[61,62] eletroquímico[63,64] e piezoelétrico[65,66]. A seguir serão apresentados alguns exemplos em que sistemas sensores foram associados a curativos baseados em nanofibras eletrofiadas.

Curativos inteligentes baseados em sistemas colorimétricos ou fluorimétricos são de grande interesse[59,60,67], já que fornecem diagnóstico de fácil interpretação, são robustos e podem ser usados sem a integração de componentes eletrônicos.[15,68] Outro fator que contribui com o interesse neste tipo de sensor advém do fato de que muitos compostos naturais respondem aos parâmetros a serem monitorados. Assim, a encapsulação de compostos naturais às nanofibras eletrofiadas, como o extrato de repolho roxo,[60] cenoura preta[59] e cúrcuma,[69] possibilitam o sensoriamento colorimétrico e contribuem positivamente com o processo de cicatrização, atuando como dispositivos teranósticos, ou seja, desempenhando funções terapêuticas e funções diagnósticas.[70]

Um parâmetro facilmente monitorado por meio da mudança de coloração é o pH da ferida/pele. Estes levam em consideração o fato de que o pH da pele saudável é ligeiramente ácido, variando entre 4,0 e 6,0, e de que o pH de feridas crônicas varia entre 7,1 e 8,9.[56] Ainda, os bioprodutos decorrentes de infecções conduzem à alcalinização da região afetada, que exibem valores de pH superiores a 7,4.[55,69] Sendo assim, à medida que o processo de cicatrização ocorre, o pH transita do ligeiramente alcalino para neutro e então se torna ácido novamente, indicando recuperação do tecido epitelial. Dessa forma, uma bandagem curativa que apresente respostas ópticas detectáveis a olho nu pode ser facilmente fabricada pela encapsulação de compostos halocrômicos nas nanofibras eletrofiadas, como verde de bromocresol,[71] azul de bromotimol,[72] vermelho de metila,[73] rosa bengala,[73] curcumina,[69] antocianinas,[59,60] entre outros.

Além da mudança colorimétrica, recentes trabalhos inovam ao explorar o monitoramento de fácil interpretação por meio da variação da fluorescência, ao fabricar curativos inteligentes contendo materiais como corantes fluorescentes,[73] *quantum dots* de grafeno,[54,74] e nanofolhas de hidróxido de magnésio.[55] Não apenas o pH pode ser monitorado por meio da fluorescência, mas espécies reativas de oxigênio, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), composto que pode afetar negativamente o processo de cicatrização também podem servir como biomarcadores. Por exemplo, o monitoramento deste composto no microambiente da ferida, por interpretação visual, foi realizado empregando-se um curativo inteligente constituído de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) e compostos organometálicos de európio (Eu CPs).[67] Foi possível verificar visualmente a diminuição da intensidade de fluorescência do curativo em decorrência do aumento da concentração

de H_2O_2, dentro da faixa de 20 a 200 μM. Ao investigar-se o tempo de reação, fixando-se a concentração de 200 μM, verificou-se que mudanças visuais podem ser detectadas após 5 minutos de contato do curativo com a espécie analisada. A performance do sensor em feridas reais foi analisada utilizando-se um modelo inflamatório simulado por meio de infecção bacteriana. Os resultados revelaram a gradual diminuição da intensidade de fluorescência dentro de 5 horas, enquanto pouca alteração foi visível no teste controle, mesmo em um período mais longo de 24 horas.

Os avanços na fabricação de materiais multifuncionais flexíveis abriu portas para a integração de dispositivos eletrônicos à curativos e dispositivos vestíveis, resultando nas interações homem-máquina.[53] Um curativo inteligente teranóstico capaz de fornecer informações em tempo real acerca da temperatura de feridas foi fabricado a partir de nanofibras de poli(N-isopropil acrilamida-co-N-metilol acrilamida) (C-PNHM) e cloridrato de moxifloxacino (MOX).[20] A impressão de um circuito elétrico condutor sobre o curativo eletrofiado resultou no biomonitoramento de temperatura do tecido lesionado, exibindo uma relação linear entre resistência elétrica e a temperatura, fornecendo assim informações valiosas sobre infecção ou inflamação. Além disso, o sensor de temperatura pode ser acoplado a um transmissor sem fio para acompanhar o monitoramento usando um smartphone e, no caso de infecção no local da ferida, ocorre a interpretação do padrão correspondente à temperatura elevada, fazendo com que o dispositivo estimule a liberação do antibiótico contido nas nanofibras.

8.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

No presente capítulo, foi demonstrado que a técnica de eletrofiação tem possibilitado grande avanço na fabricação de materiais com potencial para serem utilizados como curativos no tratamento de lesões de pele. A eletrofiação tem contribuído especialmente para o desenvolvimento de curativos inteligentes, os quais são estruturados de modo a permitir o tratamento da lesão através da liberação controlada de compostos ativos bem como o monitoramento em tempo real do processo de cicatrização, possibilitando, portanto, o tratamento personalizado ao paciente. Embora promissores, estudos adicionais *in vitro* e *in vivo* necessitam ser realizados para a validação de tais plataformas, o que possibilitará o avanço na aplicação clínica. Adicionalmente, a produção de mantas em larga escala pela técnica de eletrofiação ainda possui desafios. Avanços têm possibilitado o desenvolvimento de equipamentos que possibilitam a escalabilidade da técnica, conforme discutido em mais detalhes no Capítulo 19, porém ainda com complexidade e custo elevado. Recentemente, dispositivos portáteis de eletrofiação têm sido propostos, o que é de grande importância para aplicações práticas, uma vez que permitem a deposição das mantas de nanofibras diretamente no local da ferida. Outro desafio importante para o uso de curativos preparados por eletrofiação está na dificuldade de fabricação de materiais nanoestruturados exibindo

estrutura tridimensional com controle espacial e de composição precisos. A evolução da tecnologia de eletrofiação para preparar estruturas com essas características em maior escala, simplicidade e baixo custo permitirá a translação mais rápida de tecnologias de curativos inteligentes para aplicações clínicas.

REFERÊNCIAS

1. Lai-Cheong, J. E.; McGrath, J. A. ;*Medicine (Baltimore).* **2021**, *49*, 337.

2. Cui, M.; Wiraja, C.; Chew, S. W. T.; Xu, C. ;*Mol. Pharm.* **2020**, *18*, 491.

3. Bhar, B.; Chouhan, D.; Pai, N.; Mandal, B. B. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, *4*, 7738.

4. MacNeil, S. ;*Mater. Today* **2008**, *11*, 26.

5. Milne, K. E.; Penn-Barwell, J. G. ;*Surg.* **2020**, *38*, 143.

6. Smet, S.; Probst, S.; Holloway, S.; Fourie, A.; Beele, H.; Beeckman, D. ;*Int. J. Nurs. Stud.* **2021**, *121*, 103998.

7. Chouhan, D.; Dey, N.; Bhardwaj, N.; Mandal, B. B. ;*Biomaterials* **2019**, *216*, 119267.

8. Kim, H. S.; Sun, X.; Lee, J. H.; Kim, H. W.; Fu, X.; Leong, K. W. ;*Adv. Drug Deliv. Rev.* **2019**, *146*, 209.

9. Thomas, D. C.; Tsu, C. L.; Nain, R. A.; Arsat, N.; Fun, S. S.; Sahid Nik Lah, N. A. ;*Ann. Med. Surg.* **2021**, 102876.

10. Dong, R.; Guo, B. ;*Nano Today* **2021**, *41*, 101290.

11. Wiegand, C.; Hipler, U.-C. ;*Macromol. Symp.* **2010**, *294*, 1.

12. Mele, E. ;*J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 4801.

13. Gruppuso, M.; Turco, G.; Marsich, E.; Porrelli, D. ;*Appl. Mater. Today* **2021**, *24*, 101148.

14. Memic, A.; Abudula, T.; Mohammed, H. S.; Joshi Navare, K.; Colombani, T.; Bencherif, S. A. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 952.

15. Derakhshandeh, H.; Kashaf, S. S.; Aghabaglou, F.; Ghanavati, I. O.; Tamayol, A. ;*Trends Biotechnol.* **2018**, *36*, 1259.

16. dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 45673.

17. Morgado, P. I.; Aguiar-Ricardo, A.; Correia, I. J. ;*J. Memb. Sci.* **2015**, *490*, 139.

18. Chagas, P. A. M.; Schneider, R.; dos Santos, D. M.; Otuka, A. J. G.; Mendonça, C. R.; Correa, D. S. ;*React. Funct. Polym.* **2021**, *163*, 104889.

19. Luraghi, A.; Peri, F.; Moroni, L. ;*J. Control. Release* **2021**, *334*, 463.

20. Gong, M.; Wan, P.; Ma, D.; Zhong, M.; Liao, M.; Ye, J.; Shi, R.; Zhang, L. ;*Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1902127.

21. Sebe, I.; Szabó, P.; Kállai-Szabó, B.; Zelkó, R. ;*Int. J. Pharm.* **2015**, *494*, 516.

22. Kajdič, S.; Planinšek, O.; Gašperlin, M.; Kocbek, P. ;*J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2019**, *51*, 672.

23. Pour Khalili, N.; Moradi, R.; Kavehpour, P.; Islamzada, F. ;*Eur. Polym. J.* **2020**, *127*, 109585.

24. Sousa, M. G. C.; Rezende, T. M. B.; Franco, O. L. ;*Drug Discov. Today* **2021**, *26*, 2064.

25. Kamsani, N. H.; Haris, M. S.; Pandey, M.; Taher, M.; Rullah, K. ;*Arab. J. Chem.* **2021**, *14*, 103199.

26. Rivero, G.; Meuter, M.; Pepe, A.; Guevara, M. G.; Boccaccini, A. R.; Abraham, G. A. ;*Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *587*, 124313.

27. Lv, Y.; Pan, Q.; Bligh, S. W. A.; Li, H.; Wu, H.; Sang, Q.; Zhu, L.-M. ;*J. Pharm. Sci.* **2017**, *106*, 1258.

28. Hu, J.; Li, H. Y.; Williams, G. R.; Yang, H. H.; Tao, L.; Zhu, L. M. ;*J. Pharm. Sci.* **2016**, *105*, 1104.

29. Sta, M.; Aguiar, G.; Forni, A. A. J.; Medeiros, S. F.; Santos, A. M.; Demarquette, N. R. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 48472.

30. Li, H.; Liu, K.; Williams, G. R.; Wu, J.; Wu, J.; Wang, H.; Niu, S.; Zhu, L.-M. ;*Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2018**, *171*, 142.

31. Elashnikov, R.; Slepička, P.; Rimpelova, S.; Ulbrich, P.; Švorčík, V.; Lyutakov, O. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *72*, 293.

32. Li, H.; Williams, G. R.; Wu, J.; Wang, H.; Sun, X.; Zhu, L. M. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *79*, 245.

33. Guebitz, G. M.; Nyanhongo, G. S. ;*Trends Biotechnol.* **2018**, *36*, 1040.

34. Singh, H.; Li, W.; Kazemian, M. R.; Yang, R.; Yang, C.; Logsetty, S.; Liu, S. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 2028.

35. Alvarez-Lorenzo, C.; Concheiro, A. ;*Mini-Reviews Med. Chem.* **2008**, *8*, 1065.

36. Ribeiro, A. M.; Flores-Sahagun, T. H. S. ;*Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2020**, *69*, 979.

37. Nasseri, R.; Deutschman, C. P.; Han, L.; Pope, M. A.; Tam, K. C. ;*Mater. Today Adv.* **2020**, *5*.

38. Chen, Y.; Chen, N.; Feng, X. ;*Int. J. Pharm.* **2021**, *592*.

39. Ge, J.; Neofytou, E.; Cahill, T. J.; Beygui, R. E.; Zare, R. N. ;*ACS Nano* **2012**, *6*, 227.

40. Huang, H. Y.; Skripka, A.; Zaroubi, L.; Findlay, B. L.; Vetrone, F.; Skinner, C.; Oh, J. K.; Cuccia, L. A. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 7219.

41. Alvarez-Lorenzo, C.; Mayo-Olveira, F.; Barbosa, S.; Taboada, P.; Concheiro, A. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 1.

42. Ballesteros, C. A. S.; Correa, D. S.; Zucolotto, V. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *107*, 110334.

43. Said, S. S.; Campbell, S.; Hoare, T. ;*Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4971.

44. Yun, J.; Im, J. S.; Lee, Y. S.; Kim, H. Il ;*Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1893.

45. Wang, B.; Zheng, H.; Chang, M. W.; Ahmad, Z.; Li, J. S. ;*Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2016**, *145*, 757.

46. Khorshidi, S.; Karkhaneh, A. ;*J. Biosci. 2018 435* **2018**, *43*, 959.

47. Birajdar, M. S.; Lee, J. ;*Chem. Eng. J.* **2016**, *288*, 1.

48. Wang, Q.-M.; Cross, L. E. ;*Ferroelectrics* **1998**, *215*, 187.

49. Kenry; Lim, C. T. ;*Prog. Polym. Sci.* **2017**, *70*, 1.

50. Jariwala, T.; Ico, G.; Tai, Y.; Park, H.; Myung, N. V.; Nam, J. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, *4*, 3706.

51. Dargaville, T. R.; Farrugia, B. L.; Broadbent, J. A.; Pace, S.; Upton, Z.; Voelcker, N. H. ;*Biosens. Bioelectron.* **2013**, *41*, 30.

52. O'Callaghan, S.; Galvin, P.; O'Mahony, C.; Moore, Z.; Derwin, R. ;*J. Wound Care* **2020**, *29*, 394.

53. Roychoudhury, S.; Soc, J. E.; Roychoudhury, S.; Umasankar, Y.; Jaller, J.; Herskovitz, I.; Mervis, J.; Darwin, E.; Hirt, P. A.; Borda, L. J.; Lev-tov, H. A.; Kirsner, R.; Bhansali, S. ;*J. Electrochem. Soc. OPEN* **2018**, *165*, B3168.

54. Yang, P.; Zhu, Z.; Zhang, T.; Zhang, W.; Chen, W.; Cao, Y.; Chen, M. ;*Small* **2019**, *15*, 1902823.

55. Truskewycz, A.; Truong, V. K.; Ball, A. S.; Houshyar, S.; Nassar, N.; Yin, H.; Murdoch, B. J.; Cole, I. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 27904.

56. Brown, M. S.; Ashley, B.; Koh, A. ;*Front. Bioeng. Biotechnol.* **2018**, *6*, 1.

57. Wang, Y.; Qu, K.; Tang, L.; Li, Z.; Moore, E.; Zeng, X.; Liu, Y.; Li, J. ;*TrAC - Trends Anal. Chem.* **2014**, *58*, 54.

58. Naresh, V.; Lee, N. ;*Sensors* **2021**, *21*, 1109.

59. Pakolpakçıl, A.; Osman, B.; Özer, E. T.; Şahan, Y.; Becerir, B.; Göktalay, G.; Karaca, E. ;*Mater. Res. Express* **2020**, *6*, 1250c3.

60. Pakolpakçıl, A.; Osman, B.; Göktalay, G.; Özer, E. T.; Şahan, Y.; Becerir, B.; Karaca, E. ;*J. Polym. Res.* **2021**, *28*, 50.

61. McColl, D.; Cartlidge, B.; Connolly, P. ;*Int. J. Surg.* **2007**, *5*, 316.

62. Swisher, S. L.; Lin, M. C.; Liao, A.; Leeflang, E. J.; Khan, Y.; Pavinatto, F. J.; Mann, K.; Naujokas, A.; Young, D.; Roy, S.; Harrison, M. R.; Arias, A. C.; Subramanian, V.; Maharbiz, M. M. ;*Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6575.

63. Scott, C.; Cameron, S.; Cundell, J.; Mathur, A.; Davis, J. ;*Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, *23*, 31.

64. Roy, S.; Nagabooshanam, S.; Wadhwa, S.; Kumar, R.; Mathur, A.; Dubey, A. K. In *2020 7th International Conference on Signal Processing and Integrated Networks (SPIN)*; IEEE, 2020; pp. 1157–1161.

65. Thi Ngoc Nga, D.; Mattana, G.; Thu, V. T.; Roussel, R.; Piro, B. ;*Sensors Actuators A Phys.* **2022**, *338*, 113490.

66. Hosseini, E. S.; Manjakkal, L.; Dahiya, R. In *2018 IEEE SENSORS*; IEEE, 2018; pp. 1–4.

67. Wu, K.; Wu, X.; Chen, M.; Wu, H.; Jiao, Y.; Zhou, C. ;*Chem. Eng. J.* **2020**, *387*, 124127.

68. Yapor, J. P.; Alharby, A.; Gentry-Weeks, C.; Reynolds, M. M.; Alam, A. K. M. M.; Li, Y. V. ;*ACS Omega* **2017**, *2*, 7334.

69. Pan, N.; Qin, J.; Feng, P.; Li, Z.; Song, B. ;*J. Mater. Chem. B* **2019**, *7*, 2626.

70. Singh, H.; Li, W.; Kazemian, M. R.; Yang, R.; Yang, C.; Logsetty, S.; Liu, S. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 2028.

71. Kurečič, M.; Maver, T.; Virant, N.; Ojstršek, A.; Gradišnik, L.; Hribernik, S.; Kolar, M.; Maver, U.; Kleinschek, K. S. ;*Cellulose* **2018**, *25*, 7277.

72. Sun, Y.; Zhao, C.; Niu, J.; Ren, J.; Qu, X. ;*ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 207.

73. Schoolaert, E.; Steyaert, I.; Vancoillie, G.; Geltmeyer, J.; Lava, K.; Hoogenboom, R.; De Clerck, K. ;*J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 4507.

74. Cui, Y.; Duan, W.; Jin, Y.; Wo, F.; Xi, F.; Wu, J. ;*Acta Biomater.* **2021**, *131*, 544.

SOBRE OS AUTORES

DANILO MARTINS DOS SANTOS: Doutor em Físico-Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC, USP), mestre em Físico-Química e bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás (UEG). Tem experiência na síntese e caracterização de derivados de quitosana e celulose bem como no desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de biopolímeros para aplicações biomédicas e agro-ambientais. Atualmente é pós-doutorando no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – Embrapa Instrumentação e desenvolve projeto com foco na obtenção por eletrofiação e manufatura aditiva de plataformas para liberação controlada de fármacos.
http://lattes.cnpq.br/3932323253589858

KELCILENE TEODORO DA SILVA: Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar (2007), mestrado em Físico-Química pelo programa de pós-graduação em química na UFSCar (2014) e doutorado em Química pelo mesmo programa (2019). Realizou estágio de pesquisa no exterior na Melbourne University (Austrália) (2017). Possui experiência em síntese, caracterização e aplicação de nanoestruturas como nanocristais de celulose e nanopartículas de ouro e prata, além de experiência com nanocompósitos poliméricos para aplicação como reforço mecânico, material biodegradável, sensores e liberação controlada (produção, processamento e caracterização).
http://lattes.cnpq.br/3203774759570089

PAULO AUGUSTO MARQUES CHAGAS: Recebeu o título de Doutor em Biotecnologia pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos (Brasil) em 2021. Graduou-se em Engenharia de Biotecnologia pela Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Humanas e Letras, Assis (Brasil) em 2016. Em seguida, juntou-se ao grupo do Prof. Dr. Daniel Correa no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação, São Carlos (Brasil). Seus interesses científicos são materiais inteligentes, nanomateriais, liberação controlada de fármacos, design e preparação de nanofibras para aplicação como curativos.
http://lattes.cnpq.br/3971464432312689

VÍTTOR PAULO VIEIRA DA COSTA: Graduado em engenharia biotecnológica (2017) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), campus Assis. Atualmente é doutorando pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e desenvolve seu projeto de doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para a Agricultura (LNNA) – Embrapa Instrumentação. Seus interesses de pesquisa incluem o desenvolvimento de biomateriais baseados em polímeros naturais.
http://lattes.cnpq.br/6333874255309433

LUIS FERNANDO ROCHA OLIVEIRA: Mestrando em biotecnologia pelo programa de pós-graduação em biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos. Bacharel em Biotecnologia pela Universidade Federal de Uberlândia, Campus de Patos de Minas e técnico em química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia. Possuo conhecimento em cultura de células animais microbiológicas de fungos e bactérias.
http://lattes.cnpq.br/4796020932607939

DANIEL SOUZA CORRÊA: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/0461451015026948

CAPÍTULO 9

FIBRAS ELETROFIADAS PARA FILTRAÇÃO DE AR

DOI: 10.22533/at.ed.5282313129

Daniela Patrícia Freire Bonfim
Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Vádila Giovana Guerra Béttega
Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Mônica Lopes Aguiar
Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

9.1 FILTRAÇÃO DE AR E POLUIÇÃO AMBIENTAL

A poluição ambiental é um problema mundial que gera inúmeras consequências na vida diária da população, sendo as atividades antrópicas a principal ameaça ao meio ambiente sustentável, pois levam ao acúmulo de poluentes perigosos no solo, na água e no ar, afetando, significativamente, todos os ecossistemas. Neste contexto, a população cada vez mais consciente sobre os malefícios que a poluição, principalmente a atmosférica, acarreta, está cobrando dos seus governantes medidas urgentes para a sua redução.[1,2]

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), nove em cada dez pessoas respiram ar contendo altíssima concentração de poluentes, o que mostra que os níveis de poluição do ar permanecem perigosamente altos em muitas partes do mundo. Estimativas revelam um alarmante número de mortes de, aproximadamente, 7 milhões de pessoas todos os anos, causadas pela poluição do ar, sendo 3,8 milhões devido à exposição em ambientes fechados.[3] Uma solução para a proteção contra poluentes presentes no ar em ambientes internos é utilizar um filtro de ar e, se não for possível, equipamentos de proteção individual (EPI´s), como máscaras faciais e respiradores.[4]

A preocupação com os riscos à saúde associados à poluição do ar decorre da expansão da atividade industrial

sequente à Revolução Industrial do século XVIII e episódios de excessivos índices de poluição. Em decorrência destes episódios, diversos países passaram a adotar medidas que pretendiam evitar o comprometimento da qualidade do ar.[5] Nesse cenário, surgiu a Epidemiologia Ambiental que visa gerenciar a saúde ambiental de forma eficaz e desenvolver estratégias de prevenção e mitigação, sendo fundamental para compreender percepções de risco para a saúde pública.[1,6]

Recentemente, várias são as pesquisas que apontam para os efeitos prejudiciais da poluição atmosférica na saúde humana, desde complicações de origem fisiológica, como comprometimento do sistema nervoso, função cerebral e cognitiva; aumento da taxa de mortalidade e internações hospitalares, devido às doenças respiratórias e cardiovasculares e até diabetes; impactos psicológicos que acometem indivíduos ou grupos, uma vez que reduzem as condições de bem-estar, promovendo ansiedade e depressão, podendo até mesmo aumentar o risco de suicídio.[7]

Nos últimos anos, as evidências que relacionam a poluição do ar às doenças musculoesqueléticas tem aumentado, à medida que as pesquisas avançam.[7–12] De acordo com o estudo da *Global Burden of Disease* (GBD), a exposição a material particulado é a causa mais frequente de mortes relacionadas à poluição ambiental em todo o mundo, estimada em 8,8 milhões de mortes prematuras por ano.[13] Além disso, estudos recentes indicaram que a poluição do ar é um fator adicional na letalidade da doença do Coronavírus (COVID-19), responsável pela pandemia iniciada em 2020.[14,15] Zoran e colaboradores[16] quantificaram o impacto da sazonalidade dos fatores climáticos e da poluição do ar na incidência e severidade das ondas da COVID-19 na região metropolitana de Madri, na Espanha. Segundo os autores, a alta taxa de disseminação do vírus é favorecida pelos altos índices de partículas poluentes, principalmente, $PM_{2.5}$, PM_{10}, ozônio ao nível do solo e dióxido de nitrogênio. Do ponto de vista da saúde pública, este estudo fornece informações úteis às autoridades de saúde porque permite otimizar as intervenções e estratégias precoces de controle durante as pandemias, a partir de informações adequadas sobre os fatores ambientais, que podem, inclusive, agravar as condições cardiovasculares e respiratórias.[16]

O material particulado (MP) se destaca como um dos principais poluentes do ar devido ao grande mal que ele provoca para a saúde da população e para o meio ambiente de um modo geral. Ele é uma mistura complexa de partículas e gotículas de líquidos, sendo seus principais componentes o carbono orgânico e elementar, além de outras matérias orgânicas e substâncias inorgânicas como sílica, nitrato e sulfato.[17] Ademais, microrganismos aerotransportados, como vírus, bactérias e fungos (e seus fragmentos), também são classificados como material particulado, ou mais especificamente, bioaerossóis, que devido ao seu tamanho muito pequeno (de nano a micrômetros) são facilmente carregados pelo vento e podem flutuar por um longo tempo na atmosfera.[18,19] Influenza vírus, Rhinovirus, *Mycobacterium tuberculosis* e o SARS-CoV-2, causador da COVID-19, são exemplos

de agentes patogênicos que podem permanecer suspensos na atmosfera e que quando inalados causam graves problemas à saúde humana.[4,20]

A classificação do material particulado é realizada de acordo com o tamanho da partícula em: material particulado grosso, que correspondem às partículas com diâmetro aerodinâmico menores que 10 micrometros (MP_{10}); material particulado fino, que são partículas com diâmetro aerodinâmico menores que 2,5 micrometros ($MP_{2,5}$) e material particulado ultrafino, que são partículas com diâmetro aerodinâmico menores que 1,0 micrometro ($MP_{1,0}$), sendo estes indicadores-chave de poluição do ar e fator determinante da qualidade do ar interno e externo.[21–25]

Apesar dos riscos oferecidos à saúde pela alta concentração de material particulado, principalmente, os superfinos, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) lançou somente em 2018 novos limites para os padrões de qualidade do ar, diferenciando as emissões de particulados por diâmetros e estabelecendo fases progressivas de limites com o intuito de alcançar a média anual desejável pela OMS, que é de 10 $\mu g.m^{-3}$ para $MP_{2,5}$ e de 20 $\mu g.m^{-3}$ para MP_{10}.[26,27] Vale ressaltar que no estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) já vinha aplicando estes padrões desde 2013.[28] Como já mencionado, quanto menor o tamanho das partículas, maior é o seu potencial para causar problemas à saúde, e por isso, a implementação de meios mais eficientes para a remoção de material particulado do ar é extremamente necessária. Um dos equipamentos mais utilizados para fazer esse controle são os filtros de ar, tanto na indústria como em ambientes internos, porque eles possuem alta eficiência de coleta para o material particulado, para uma grande faixa granulométrica, podendo alcançar valores superiores a 99,9%, dependendo do meio filtrante utilizado.[29] Por isso, a filtração é um dos métodos mais utilizados para capturar partículas do ar sendo este financeiramente viável, de fácil operação e altamente eficiente.[30–33]

A filtração é uma operação unitária que através de um meio poroso realiza a separação mecânica entre as fases particulada e fluida. Este meio poroso, que recebe o nome de meio filtrante ou filtro, tem a propriedade de reter a fase particulada e ser permeável a fase fluida, assim, o fluido que escoa através do meio filtrante é chamado filtrado e as partículas que se acumulam sobre o meio filtrante recebem o nome de torta de filtração.[34]

A filtração em processos industriais pode ocorrer de duas maneiras diferentes, a depender, principalmente, da região em que atua. Quando a filtração ocorre no interior do meio filtrante, constituído de fibras não tecidas, esse mecanismo intitula-se filtração de profundidade e ainda não há a formação da torta de filtração. À medida que as partículas percorrem o meio filtrante, elas vão sendo capturadas pelas fibras que compõem este meio e, após algum tempo de operação, a torta de filtração vai se formando em sua superfície. Após a torta de filtração ser formada, a filtração passa a ser classificada como filtração superficial, etapa em que a torta de filtração passa a ser responsável pela captura de partículas e não mais o meio filtrante.[34]

Os filtros são classificados por normas que os padronizam através de testes de eficiência e de permeabilidade, sendo as principais normas a ASHRAE 52.2 (americana), a ABNT NBR 16101:2012 (brasileira) e a EN799 e EN1822 (europeias). A norma americana classifica os filtros de acordo com o aumento da eficiência em valores mínimos até valores máximos conhecida como *minimum efficiency reporting values* (MERV). Essa escala compreende 20 valores sendo *MERV* 1-4 a classificação para filtros menos eficientes e *MERV* 16-20, para os mais eficientes.[35] A norma brasileira é baseada na norma europeia EN799 e qualifica os filtros (meios filtrantes) como grossos, médios e finos, a depender da eficiência de filtração de partículas em suspensão no ar,[36] e os filtros absolutos são classificados de acordo com a EN1822. Esta última classifica os filtros em relação à eficiência como EPA, HEPA e ULPA (norma americana), os quais apresentam eficiência de 85 a 99,999995%, para partículas de 0,1 a 0,3 µm.[36,37] Os filtros absolutos são conhecidos por estarem entre os mais eficientes filtros disponíveis para aprisionar partículas de diâmetros diferentes e são rotineiramente usados para filtragem de ar em locais com rigoroso controle de qualidade do ar. No entanto, o uso de filtros absolutos, principalmente HEPA, vem sendo repensado nos últimos anos devido aos problemas apresentados quanto a gasto energético e durabilidade.[37,38]

Os filtros de sistemas de ventilação de ambientes internos possuem diversos tipos de arranjos com distintas performances de eficiência de filtração. Por exemplo, para os filtros de ar condicionado residenciais são utilizados filtros grossos, enquanto que para os ambientes denominados salas limpas (indústria alimentícia, farmacêutica, de componentes eletrônicos, de pintura de veículos, entre outras), ambientes hospitalares, respiradores mecânicos, escapamento de veículos, entre outros, devem ser utilizados os filtros finos ou absolutos.[37,39]

Conforme relatado na literatura, o uso de meios filtrantes também têm apresentado grande potencial para a fabricação de tecidos de proteção, máscaras e respiradores devido às suas propriedades de barreira (interações entre bioaerossóis e as fibras).[40–42] Neste caso, os meios filtrantes são também responsáveis por manter a qualidade do ar isenta de patógenos em ambientes internos e também por conter a disseminação de aerotransportados de pessoa a pessoa.

No mercado, independente da aplicação ser interna ou externa, existe uma grande variedade de meios filtrantes, com as mais diversas funções, características, preços e podem ser confeccionados a partir de diferentes materiais e métodos. Cada tipo de filtro tem um conjunto de características que devem ser escolhidas de acordo com a aplicação. A escolha de qual é o mais adequado para um determinado uso ainda é um grande desafio, e se for feita de forma inadequada, pode levar à redução da vida útil dos filtros e uma eficiência de coleta insatisfatória, acarretando no aumento do custo do processo.[43]

Em relação às características do meio filtrante, é necessário observar fatores como: a gramatura, uma vez que se for muito baixa, dependendo do processo, pode gerar altas

emissões de material particulado e redução de vida útil; a densidade de empacotamento, que é a razão entre a gramatura e a espessura, e se esse valor for baixo, diminui a eficiência de coleta e favorece o desgaste precoce devido à abrasão do material particulado; e a permeabilidade e a porosidade que estão diretamente relacionadas com a queda de pressão do meio filtrante e sua eficiência de coleta.[44]

Entre os possíveis meios filtrantes existentes no mercado destacam-se aqueles revestidos por uma fina camada de membrana polimérica, a qual garante alta eficiência de coleta durante todo o processo de filtração, inclusive para remoção de partículas nanométricas. Contudo, eles são caros, possuem alta queda de pressão e, a maioria destes meios filtrantes ainda não é comercializada no Brasil.[45] Sendo assim, para que o processo se torne viável espera-se que estes meios filtrantes tenham alta eficiência de coleta para material particulado superfino e baixa queda de pressão durante a filtração, o que garante alto fator de qualidade.[46,47] Neste cenário, meios filtrantes nanofibrosos vêm demonstrando performances superiores quando comparadas aos materiais de filtração tradicionais formados unicamente por microfibras, especialmente por apresentaram baixa queda de pressão e durabilidade.[33] Por esse motivo, meios filtrantes formados por nanofibras são de grande interesse para aplicação em vários campos industriais e de ambientes internos, devido às suas características desejáveis, como elevada relação superfície-volume, alta porosidade, possibilidade de funcionalização, baixo diâmetro de fibras e alto desempenho de filtração. Adicionalmente, possibilita o controle de morfologia, estrutura e orientação das fibras durante o processo de confecção das mesmas. Assim, conclui-se que o uso de nanofibras de forma isolada ou combinadas aos filtros convencionais tem a capacidade de melhorar eficiência de coleta das partículas.[46,48–50]

9.2 MECANISMOS DE FILTRAÇÃO

A predominância de um ou mais mecanismos está relacionada ao tamanho da partícula a ser filtrada, à vazão de escoamento, às características do fluido e à geometria estrutural do meio filtrante, como já mencionado.[33,51] Existem modelos matemáticos que preveem a eficiência de coleta das partículas, os quais se baseiam nas equações empíricas que descrevem cada mecanismo. Essas equações estão disponíveis no trabalho de Hinds,[52] incluindo o somatório delas. A Figura 9.1 mostra um esquema dos mecanismos de coleta a partir de uma fibra única centralizada, apresentada em corte transversal, denominada de coletor.[53]

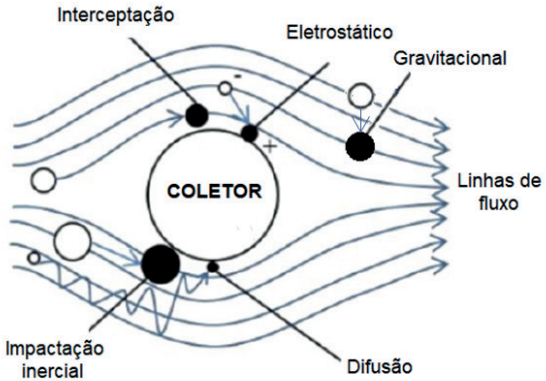


Figura 9.1. Mecanismos físicos de coleta. Adaptada com permissão da referência [53]. Copyright 2021 American Chemical Society.

9.2.1 Interceptação direta

O mecanismo de interceptação direta é resultado da relação entre o tamanho da partícula e o diâmetro das fibras do coletor.[54] Logo, uma partícula que segue as linhas de corrente do gás pode ser capturada pela fibra se a distância entre a partícula e a fibra for menor que o raio da partícula. Para altas velocidades de escoamento, a inércia das partículas faz com que elas colidam diretamente com o coletor, e para baixas velocidades de escoamento, as partículas deslocam-se segundo as linhas de escoamento do fluido, tornando desprezível este mecanismo de coleta.[54]

9.2.2 Impactação Inercial

A impactação inercial ocorre quando a partícula, na faixa de diâmetro de 0,3 a 1 μm, não acompanha o desvio das linhas de fluxo ao passar pelo coletor e colide com a fibra do meio filtrante, ficando aderida. A capacidade da partícula de acompanhar as linhas de corrente decresce com o aumento de sua massa e sua ocorrência aumenta com o aumento da velocidade de filtração.[34] Esse mecanismo é governado pelo número de Stokes (Stk) que é o parâmetro que descreve o mecanismo inercial para coleta de partículas em meios filtrantes considerando o diâmetro da partícula do aerossol, densidade da partícula, a velocidade e a viscosidade do gás. A probabilidade de coleta é maior para maiores números de Stokes, e baixa para menores números de Stokes.[29] Também é importante considerar o tipo de escoamento do fluido definido pelo número de Reynolds (Re), se laminar, turbulento ou em transição. Isso porque existe considerável possibilidade de a partícula chocar-se com o coletor e em seguida retornar à corrente gasosa por choque elástico em escoamentos com elevados Re.[55]

9.2.3 Difusão Browniana

Este mecanismo resulta do movimento aleatório a que pequenas partículas estão sujeitas em um gás, conhecido como difusão browniana e ocorre, principalmente, em partículas submicrômicas (abaixo de 0,1 μm) e em baixas velocidades de filtração. Pela teoria cinética dos gases, as moléculas do ar estão em constante movimento, chocando-se entre si com grande frequência. Assim, pequenas partículas também são deslocadas por estas constantes colisões, difundindo-se tão rapidamente quanto menor for sua massa. Ao se deslocar pelo fluido, devido ao movimento desordenado, as partículas colidem com as fibras aderindo-se a elas.[56] A difusão browniana pode ser considerada como um processo de transferência de massa.[57]

9.2.4 Efeito Eletrostático

O mecanismo eletrostático ocorre quando a deposição das partículas sob as fibras é devido às forças eletrostáticas tanto para partículas quanto para fibras carregadas ou ambas. As forças eletrostáticas podem aumentar significativamente a eficiência da coleta; portanto, a aplicação de forças eletrostáticas é amplamente utilizada para aumentar o desempenho de filtração.[55]

9.2.5 Efeito Gravitacional

Nesse mecanismo a coleta ocorre por deposição das partículas sob as fibras por ação da força gravitacional. Um arranjo vertical que favoreça a deposição também pode ser utilizado. Para a nanofiltração, no entanto, esse mecanismo pode ser desprezível uma vez que as partículas são muito pequenas.[58]

9.2.6 Coleta simultânea por diversos mecanismos

Conforme relatado na literatura, a diminuição do tamanho das fibras do coletor aumenta a eficiência de coleta para todas as faixas de tamanho de partícula, assim como para variações na porosidade e velocidade do ar,[59] o que justifica o uso de nanofibras em aplicações de filtração de ar.[58]

Na filtração de nanopartículas, existe um comportamento esperado para baixas velocidades de filtração, com possíveis pequenos desvios relacionados à geometria estrutural do meio filtrante. Em geral, espera-se uma queda na eficiência global de coleta à medida que o diâmetro das nanopartículas aumenta. Isso ocorre porque para diâmetros de partículas menores que 0,1 μm há o predomínio do mecanismo de difusão browniana e para partículas com diâmetros maiores que 1,0 μm predominam os efeitos de interceptação direta e inercial.[60] Logo, para o intervalo de diâmetro entre 0,1 e 1,0 μm, coexistem três mecanismos caracterizando a região como de eficiência mínima. Neste intervalo há uma

maior penetração de partículas no filtro levando a uma queda na eficiência global de coleta.[59,61,62] Huang e colaboradores[63] observaram redução da eficiência de coleta associada ao aumento da velocidade do ar que, segundo os autores, desfavoreceu o mecanismo de difusão browniana para a faixa de diâmetro de partículas estudada. Já Bortolassi e colaboradores[45] verificaram que alterações na porosidade do meio filtrante interferem na eficiência de coleta para nanopartículas já que o aumento de vazios do meio filtrante diminui a eficiência da coleta. Para a nanofiltração com alto fator de qualidade é necessário avaliar todas as características do meio filtrante, ou seja, a relação entre a geometria estrutural e o desempenho de coleta.[64]

Oliveira e colaboradores[65] analisaram teoricamente o fenômeno da filtração através de um meio filtrante microfibroso comercial de celulose no qual foram depositadas nanofibras de PVA. Para uma melhor compreensão, os autores consideraram o fator hidrodinâmico de Kuwabara para o ajuste da faixa de diâmetro considerada (5,94 – 224,7 nm), assim como assumiram a distribuição de carga de partícula segundo a constante de Boltzmann e o efeito dos principais mecanismos de coleta. Neste estudo, a eficiência de coleta aumentou de 6,39 para 94,2% devido à adição de nanofibras no substrato de celulose com predomínio do mecanismo difusional e interceptação direta para partículas de tamanhos até 150 nm. O aumento da porosidade com a adição das nanofibras favoreceu o mecanismo difusional enquanto a geometria estrutural do meio filtrante favoreceu o mecanismo de interceptação direta, principalmente, para diâmetros de partícula maiores que 150 nm. Portanto, segundo os autores, a teoria clássica de filtração de ar foi extremamente útil para o aprimoramento do desempenho de um meio filtrante composto por micro/nanofibras.[65]

Para a análise da eficiência total de um meio filtrante deve-se levar em conta a influência de um mecanismo sobre outro, principalmente, porque para cada tamanho de partícula haverá um mecanismo dominante.[61]

9.3 FILTROS FIBROSOS E NANOFILTRAÇÃO

Os filtros (meios filtrantes) fibrosos são os mais utilizados na purificação e no controle de poluentes de correntes de ar devido à sua habilidade de alcançar altas eficiências de coleta para micro/nanopartículas e baixa queda de pressão.[51] Eles são compostos por diversas fibras finas que são arranjadas de forma a permitir alta porosidade e uma superfície de contato suficiente para a adesão das partículas. Isso se torna possível, principalmente, pelo grande número de materiais que podem ser utilizados para produzir esses filtros, como vidros, plásticos, metais, entre outros.[39,66] Além disso, podem ser confeccionados por inúmeros processos de fabricação como modelo de síntese, separação de fases, automontagem, eletrofiação,[67] *forcespinning*,[68] deposição de camada atômica,[69,70] entre outros. Portanto, eles podem apresentar características diferentes em relação à densidade de empacotamento, espessura, porosidade ou distribuição do tamanho da fibra.[46]

O fator de qualidade (QF, do inglês *quality fator*) de um filtro é um parâmetro frequentemente utilizado para avaliar o desempenho geral do meio filtrante, já que combina o efeito da eficiência global de coleta com a queda de pressão. O fator de qualidade pode ser obtido através da equação:[50]

$$QF = -\frac{\ln(1-\eta)}{\Delta P} \qquad (1)$$

sendo η a eficiência global de filtração e Δ*P* a queda de pressão através das membranas.

Wang e colaboradores[71] investigaram o fator de qualidade de filtros obtidos a partir da deposição de uma única camada de fibras de vidro sob um substrato. Quando comparados com filtros convencionais de fibras de vidro, os filtros de nanofibras apresentaram melhor QF para partículas maiores do que 100 nm, no entanto, para partículas menores que 100 nm, os filtros convencionais apresentaram desempenho superior. Os autores destacaram ainda que um aumento da espessura e da densidade de empacotamento da camada de nanofibras em filtros de camada dupla melhora a eficiência de filtração para partículas maiores que 100 nm. Entretanto, como reportado na literatura, o aumento da camada de nanofibras resulta em membranas mais espessas e densas, o que acarreta em uma maior queda de pressão.[30,72]

Bortolassi e colaboradores,[31] ao compararem o desempenho de filtração de meios filtrantes fibrosos comerciais de fibra de vidro e de quartzo (filtros HEPA de diâmetro médio na faixa de 0,37 a 0,62 μm), concluíram que todos os meios filtrantes apresentaram eficiência de coleta próximas e iguais a 99% para nanopartículas durante os ensaios de filtração. Neste estudo, verificou-se que a constante de permeabilidade dos meios filtrantes foi o fator que mais influenciou a queda de pressão, e, portanto, o QF, sendo determinante para que o filtro HEPA de fibras de vidro apresentasse o melhor desempenho.

A permeabilidade de um filtro pode influenciar o escoamento de fluidos e por isso é uma propriedade de transporte importante, já que está relacionada à geometria estrutural de materiais fibrosos.[73] O arranjo das fibras pode impedir ou favorecer a passagem do ar através do filtro, sendo a permeabilidade um parâmetro relacionado à resistência encontrada pelo fluido ao atravessar um meio filtrante. Portanto, a completa interação entre o fluido e a estrutura do meio filtrante é um fator importante para a determinação deste parâmetro.

A Equação de Forchheimer é empregada para avaliar o escoamento de fluidos em meios porosos:[57]

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho_g}{k_2} v_s^2 \qquad (2)$$

em que Δ*P* representa a queda de pressão através de um filtro de espessura *L*, μ a viscosidade do fluido, p_g a densidade do gás, v_s a velocidade superficial do gás e k_1 e k_2 as constantes de permeabilidade do meio poroso, sendo que o primeiro termo da equação refere-se aos

efeitos puramente viscosos e o segundo termo refere-se aos efeitos inerciais.[31] Para o escoamento de fluidos através de meios porosos fibrosos cuja velocidade de filtração é baixa, a constante de permeabilidade pode ser obtida pela Equação de Darcy:[57,74]

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \qquad (3)$$

sendo L a espessura do filtro, μ a viscosidade do fluido, v_s a velocidade superficial do gás, k_1 a constante de permeabilidade do meio poroso e ΔP a queda de pressão através do meio filtrante.

A porosidade total do meio filtrante assim como a quantidade e área dos poros também devem ser avaliados como constituintes da estrutura geométrica do meio filtrante. No entanto, segundo Oliveira e colaboradores,[58] a filtração do ar se concentra na porosidade total do meio filtrante uma vez que está relacionada à resistência à passagem do gás pela membrana (constante de permeabilidade). A porosidade teórica pode ser determinada através da Equação de Ergun, que considera a fração de vazios entre as fibras:[32]

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{(150(1-\varepsilon)^2 \mu v_s)}{\varepsilon^3 d_f^2} + \frac{(1{,}75(1-\varepsilon)\rho_g v_s^2}{\varepsilon^3 d_f} \qquad (4)$$

em que p_g é a densidade do gás, μ é a viscosidade do gás, ε é a porosidade, v_s é a velocidade superficial de filtração, d_f é o diâmetro da fibra e L é a espessura do meio filtrante.[32]

Bonfim e colaboradores[42] estudaram o efeito da variação da distribuição do diâmetro das fibras na eficiência de coleta de nanopartículas durante a filtração do ar e concluíram que os meios filtrantes formados por micro/nanofibras aumentam a eficiência de coleta. Segundo os autores, a redução do diâmetro médio das fibras de 3,25 para 1,29 μm resultou em um aumento de 38 para 98,4% na eficiência global de coleta. Isso aconteceu porque a redução do diâmetro médio das fibras favoreceu a difusão browniana, que é o principal mecanismo de captura de partículas para a faixa de diâmetro utilizada nos testes de filtração (7 a 300 nm). A eficiência total de filtração de cada fibra inclui vários mecanismos de coleta, que devem ser claramente definidos para melhor compreender o sistema: aerossol a ser filtrado, meio filtrante e condições de escoamento.[47,75] Como a filtração de nanopartículas é bastante complexa, não há como definir previamente as características morfológicas isoladas que um meio filtrante deve possuir para apresentar para alto desempenho. Portanto, o desempenho final é dependente de uma combinação de parâmetros relacionados às suas característica estruturais como: espessura, constante de permeabilidade, estrutura de poros interconectada, distribuição de diâmetros das fibras, entre outros fatores.[33,42]

Ao longo dos anos, várias teorias sobre o mecanismo de filtração foram difundidas, principalmente, aquelas baseadas no movimento browniano, que sugerem que o processo

de filtração do ar ocorre em diferentes estágios: estado estacionário e não estacionário.[47] Quando não há variação na eficiência de filtração e na queda de pressão, pode-se considerar estado estacionário já que estes parâmetros dependem apenas das propriedades inerentes do meio filtrante, da natureza das partículas e da velocidade do fluxo de gás. Nesse estágio, o fluido percorre a região entre as fibras e as partículas são coletadas pela colisão e aderência à superfície das fibras.[76,77] Por outro lado, quando há acúmulo de partículas sob o filtro, o mecanismo passa a ser governando pelas interações partícula-partícula e, neste caso, a filtração é dita como não estacionária.[56] A ocorrência de uma ou mais etapas durante a filtração em filtros fibrosos vai depender de como a torta é formada. Sendo assim, para a nanofiltração, devido à baixa concentração de nanopartículas no ar, o processo é considerado estacionário devido ao longo tempo de operação necessário para formar a torta de filtração.[77]

Portanto, de acordo com a teoria clássica, nos instantes iniciais da filtração ocorre a interação entre a fibra e a partícula, sendo predominante a força de adesão entre a partícula e a superfície da fibra rígida, até que uma fina camada de pó seja depositada em sua superfície formando a torta de filtração. Esta interação acontece devido aos cinco mecanismos de coleta principais: interceptação direta, impactação inercial, difusão browniana, efeito eletrostático e efeito gravitacional. A eficiência total do meio filtrante será a soma da contribuição individual destes mecanismos de coleta.[78]

9.4 USO DE FIBRAS ELETROFIADAS PARA FILTRAÇÃO DE AR

O avanço da nanociência e nanotecnologia permitiu a obtenção de novos materiais com propriedades otimizadas que, quando aplicados à filtração de ar, permitem a adaptação de funcionalidades relacionadas à tamanho e área superficial, que, além de melhorar o desempenho de filtração, oferecem excelentes perspectivas para o projeto de novos dispositivos/sistemas.[24,47,79] Em particular, membranas de nanofibras são promissoras para filtração por apresentarem um comportamento semipermeável para vapores e gases, bem como excelente eficiência de filtração para várias aplicações, desde filtros interiores até equipamentos de proteção individual. Por esse motivo, os meios filtrantes contendo nanofibras eletrofiadas vêm se destacando dentre a grande variedade de filtros existentes no mercado, por apresentarem elevada relação área de superfície-volume, estrutura microporosa adequada à filtração, alta eficiência de coleta e baixos valores de queda de pressão quando em operação.[41,42,46,80,81] Tais nanofibras, ao serem usadas como meios filtrantes promovem o aumento da eficiência de coleta das partículas comparadas aos filtros convencionais.[33,82]

Uma grande variedade de materiais tem sido empregada na preparação dessas nanofibras, principalmente polímeros, por apresentarem propriedades adequadas para a fabricação de meios filtrantes para as mais diversas aplicações e alta retenção de materiais

particulados.[38,41,58,63,83] As membranas podem ser constituídas de um único polímero, de uma blenda polimérica, de materiais compósitos por meio da adição de nanopartículas orgânicas e inorgânicas a matrizes poliméricas, ou ainda de materiais inorgânicos. Dentre os polímeros mais utilizados estão as poliamidas, as poliimidas, o poliestireno, a poliacrilonitrila, o poliácido acético, o acetato de polivinila,[30,45,72] além dos polímeros naturais como celulose e quitosana.[30,41,72,84]

Devido às propriedades estruturais das camadas de nanofibras, a combinação destas fibras aos filtros absolutos tem sido descrita na literatura. De acordo com dados bibliográficos, essa associação melhora o desempenho de filtração uma vez que aumenta a permeabilidade, logo, reduz o aumento da queda de pressão, melhorando a eficiência de coleta.[38] Charvet e colaboradores[39] adicionaram uma fina camada de nanofibras (de vidro, de politereftalato de etileno e de polipropileno) antes e depois de um filtro HEPA e avaliaram eficiência de coleta e durabilidade do meio filtrante combinado. Os pesquisadores verificaram o aumento na eficiência de filtração e redução da queda de pressão devido à presença das nanofibras, e melhor resistência mecânica quando adicionadas após o filtro absoluto, aumentando o tempo de vida útil do sistema de filtração.

Bonfim e colaboradores[32] também eletrofiaram membranas para uso em filtração de ar a partir de politereftalato de etileno (PET) reciclado de garrafas plásticas pós consumo. Neste trabalho, o elevado desempenho de filtração e resistência mecânica foram consequência da combinação dos parâmetros operacionais (concentração da solução, vazão de alimentação, velocidade de rotação do coletor, voltagem e distância de trabalho). Para concentrações de 10% em peso de PET foram obtidos meios filtrantes cuja distribuição de diâmetros da ordem de 0,65 μm favoreceu a coleta, principalmente, pelo mecanismo da difusão browniana, apresentando eficiência de coleta de 99%. Segundo os autores, conforme o diâmetro médio diminuiu de 3,25 para 0,67 μm, a resistência mecânica aumentou de 3,2 para 4,5 Mpa, o que permitiu a obtenção de um meio filtrante resistente constituído apenas de nanofibras com alto fator de qualidade (0,35 Pa^{-1}). Song e colaboradores[85] também eletrofiaram membranas de PET reciclado, porém, seguido de pós-tratamento com solventes orgânicos. Segundo os autores, foi possível controlar com sucesso a morfologia da superfície das fibras neste processo em duas etapas, o que garantiu que as membranas que receberam pós-tratamento apresentassem maior eficiência de captura de partículas, principalmente, $PM_{2,5}$. Dessa forma, os autores concluíram que as membranas obtidas podem ser utilizadas em equipamentos de filtração de uso doméstico e industrial devido ao alto desempenho apresentado.

Um polímero que tem recebido atenção é a poliacrilonitrila (PAN), já que meios filtrantes produzidos com estas nanofibras têm apresentando excelente desempenho em relação à limpeza do ar.[30] Recentemente, vários pesquisadores relataram o uso de membranas de PAN combinadas para melhorar eficiência de coleta e resistência mecânica como também a sua funcionalização, conferindo às membranas propriedades biocidas.

Chen e colaboradores[18] eletrofiaram um filtro multifuncional composto por nanofibras de PAN para capturar $PM_{2.5}$ com a adição de TiO_2 comercial (Degussa P25) e esferas mesoporosas do mesmo óxido para favorecer atividade fotocatalítica e antibacteriana. Os autores concluíram que a adição de esferas mesoporosas de TiO_2 melhoraram a eficiência de coleta devido ao aumento da atração eletrostática que favoreceu a captura de $PM_{2.5}$. Os filtros binários alcançaram eficiência de coleta de até 96,75% com baixa queda de pressão (88 Pa), resultando em meios filtrantes com alto fator de qualidade além de elevada atividade antibacteriana. A eficiência do filtro binário foi 177% superior à filtros somente de PAN.

Bortolassi e colaboradores[45] eletrofiaram nanofibras de PAN sob um substrato de PET para conferir resistência ao meio filtrante e adicionaram nanopartículas de prata. Segundo os autores, a adição das nanopartículas não comprometeu a eficiência de filtração. A adição de apenas 1% em peso de $AgNO_3$ na solução de PAN, por exemplo, levou à obtenção de meios filtrantes com alta eficiência de filtração e atividade antibacteriana. Em geral, a eficiência foi próxima a 100% para remover nanopartículas na faixa de 9 a 300 nm com alto fator qualidade, próximo a 0,05 Pa^{-1}. Os autores concluíram que os filtros obtidos se apresentaram resistentes para os testes de filtração e podem ser usados em diferentes aplicações que requerem alta eficiência de filtragem e controle bacteriológico.

Além da deposição de nanofibras sob um substrato poroso, a combinação de polímeros em solução também tem sido investigada como alternativa para reforçar as propriedades mecânicas. Por exemplo, Wang e colaboradores[86] desenvolveram uma membrana nanoestruturada a partir de misturas de policloreto de vinila e poliuretano (PVC/PU) cujo desempenho de filtração foi excelente, apresentando alta eficiência de filtração (99,5%), baixa queda de pressão (144 Pa) e resistência à tração próxima a 9,9 MPa.

Matulevicius e colaboradores[46] eletrofiaram nanofibras de poliamida (PA6 e PA6/6) em diferentes condições operacionais. Como consequência das variações da concentração do polímero na solução e do tempo de eletrofiação, foram obtidas fibras com diferentes aspectos morfológicos (uniformes ou não) e os autores concluíram que a variável que apresenta maior influência no diâmetro das fibras é concentração da solução. A partir dos resultados obtidos os autores consideram promissores os meios filtrantes obtidos uma vez que apresentaram 90% de eficiência e baixa queda de pressão para operações de purificação de ar.

Nanofibras eletrofiadas de poli(álcool vinílico) (PVA) e quitosana também foram relatadas na literatura como eficientes no controle da poluição do ar. Zhu e colaboradores[87] funcionalizaram as membranas com nanopartículas de sílica e de prata para conferir caráter antibacteriano. Segundo os autores, a incorporação de SiO_2 levou à obtenção de uma estrutura rugosa que favoreceu a coleta de nanopartículas, característica muito importante do ponto de vista da filtração, já que essa morfologia promove aumento da área superficial. As membranas obtidas mostram-se favoráveis para aplicações em filtração de ar devido ao alto desempenho de filtração e propriedades antibacterianas, as quais são desejáveis para

equipamentos de proteção individual.

A incorporação de catalisadores nas membranas também tem sido relatada como importante medida de controle de poluição de ar. Hu e colaboradores[88] introduziram estruturas de imidazolato zeolítico (ZIF-67) em membranas nanofibrosas de poliestireno (ZIF-67/PS HPNFM) para filtragem de material particulado e SO_2. Foi relatado que a adição do catalisador promoveu aumento da permeabilidade o que garantiu baixa queda de pressão (91 Pa). A estrutura obtida, devido à maior porosidade, favoreceu a coleta de material particulado de até 99,92% e a alta adsorção de SO_2 (1362 mg g^{-1}) à temperatura ambiente. Os autores concluíram que a o material obtido é multifuncional, com destaque para a elevada porosidade, que pode contribuir para a remoção simultânea de vários contaminantes do ar, incluído gases e vapores.

Para aumentar a eficiência de filtração de material particulado também foram investigadas nanofibras obtidas a partir da combinação de diferentes materiais e estruturas. Li e colaboradores[89] eletrofiaram nanofibras de poliimida em feltro de aramida perfurado para aumentar a adesão entre as camadas de fibras. Os autores relataram que a presença das nanofibras diminuiu os custos operacionais de limpeza e troca do meio filtrante. Além disso, o filtro híbrido alcançou eficiência de coleta de 94,83% cujo fator de qualidade foi igual a 0,0214 Pa^{-1}. Liu e colaboradores[90] confeccionaram membranas a partir da junção de nanofibras eletrofiadas e redes de poliamida-56 de base biológica. Essa estrutura bimodal apresentou características integradas de diâmetro ultrafino, alta porosidade e estrutura tipo andaime que favoreceram a filtração de superfície, alcançando eficiências de 99,995% e baixa queda de pressão, próxima a 111 Pa. Segundo os autores, as membranas (PA-56 NFN) apresentaram elevada capacidade de filtração por interceptação devido ao baixo diâmetro das fibras o que as tornam promissoras para uma ampla gama de aplicações desde filtros de ar até roupas de proteção. Também foram relatadas alta resistência mecânica (11,02 MPa) e capacidade de regeneração.

O uso de surfactantes tem sido relatado na literatura como alternativa eficaz na redução de defeitos estruturais (pequenas aglomerações na superfície da fibra, também conhecidos como "*beads*") e de diâmetro de nanofibras, além da possibilidade de conferir propriedades biocidas às mesmas.[41,91,92] Segundo Maze e colaboradores,[47] fibras de menores diâmetros aumentam a área superficial, o que também foi relatado por Sundarrajan e colaboradores[95] que concluíram que a redução do diâmetro da fibra implica em aumento da eficiência de filtração. Oliveira e colaboradores[58] eletrofiaram meios filtrantes a partir de acetato de polivinila usando ácido cítrico (como agente de reticulação para aumentar a resistência das nanofibras de PVA) e diferentes concentrações de surfactante Triton X-100. Os pesquisadores concluíram que a adição de surfactante influenciou positivamente a estrutura morfológica do material resultando em uma rede mais densa de nanofibras o que favoreceu os mecanismos de coleta. De acordo com a pesquisa, a eficiência de coleta aumentou em até 92,5% para partículas com diâmetros de até 224,7 nm.

Membranas fibrosas de eletreto (material capaz de se manter eletricamente carregado por longos períodos) provaram ser um material eficiente e promissor para a adsorção de partículas transportadas pelo ar de forma eficaz por força eletrostática. Telas anti-embaçamento constituídas de membranas PU-Si_3N_4 para contenção de material particulado também foram produzidas por eletrofiação com injeção de eletreto inorgânico para favorecer o mecanismo eletrostático de coleta. Segundo os autores,[93] as nanofibras apresentaram diâmetro médio próximos a 350 nm e distribuição de diâmetro mais estreita do que as fibras das membranas com eletreto convencionais (Boemita, SiO_2 e TiO_2), o que permitiu alta eficiência de filtração (79,36%) e baixa queda de pressão (25 Pa). A morfologia, estrutura porosa, permeabilidade ao ar e resistência da membrana foram controladas a partir da concentração das nanopartículas de eletreto. Portanto, as telas de janela nanofibrosas de eletreto de poliuretano/nitreto de silício têm amplas perspectivas de aplicação além de transmitância de luz adequada (40%).

O desenvolvimento de nanomateriais inorgânicos também tem sido relatado como promissor para aplicações em filtração de ar. Mao e colaboradores[94] confeccionaram membranas nanofibrosas de sílica que demonstraram alta flexibilidade e resistência a temperaturas elevadas. Neste trabalho, a eficiência de coleta para aerossóis de NaCl alcançada foi de 99,99% e queda de pressão igual a 163 Pa pelas membranas SNF que apresentaram também propriedades mecânicas excelentes para aplicações industriais.

A filtração de ar vai além dos poluentes comumente conhecidos, como mencionado anteriormente, sendo os bioaerossois um grupo importante de material particulado devido aos inúmeros problemas de saúde pública que podem causar. A demanda por EPI´s cresceu no ano de 2020 devido à pandemia da COVID-19, e assim como em 2009 e em 2002, devido à gripe suína e ao SARS-COV-1, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de materiais com excelentes desempenhos de filtração e características biocidas foram impulsionadas, em especial, máscaras e respiradores. Almeida e colaboradores[95] eletrofiaram membranas biodegradáveis de acetato de celulose (CA)/brometo de cetilpiridínio (CEB) e avaliaram as propriedades antibacterianas. Os autores concluíram que o surfactante utilizado tem 100% de ação bactericida comprovada em testes com *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Além disso, a eficiência de filtração alcançada, de acordo com as normas para máscaras cirúrgicas (no Brasil, ABNT NBR 15052), foi de 77%, e que podem ser otimizadas a partir de ajustes na porosidade e espessura do meio filtrante.

A eficiência de filtração efetiva para a faixa de diâmetro do novo coronavírus foi testada por Leung e Sun[81], os quais eletrofiaram nanofibras de PVDF carregada sob um substrato e em diferentes configurações. Os resultados para coleta de nano-aerossol de 100 nm foram superiores a 90% com baixa queda de pressão, configurando um material com alto fator de qualidade. Segundo os autores, a captura dessas nanopartículas de 100 nm e abaixo, na faixa de tamanho característica do novo coronavírus, foi principalmente devido aos mecanismos de difusão e eletrostático. Os autores concluíram que este material fornece a engenharia necessária para a proteção da população frente ao coronavírus e

outros poluentes. Nanofibras de acetato de celulose e fluoreto de polivinilideno (PVDF) depositadas em substrato de polipropileno também foram desenvolvidas por Akduman[96] como materiais eficazes para a produção de filtros para respiradores N95 de acordo com os padrões do Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH, do inglês *National Institute for Occupational Safety and Health*). De acordo com este estudo, o diâmetro das nanofibras foi associado a concentração da solução e a espessura, ao tempo de coleta, sendo que ambos foram relacionados ao desempenho de filtração. Como resultado, meios filtrantes de camada dupla atenderam aos requisitos do NIOSH e podem ser utilizados para a produção de EPI´s.

Liu e colaboradores[97] também eletrofiaram uma microfibra biodegradável de fibroína de seda/poli(ácido lático-co-glicólico)/óxido de grafeno (SF/PLGA/GO) para usar como tecido de proteção, o qual apresentou grande eficácia para remoção de poluentes particulados e agentes patogênicos presentes no ar. Além disso, estudos também relataram a funcionalização de nanofibras com biocidas (sal de amônio quaternário, polihexametileno biguanida e nanopartículas de prata) promovendo redução de bactérias gram positivas e negativas.[98,99] A adição de compostos naturais, como o própolis, também tem sido relatada na literatura devido ao seu caráter bactericida.[47,100]

Esses resultados revelam a grande aplicabilidade e a ampla gama de utilização dos meios filtrantes na remediação da poluição do ar, permitindo que fibras eletrofiadas sejam empregadas com sucesso no combate à poluição nas mais diversas configurações.

9.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A preocupação com a qualidade do ar deve ser um compromisso de todos para a manutenção da vida na Terra, uma vez que os níveis elevados de poluição, antes característicos das grandes cidades, já são realidade também em médias e pequenas cidades. Somado a isso, os efeitos prejudiciais para a população humana são enormes, principalmente, ao sistema cadiorrespiratório devido a variedade de doenças decorrentes da inalação de material particulado.

A filtração de ar utilizando meios filtrantes eletrofiados tem se mostrado uma técnica muito promissora devido ao desenvolvimento econômico e eficiente desses filtros, os quais são capazes de coletar partículas ultrafinas, voláteis, bactérias e vírus, os quais são danosos à saúde humana. Ao serem adicionadas em meios filtrantes, as nanofibras promovem o aumento da eficiência de coleta das partículas comparadas aos meios filtrantes convencionais por possuírem características como alta relação área de superfície/volume, estrutura de poros interconectada e pequenos diâmetros de fibras, favorecendo baixa queda de pressão quando em operação.

Diversos materiais têm sido usados para a confecção dessas nanofibras, com destaque para os polímeros, que permitem a obtenção de diferentes meios filtrantes. Por

esse motivo, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais nesta área apresentam-se como um grande desafio na busca de melhoria de condições ambientais de forma efetiva e com garantia de resultados favoráveis.

Neste cenário, os nanomateriais desempenham um papel importante, uma vez que a possibilidade de adaptar funcionalidades de tamanho e superfície oferecem excelentes perspectivas para o projeto de novos materiais, além de melhorar seu desempenho. O que se espera é que o grande potencial de meios filtrantes seja continuamente avaliado para que o espectro de utilização desses filtros seja totalmente explorado em salas limpas, salas de pintura, indústria nuclear, alimentícia, cosméticos, farmacêutica, dentre outras aplicações, como tecidos de proteção e EPI´s. Adicionalmente, espera-se também uma maior fiscalização por parte dos órgãos competentes em relação a emissão de material particulado por grandes setores da cadeia produtiva.

REFERÊNCIAS

1. Yadav, N.; Garg, V. K.; Chhillar, A. K.; Rana, J. S. ;*Chemosphere* **2021**, *280*, 130792.

2. Lee, Y.-G.; Lee, P.-H.; Choi, S.-M.; An, M.-H.; Jang, A.-S. ;*Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 9905.

3. Schraufnagel, D. E.; Balmes, J. R.; Cowl, C. T.; De Matteis, S.; Jung, S.-H.; Mortimer, K.; Perez-Padilla, R.; Rice, M. B.; Riojas-Rodriguez, H.; Sood, A.; Thurston, G. D.; To, T.; Vanker, A.; Wuebbles, D. J. ;*Chest* **2019**, *155*, 409.

4. Offeddu, V.; Yung, C. F.; Low, M. S. F.; Tam, C. C. ;*Clin. Infect. Dis.* **2017**, *65*, 1934.

5. Dapper, S. N.; Spohr, C.; Zanini, R. R. ;*Estud. Avançados* **2016**, *30*, 83.

6. Noël, C.; Vanroelen, C.; Gadeyne, S. ;*SSM - Popul. Heal.* **2021**, *15*, 100879.

7. Geng, L.; Wu, Z.; Zhang, S.; Zhou, K. ;*J. Environ. Manage.* **2019**, *232*, 413.

8. Chen, H.; Wu, J.; Wang, M.; Wang, S.; Wang, J.; Yu, H.; Hu, Y.; Shang, S. ;*Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 9644.

9. Daiber, A.; Kuntic, M.; Hahad, O.; Delogu, L. G.; Rohrbach, S.; Di Lisa, F.; Schulz, R.; Münzel, T. ;*Arch. Biochem. Biophys.* **2020**, *696*, 108662.

10. Karimi, B.; Shokrinezhad, B.; Samadi, S. ;*Atmos. Environ.* **2019**, *198*, 438.

11. Marcelino, R. B. P.; Amorim, C. C.; Ratova, M.; Delfour-Peyrethon, B.; Kelly, P. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 1251.

12. Münzel, T.; Hahad, O.; Daiber, A.; Lelieveld, J. ;*Herz* **2021**, *46*, 120.

13. Burnett, R.; Chen, H.; Szyszkowicz, M.; Fann, N.; Hubbell, B.; Pope, C. A.; Apte, J. S.; Brauer, M.; Cohen, A.; Weichenthal, S.; Coggins, J.; Di, Q.; Brunekreef, B.; Frostad, J.; Lim, S. S.; Kan, H.; Walker, K. D.; Thurston, G. D.; Hayes, R. B.; Lim, C. C.; Turner, M. C.; Jerrett, M.; Krewski, D.; Gapstur, S. M.; Diver, W. R.; Ostro, B.; Goldberg, D.; Crouse, D. L.; Martin, R. V.; Peters, P.; Pinault, L.; Tjepkema, M.; van Donkelaar, A.; Villeneuve, P. J.; Miller, A. B.; Yin, P.; Zhou, M.; Wang, L.; Janssen, N. A. H.; Marra, M.; Atkinson, R. W.; Tsang, H.; Quoc Thach, T.; Cannon, J. B.; Allen, R. T.; Hart, J. E.; Laden, F.; Cesaroni, G.; Forastiere, F.; Weinmayr, G.; Jaensch, A.; Nagel, G.; Concin, H.; Spadaro, J. V. ;*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115*, 9592.

14. Conticini, E.; Frediani, B.; Caro, D. ;*Environ. Pollut.* **2020**, *261*, 114465.

15. Zhu, Y.; Xie, J.; Huang, F.; Cao, L. ;*Sci. Total Environ.* **2020**, *727*, 138704.

16. Zoran, M. A.; Savastru, R. S.; Savastru, D. M.; Tautan, M. N.; Baschir, L. A.; Tenciu, D. V ;*Process Saf. Environ. Prot.* **2021**, *152*, 583.

17. Zhong, L.; Wang, T.; Liu, L.; Du, W.; Wang, S. ;*Sep. Purif. Technol.* **2018**, *202*, 357.

18. Chen, K.; Sari, F. N. I.; Ting, J. ;*Appl. Surf. Sci.* **2019**, *493*, 157.

19. Choi, D. Y.; Heo, K. J.; Kang, J.; An, E. J.; Jung, S.; Lee, B. U.; Lee, H. M.; Jung, J. H. ;*J. Hazard. Mater.* **2018**, *351*, 29.

20. Phan, T. L.; Ching, C. T. ;*Arch. Med. Res.* **2020**, *51*, 455.

21. Zhong, L.; Wang, T.; Liu, L.; Du, W.; Wang, S. ;*Sep. Purif. Technol.* **2018**, *202*, 357.

22. Wang, J.; Ge, Y.; He, Y.; Xu, M.; Cui, X. ;*J. Clean. Prod.* **2019**, *217*, 335.

23. Bian, Y.; Wang, S.; Zhang, L.; Chen, C. ;*Build. Environ.* **2020**, *170*, 106628.

24. Sepahvand, S.; Bahmani, M.; Ashori, A.; Pirayesh, H.; Yu, Q.; Nikkhah Dafchahi, M. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *182*, 1392.

25. Dubey, S.; Rohra, H.; Taneja, A. ;*Heliyon* **2021**, *7*, e07976.

26. Conselho Nacional do Meio Ambiente *Resolução CONAMA n° 491/2018.*; Brazil, 2018; p. 2018.

27. Health Organization, W. ;*Clean Air J.* **2016**, *26*, 6.

28. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo *Decreto estadual n° 59.113/2013*; Brazil, 2013; pp. 1–22.

29. Hinds, W. C. *Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles.*; John Willey & Sons, Ed.; 2nd ed.; New York, 1999.

30. Matulevicius, J.; Kliucininkas, L.; Prasauskas, T.; Buivydiene, D.; Martuzevicius, D. ;*J. Aerosol Sci.* **2016**, *92*, 27.

31. Bortolassi, A. C. C.; Guerra, V. G.; Aguiar, M. L. ;*Sep. Purif. Technol.* **2017**, *175*, 79.

32. Bonfim, D. P. F.; Cruz, F. G. S.; Guerra, V. G.; Aguiar, M. L. ;*Membranes (Basel).* **2021**, *11*, 293.

33. Al-Attabi, R.; Dumée, L. F.; Schütz, J. A.; Morsi, Y. ;*Sci. Total Environ.* **2018**, *625*, 706.

34. Donovan, R. P. *Fabric filtration for combustion sources. Fundamentals and basic technology.*; 1st editio.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985.

35. Tronville, P.; Rivers, R. ;*Ashrae J.* **2016**, *58*, 12.

36. Lista, A. E.; Oishi, M.; Aguiar, M. L. ;*Meio Filtrante* **2018**, *1*, 1.

37. Brincat, J.-P.; Sardella, D.; Muscat, A.; Decelis, S.; Grima, J. N.; Valdramidis, V.; Gatt, R. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2016**, *50*, 175.

38. Kadam, V. V.; Wang, L.; Padhye, R. ;*J. Ind. Text.* **2018**, *47*, 2253.

39. Charvet, A.; Pacault, S.; Bourrous, S.; Thomas, D. ;*Sep. Purif. Technol.* **2018**, *207*, 420.

40. Chellamani, K. P.; Veerasubramanian, D.; Balaji, R. S. V. ;*J. Acad. Ind. Res.* **2013**, *2*, 320.

41. de Almeida, D. S.; Martins, L. D.; Muniz, E. C.; Rudke, A. P.; Squizzato, R.; Beal, A.; de Souza, P. R.; Bonfim, D. P. F.; Aguiar, M. L.; Gimenes, M. L. ;*Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *144*, 177.

42. Bonfim, D. P. F.; Cruz, F. G. S.; Bretas, R. E. S.; Guerra, V. G.; Aguiar, M. L. ;*Polymers (Basel).* **2021**, *13*, 1166.

43. Barnett Group ;*Filtr. Sep.* **2000**, *37*, 28.

44. Pacheco, T. de A. ;*Meio Filtrante* **2013**, *63*.

45. Bortolassi, A. C. C.; Nagarajan, S.; de Araújo Lima, B.; Guerra, V. G.; Aguiar, M. L.; Huon, V.; Soussan, L.; Cornu, D.; Miele, P.; Bechelany, M. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *102*, 718.

46. Matulevicius, J.; Kliucininkas, L.; Martuzevicius, D.; Krugly, E.; Tichonovas, M.; Baltrusaitis, J. ;*J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1.

47. Zhu, M.; Han, J.; Wang, F.; Shao, W.; Xiong, R.; Zhang, Q.; Pan, H.; Yang, Y.; Samal, S. K.; Zhang, F.; Huang, C. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1600353.

48. Sundarrajan, S.; Tan, K. L.; Lim, S. H.; Ramakrishna, S. ;*Procedia Eng.* **2014**, *75*, 159.

49. Sambaer, W.; Zatloukal, M.; Kimmer, D. ;*Chem. Eng. Sci.* **2012**, *82*, 299.

50. Wang, J.; Kim, S. C.; Pui, D. Y. H. ;*J. Aerosol Sci.* **2008**, *39*, 323.

51. Thomas, D.; Pacault, S.; Charvet, A.; Bardin-Monnier, N.; Appert-Collin, J.-C. ;*Sep. Purif. Technol.* **2019**, *215*, 557.

52. Hinds, W. C. In *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*; John Wiley & Sons, 2012; pp. 147–156.

53. Lu, T.; Cui, J.; Qu, Q.; Wang, Y.; Zhang, J.; Xiong, R.; Ma, W.; Huang, C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 23293.

54. Adanur, S.; Jayswal, A. ;*J. Ind. Text.* **2020**, *0*, 152808372098016.

55. Wang, C.; Otani, Y. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 5.

56. Lv, D.; Zhu, M.; Jiang, Z.; Jiang, S.; Zhang, Q.; Xiong, R.; Huang, C. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1800336.

57. Barros, P. M.; Tanabe, E. H.; Aguiar, M. L. ;*Sep. Sci. Technol.* **2016**, *51*, 1042.

58. de Oliveira, A. E.; Aguiar, M. L.; Guerra, V. G. ;*Polym. Bull.* **2021**, *78*, 6387.

59. Balgis, R.; Kartikowati, C. W.; Ogi, T.; Gradon, L.; Bao, L.; Seki, K.; Okuyama, K. ;*Chem. Eng. Sci.* **2015**, *137*, 947.

60. Cao, M.; Gu, F.; Rao, C.; Fu, J.; Zhao, P. ;*Sci. Total Environ.* **2019**, *666*, 1011.

61. Aruchamy, K.; Mahto, A.; Nataraj, S. K. ;*Nano-Structures & Nano-Objects* **2018**, *16*, 45.

62. Canalli Bortolassi, A. C.; Guerra, V. G.; Aguiar, M. L.; Soussan, L.; Cornu, D.; Miele, P.; Bechelany, M. ;*Nanomaterials* **2019**, *9*, 1740.

63. Huang, Z.-X.; Liu, X.; Zhang, X.; Wong, S.-C.; Chase, G. G.; Qu, J.-P.; Baji, A. ;*Polymer (Guildf).* **2017**, *131*, 143.

64. Xiao, B.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Jiang, G.; Liang, M.; Chen, X.; Long, G. ;*Fractals* **2019**, *27*, 1950116.

65. Oliveira, A. E.; Aguiar, M. L.; Guerra, V. G. ;*Aerosol Sci. Eng.* **2021**, *5*, 81.

66. Balamurugan, R.; Sundarrajan, S.; Ramakrishna, S. ;*Membranes (Basel)*. **2011**, *1*, 232.

67. Huang, Z.; Zhang, Y.-Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. ;*Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223.

68. Salussoglia, A. I. P.; Tanabe, E. H.; Aguiar, M. L. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 49334.

69. Bechelany, M.; Drobek, M.; Vallicari, C.; Abou Chaaya, A.; Julbe, A.; Miele, P. ;*Nanoscale* **2015**, *7*, 5794.

70. Palmstrom, A. F.; Santra, P. K.; Bent, S. F. ;*Nanoscale* **2015**, *7*, 12266.

71. Wang, J.; Kim, S. C.; Pui, D. Y. H. ;*Aerosol Sci. Technol.* **2008**, *42*, 722.

72. Guibo, Y.; Qing, Z.; Yahong, Z.; Yin, Y.; Yumin, Y. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 1061.

73. Xiao, B.; Wang, W.; Zhang, X.; Long, G.; Fan, J.; Chen, H.; Deng, L. ;*Powder Technol.* **2019**, *349*, 92.

74. Xiao, B.; Zhang, X.; Jiang, G.; Long, G.; Wang, W.; Zhang, Y.; Liu, G. ;*Fractals* **2019**, *27*, 1950062.

75. Lv, M.; Liu, Y.; Geng, J.; Kou, X.; Xin, Z.; Yang, D. ;*Biosens. Bioelectron.* **2018**, *106*, 122.

76. Cho, C.; Chang, Y.; Lin, Y.-Z.; Jiang, D.; Chen, W.-H.; Lin, W.; Chen, C.; Rwei, S.; Kuo, C. ;*J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2020**, *106*, 206.

77. Qin, X.; Wang, S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1285.

78. Barhate, R.; Ramakrishna, S. ;*J. Memb. Sci.* **2007**, *296*, 1.

79. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 91.

80. Huang, J. J.; Tian, Y.; Wang, R.; Tian, M.; Liao, Y. ;*Sep. Purif. Technol.* **2020**, *237*, 116377.

81. Leung, W. W. F.; Sun, Q. ;*Sep. Purif. Technol.* **2020**, *250*, 116886.

82. Ahn, Y. C.; Park, S. K.; Kim, G. T.; Hwang, Y. J.; Lee, C. G.; Shin, H. S.; Lee, J. K. ;*Curr. Appl. Phys.* **2006**, *6*, 1030.

83. Salussoglia, A. I. P.; de Souza, C. W. O.; Tanabe, E. H.; Lopes Aguiar, M. ;*Environ. Technol.* **2022**, *43*, 301.

84. Sun, Z.; Yue, Y.; He, W.; Jiang, F.; Lin, C.; Pui, D. Y. H.; Liang, Y.; Wang, J. ;*Build. Environ.* **2020**, *180*, 107020.

85. Song, J.; Zhao, Q.; Meng, C.; Meng, J.; Chen, Z.; Li, J. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 49380.

86. Wang, N.; Raza, A.; Si, Y.; Yu, J.; Sun, G.; Ding, B. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *398*, 240.

87. Zhu, M.; Xiong, R.; Huang, C. ;*Carbohydr. Polym.* **2019**, *205*, 55.

88. Hu, M.; Yin, L.; Low, N.; Ji, D.; Liu, Y.; Yao, J.; Zhong, Z.; Xing, W. ;*J. Memb. Sci.* **2020**, *594*, 117467.

89. Li, M.; Feng, Y.; Wang, K.; Yong, W. F.; Yu, L.; Chung, T. ;*Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 10041.

90. Liu, B.; Zhang, S.; Wang, X.; Yu, J.; Ding, B. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *457*, 203.

91. Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 1197–1211.

92. de Almeida, D. S.; Duarte, E. H.; Hashimoto, E. M.; Turbiani, F. R. B.; Muniz, E. C.; de Souza, P. R.; Gimenes, M. L.; Martins, L. D. ;*Polym. Test.* **2020**, *81*, 106206.

93. Liu, F.; Li, M.; Shao, W.; Yue, W.; Hu, B.; Weng, K.; Chen, Y.; Liao, X.; He, J. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *557*, 318.

94. Mao, X.; Si, Y.; Chen, Y.; Yang, L.; Zhao, F.; Ding, B.; Yu, J. ;*RSC Adv.* **2012**, *2*, 12216.

95. de Almeida, D. S.; Scacchetti, F. A. P.; Santos, R.; Aguiar, M. L.; Beal, A.; Rudke, A. P.; Santana, M. H. de S.; Lisboa, A. M. V.; Bezerra, F. M.; Martins, L. D. ;*Environ. Technol.* **2021**, *0*, 1.

96. Akduman, C. ;*J. Ind. Text.* **2021**, *50*, 1239.

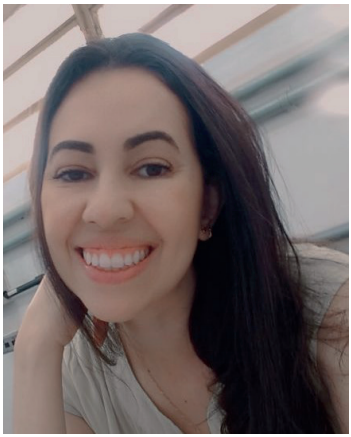
97. Liu, Z.; Shang, S.; Chiu, K.; Jiang, S.; Dai, F. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *107*, 110308.

98. Zander, N.; Gillan, M.; Sweetser, D. ;*Materials (Basel).* **2016**, *9*, 247.

99. Daels, N.; De Vrieze, S.; Sampers, I.; Decostere, B.; Westbroek, P.; Dumoulin, A.; Dejans, P.; De Clerck, K.; Van Hulle, S. W. H. ;*Desalination* **2011**, *275*, 285.

100. Souzandeh, H.; Wang, Y.; Netravali, A. N.; Zhong, W. ;*Polym. Rev.* **2019**, *59*, 651.

SOBRE OS AUTORES



DANIELA PATRÍCIA FREIRE BONFIM: Atua como professora assistente no Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental no Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET-MG). Possui doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos e mestrado e graduação também em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações de Separação e Mistura, atuando principalmente em temas relacionados à Gestão Ambiental e da Qualidade do ar. Atua no desenvolvimento de membranas poliméricas fibrosas através da técnica de Eletrofiação (em escala micro e nanométrica) para aplicações em filtração de ar/ controle da poluição do ar assim como a caracterização desses meios filtrantes.
http://lattes.cnpq.br/6489214115244937

VÁDILA GIOVANA GUERRA BÉTTEGA: É docente do departamento de engenharia química da Universidade Federal de São Carlos desde 2009, sendo atualmente professora associada. Possui graduação e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: Poluição do ar, limpeza de gases, equipamentos para controle de materiais particulados, filtração de partículas micrométricas e nanométricas, lavadores de gases, precipitadores eletrostáticos, caracterização de partículas, atomização de líquido e medida de tamanho de gotas.
http://lattes.cnpq.br/0752059622240208

MÔNICA LOPES AGUIAR: Professora Titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Possui doutorado e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos e graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações de Separação e Mistura, atuando principalmente nos seguintes temas: filtração de ar e gases, filtros de tecido, filtros de mangas, nanofiltração, meios filtrantes, caracterização de partículas, monitoramento do ar atmosférico e indoor.
http://lattes.cnpq.br/0431688649128529

CAPÍTULO 10

FIBRAS ELETROFIADAS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIOS LÍQUIDOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131210

Augusto D. Alvarenga
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Ana L. Mulkson
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Rafaela S. Andre
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Rodrigo Schneider
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Luiza A. Mercante
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador – BA

Daniel S. Correa
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

10.1 INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos por poluentes como metais pesados, resíduos de agrotóxicos, de fármacos, e microrganismos patogênicos tem gerado grande preocupação mundial devido aos potenciais impactos para a saúde humana e meio ambiente.[1,2] A presença desses contaminantes nos efluentes de estações de tratamento de água e esgoto demanda melhora na eficiência dos processos atualmente empregados para remoção dessas substâncias.[3] Além disso, estima-se que cerca de 700.000 mortes por ano estão associadas à má qualidade da água.[4] Sendo assim, novas tecnologias que possam prover água potável a partir

de água doce e/ou salgada vêm sendo amplamente investigadas.[5]

Neste contexto, processos de purificação de água empregando membranas vêm ganhando destaque devido ao baixo custo, facilidade operacional, versatilidade, alta eficiência e capacidade de reutilização.[6–9] Essas membranas são capazes de remover os poluentes por exclusão de tamanho (Fig. 10.1A) ou por adsorção (Fig. 10.1B).[10] De um modo geral, os processos por exclusão de tamanho são governados pela retenção de partículas maiores que os poros interfibras da membrana, enquanto a adsorção das moléculas/íons dissolvidas no meio aquoso ocorre por meio de interações físico-químicas.[10,11] Atualmente, diversos materiais vêm sendo utilizados para o desenvolvimento de membranas, incluindo polímeros, materiais cerâmicos, materiais carbonáceos e resíduos agroindustriais, os quais podem ser empregados separadamente ou combinados com o intuito de modular as características físico-químicas do material final.

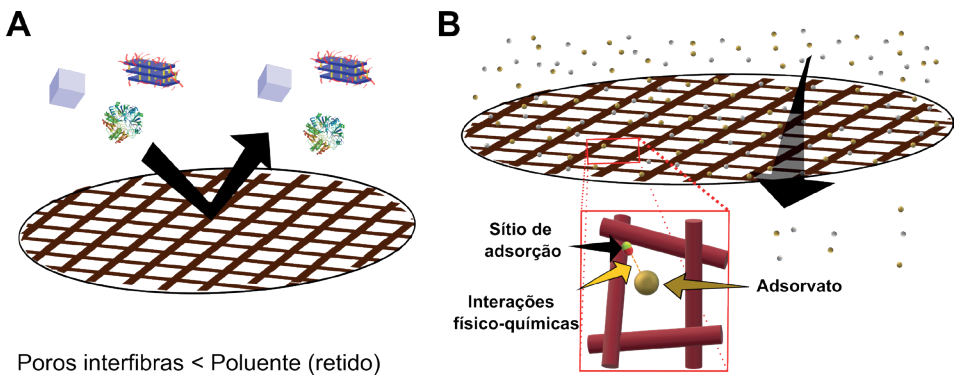


Figura 10.1. Ilustração esquemática do processo de remoção de poluentes empregando membranas por (A) exclusão por tamanho e (B) adsorção.

Dentre as diferentes metodologias que vêm sendo empregadas para obtenção de membranas de separação, o uso da técnica de eletrofiação é altamente atrativo para obtenção de membranas de micro/nanofibras devido à grande versatilidade da técnica, a qual permite a obtenção de membranas de diferentes composições (poliméricas, cerâmicas, metálicas ou compósitas) com elevada razão área superficial/volume, desempenho mecânico ajustável, com custo relativamente baixo e fácil modificação superficial.[12] Além disso, as membranas eletrofiadas possibilitam o controle do tamanho e da interconectividade de poros que, por sua vez, oferecem um alto desempenho em sistemas contínuos com controle do fluxo do permeado e baixa queda de pressão.[13,14] A versatilidade de materiais utilizados é particularmente importante para o tratamento de água, uma vez que as membranas necessitam de propriedades ajustáveis para remover de forma seletiva íons, óleos, moléculas orgânicas ou microrganismos.[12] Para isso, certas características devem ser moduladas para melhorar a performance da membrana quanto

à disponibilidade de grupos funcionais, hidrofilicidade/hidrofobicidade, carga superficial, rugosidade, propriedades mecânicas e/ou térmicas.

10.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIOS LÍQUIDOS POR MEMBRANAS

Conforme mencionado, a remoção de poluentes em meios líquidos por membranas pode ser governada por dois processos: exclusão de tamanho e/ou adsorção. Na filtração por exclusão de tamanho ocorre o transporte de massa do meio aquoso por difusão pelos poros da membrana, enquanto as partículas que são maiores que os poros ficam retidas na membrana, conforme mostrado na Figura 10.1. A eficiência deste processo é influenciada principalmente pela porosidade da membrana, a qual irá influenciar a eficiência de retenção, o fluxo e a queda de pressão. Uma importante característica das membranas submetidas à filtração por exclusão de tamanho é a resistência mecânica, que deve ser alta o suficiente para suportar o acumulo do filtrado juntamente com o aumento da pressão.[15]

Os processos de filtração por exclusão de tamanho são geralmente classificados de acordo com o tamanho dos poros da membrana e o tamanho das partículas, conforme ilustrado na Figura 10.2. De acordo com esses critérios, as membranas podem ser classificadas como: (i) membranas de microfiltração (MF) (dimensões dos poros: 0,1 a 10 μm), geralmente empregadas para remoção de partículas suspensas, protozoários, bactérias; (ii) membranas de ultrafiltração (UF) (dimensões dos poros: 0,01 a 0,1 μm) para remoção de vírus, proteínas, coloides e emulsões de óleos ou (iii) membranas de nanofiltração (NF) (dimensões dos poros: 0,001 a 0,01 μm) e osmose reversa (OR) (dimensões dos poros: 0,0001 a 0,001 μm) para remoção de íons e contaminantes orgânicos.[10,14]

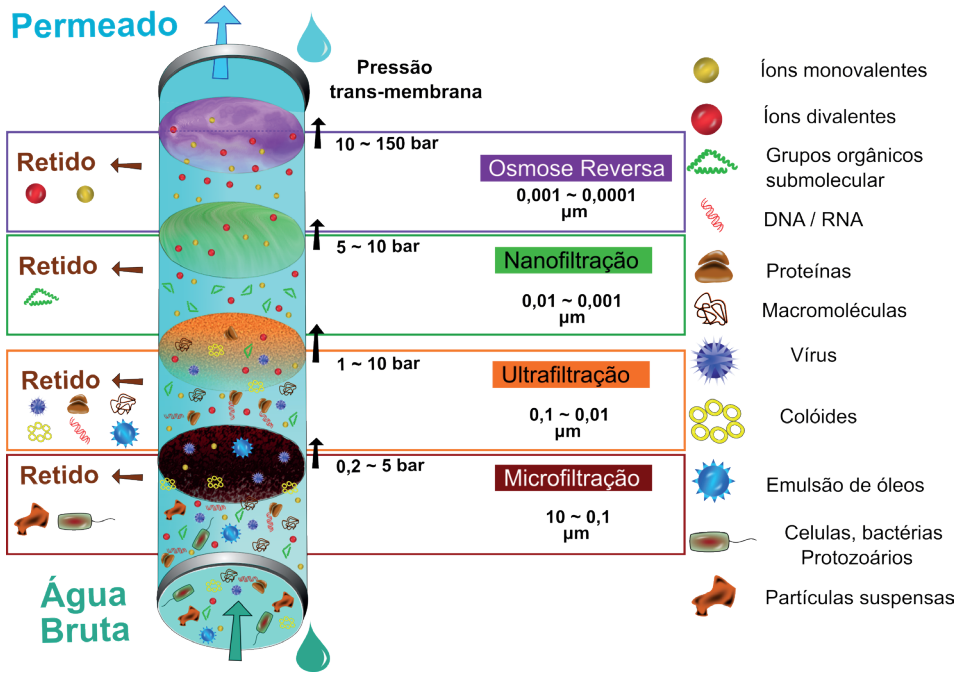


Figura 10.2. Representação esquemática dos diferentes tipos de filtração por exclusão de tamanho.

A adsorção é um processo de transferência de massa de soluto (adsorvato) do meio líquido para a superfície sólida da membrana (adsorvente).[16] Esse processo envolve três etapas principais: (1) transferência de massa externa: transporte do adsorvato do seio da solução até a superfície do adsorvente; (2) difusão intra-partícula: transporte do adsorvato pelos poros da membrana; (3) adsorção no sítio: formação da interação física ou química entre o adsorvato e o adsorvente.[16] A eficiência e o mecanismo de adsorção são influenciados por características de superfície como hidrofilicidade/hidrofobicidade, natureza dos sítios ativos e do adsorvato, rugosidade das fibras, características morfológicas como área superficial, tamanhos dos poros e espessura da membrana, e por fim, características do meio que incluem pH, temperatura e a presença de interferentes químicos que podem gerar uma competição pelos sítios ativos de adsorção.[17,18] Todas essas características também influenciam no processo de adsorção em leito fixo (fluxo contínuo), o qual é geralmente empregado para escalonamento do processo.[16]

10.3 APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE FIBRAS ELETROFIADAS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES

O uso de membranas de micro/nanofibras eletrofiadas vem ganhando destaque como uma abordagem promissora para a remoção de microrganismos, separação água/óleo, remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (como íons metálicos) e em processos de dessalinização, como será discutido nas próximas seções.

10.3.1 Remediação de microrganismos

A contaminação de água potável com microrganismos patogênicos, incluindo bactérias, vírus e protozoários, acima dos limites recomendados, pode trazer sérios riscos à saúde humana. Os micróbios patogênicos comumente detectados no abastecimento de água estão relacionados à disenteria, febre tifoide, vômito, cólera, entre outras doenças.[19] As infecções virais também podem ocorrer em corpos de água e estão relacionados a doenças respiratórias, gastrointestinais, meningite, hepatites.[20,21] Os vírus possuem capacidade de infecção em menores concentrações com risco de levarem ao desenvolvimento de doenças a uma taxa de 10 a 10000 vezes superior comparados aos patógenos bacterianos.[22] Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias capazes de remover microrganismos de forma eficiente e de fácil operação são necessárias.

Nos últimos anos, membranas baseadas em nanofibras têm sido empregadas para remoção de microrganismos por adesão celular, exclusão por tamanho, interação eletrostática, e pela ação antimicrobiana através da incorporação de agentes biocidas às nanofibras (Fig. 10.3).[11] No processo de remediação de microrganismos por exclusão por tamanho, a porosidade e o diâmetro dos poros interfibras são os principais pontos a serem controlados.[13] No caso particular das bactérias, as características do processo são importantes, pois sua natureza flexível e capacidade de compressão em condições de pressões e altos fluxos podem levar à sua deformação e permeação pelos poros interfibras da membrana (Fig. 10.3B).[22] Por exemplo, mantas de nanofibras de poliacrilonitrila/politereftalato de etileno (PAN/PET) com espessura de 200 ± 10 µm apresentaram alto fluxo com baixa queda de pressão e alta eficiência para retenção da bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*).[13] Os autores observaram que a diminuição do diâmetro das nanofibras de 450 nm para 100 nm levou à redução no tamanho médio dos poros interfibras de 1,8 μm para 0,22 μm, garantindo a remoção de 100 % de *E. coli* presente no meio. A alta eficiência está associada ao tamanho médio dos poros da membrana formada por nanofibras, o qual é inferior ao tamanho médio da bactéria (que possui dimensões de aproximadamente 2 μm × 1 μm). Em outro trabalho, nanofibras de fibras de vidro (FV), poli(álcool vinílico) e FV (PVA/FV) e cloreto de benzil trietilamônio-PVA/FV (BTEAC-PVA/FV) foram testadas em relação à eficiência de retenção de *E. Coli* e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). A diminuição do diâmetro de 1,10 μm para 0,78 μm após a combinação com PVA mostrou uma tendência positiva na eficiência de retenção. As nanofibras BTEAC-PVA/FV tiveram um ganho adicional devido à adsorção e inativação do agente antimicrobiano BTEAC.[23]

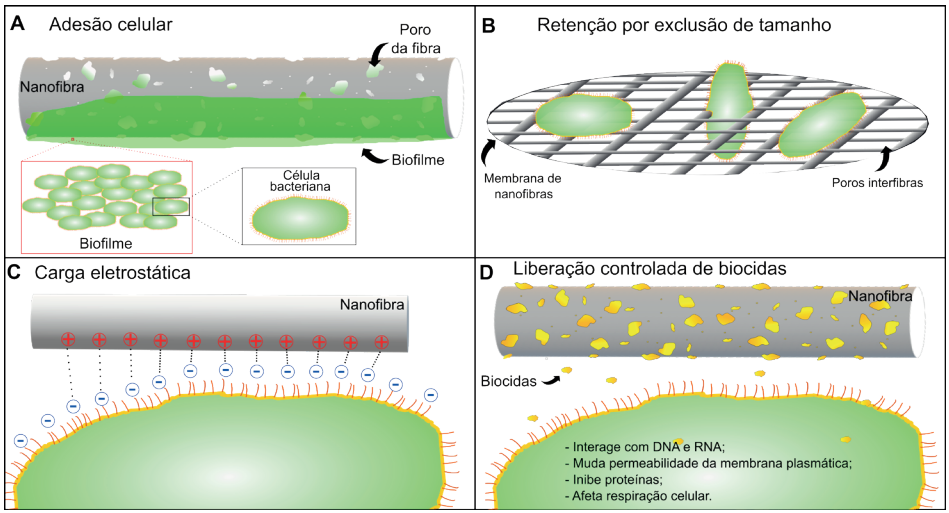


Figura 10.3. Remoção de microrganismos por: (A) adesão celular, (B) exclusão por tamanho, (C) imobilização bacteriana por interação eletrostática e (D) liberação controlada de biocidas.

Vírus são geralmente removidos por membranas de NF ou OR, devido à sua pequena dimensão (~ 20 a 100 nm).[24] No entanto, os poros interfibras de membranas de NF e OR são facilmente obstruídos, levando à queda de pressão, perda de eficiência e altos gastos de energia. Dessa forma, membranas que possibilitem a remoção de vírus por adsorção também vêm sendo empregadas.[25] Nesse contexto, Bai e coautores[26] avaliaram a influência da composição de nanofibras no processo de adsorção do parvovirus suíno, e observaram que a combinação de quitosana quaternizada com grafeno levou à remoção de 95 % dos vírus presentes em meio aquoso. A alta eficiência de adsorção foi atribuída às cargas positivas, advindas da quitosana quaternizada, combinadas com a hidrofobicidade do grafeno. Em outro trabalho foi observado que a utilização de polímeros catiônicos, como a polietilenoimina (PEI),[25] resultou no aumento da rugosidade de nanofibras de PAN modificadas com tetratiomolibdato de amônio (TTMA) e ortossilicato de tetraetila (TEOS)[27] o que também contribuiu para a adsorção do vírus norovírus.

Dentro do contexto de remoção de microrganismos com nanofibras contendo agentes biocidas, os extratos de plantas e os nanomateriais inorgânicos são as estratégias mais comumente empregadas.[28] Esses agentes biocidas agem ligando-se à membrana plasmática influenciando na sua permeabilidade, proteínas, ácidos nucleicos (DNA e RNA), metabólitos e organelas, afetando assim rotas bioquímicas e causando a morte celular (Fig. 10.4).[6,29] Além disso, nanopartículas inorgânicas podem apresentar atividade antimicrobiana devido às suas propriedades catalíticas/fotocatalíticas.[22,30] Neste contexto, nanoestruturas de prata têm sido amplamente empregadas para funcionalização de membranas de nanofibras eletrofiadas visando à remoção de microrganismos.[22,31] Por exemplo, nanofibras de PAN modificadas com polianilina (PANI) e nanofios de Ag

(PAN/PANI/AgNWs) com diâmetros de fibras entre 140 e 200 nm e poros interfibras de aproximadamente 13,8 nm foram capazes de remover as bactérias *E. coli* e *S. aureus* por filtração. Além disso, a presença de AgNWs possibilitou a inativação de cerca de 50% a mais das bactérias, quando comparado às nanofibras sem AgNWs.[32] Comportamentos similares foram observados após a incorporação de nanopartículas de prata à nanofibras de carbono contendo óxido de vanádio e funcionalizadas com nanopartículas de prata (Ag@V-CNF).[33] Em outro trabalho, Shalaby e colaboradores compararam a atividade bactericida de nanofibras de PAN funcionalizadas com nanopartículas de Ag, Cu e Zn[34], cujas membranas apresentaram atividade bactericida tanto para bactérias Gram-positivas (*S. aureus*) como para Gram-negativa (*E. coli*). Além de nanopartículas metálicas, óxidos metálicos também vêm sendo empregados em associação às fibras eletrofiadas para remoção/inativação de microrganismos. Nesse contexto, Ungur e Hruza avaliaram a atividade antibacteriana de nanofibras de poliuretano (PU) decoradas com partículas de CuO_2.[31] A funcionalização com partículas de CuO_2 se mostrou como uma estratégia eficiente para inativação de bactérias Gram-positivas (*Estafilococos gallinari*) e Gram-negativas (*E. coli*).

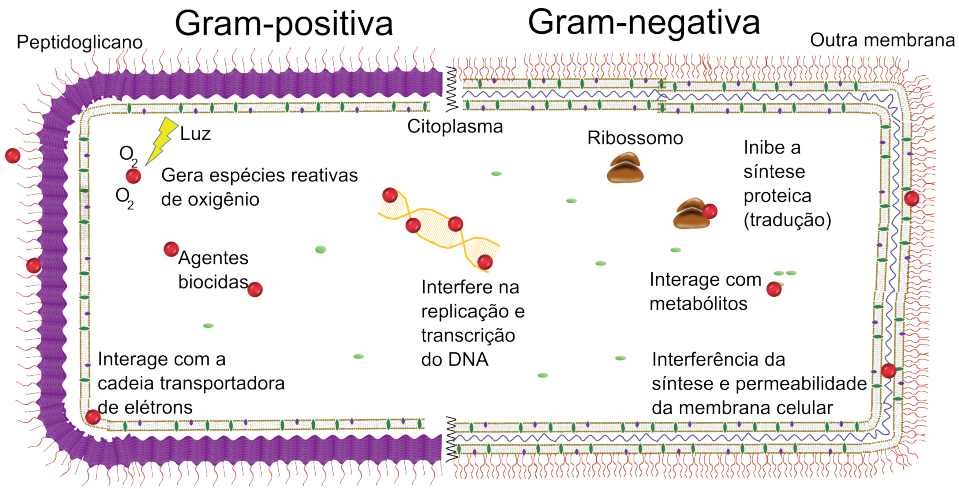


Figura 10.4 Diferentes mecanismos de ação de agentes biocidas. Adaptada da referência [35] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2019 R.E. Duval, *et al.*

Tratando-se de aplicações ambientais, a utilização de materiais ambientalmente amigáveis (do inglês, *ecofriendly*) é altamente desejável. Neste sentido, membranas de nanofibras de glucomanano (polissacarídeo extraído de raízes da planta Konjac) e PVA funcionalizadas com nanopartículas de ZnO foram utilizadas para remoção de bactérias Gram positivas e Gram negativas.[36] O ZnO interage eletrostaticamente com a membrana plasmática afetando sua permeabilidade, interagindo com organelas e nutrientes intracelulares, interferindo nos processos bioquímicos bacterianos.[37] Os autores observaram

que a incorporação de 1% de ZnO em nanofibras de glucomanano e PVA resultou na maior eficiência de desinfecção. Análises por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) revelaram baixa lixiviação das nanopartículas após 48 horas, demostrando a forte adesão do ZnO ao PVA e a possibilidade de utilização destas membranas como filtros de água.

A quitosana, além de ser um polímero biocompatível e biodegradável, apresenta atividade bactericida[38] que pode ser combinada a fibras eletrofiadas. A quitosana interage com a membrana plasmática afetando sua permeabilidade e provocando a morte celular.[39] Quitosanas de menor peso molecular podem atravessar as membranas plasmáticas e inibir a síntese de mRNA e a transcrição de DNA.[40,41] Sua ação antimicrobiana tende a ser mais efetiva contra bactérias Gram-negativas, devido à interação dos grupamentos carregados positivamente na estrutura quitosana.[40] Por exemplo, Cooper e colaboradores[42] demonstraram que a incorporação de 25% de quitosana (85% deacetilada) a nanofibras de policaprolactona (PCL) levou a uma redução de até 50% de colônias de *S. aureus* (Gram-positiva) quando comparado às nanofibras de PCL, suportando o fluxo de 7000 L m^2 h^{-1} a uma pressão de 3 KPa. Maiores concentrações de quitosana levaram à diminuição na resistência mecânica, desfavorecendo o processo de filtração. Além disso, as membranas demostraram capacidade de remoção de *S. aureus* maiores que 300 nm por exclusão de tamanho.

Além dos polímeros previamente citados, mantas de nanofibras de poli(ácido lático) (PLA)[43], poli (dimetilsiloxano) (PDMS)[46] e acetato de celulose[47] também vêm sendo empregadas para remoção de microrganismos. Esses materiais, por si só, não apresentam atividade bactericida, mas podem ser utilizados na remediação por exclusão de tamanho.

10.3.2 Separação água/óleo

Membranas de micro/nanofibras eletrofiadas também vêm sendo aplicadas em sistemas para filtração/separação de misturas água-óleo.[48–51] Neste contexto, dois tipos de sistemas de filtração podem ser produzidos, baseados na (i) rejeição de água ou (ii) rejeição de óleo. No primeiro caso (i), o líquido que será permeado é o óleo e a água ficará retida na membrana hidrofóbica, enquanto que no segundo caso (ii), membranas hidrofílicas irão reter o óleo e a água será permeada.[15] Durante o processo de separação dos dois líquidos é válido ressaltar que eles interagem de diferentes maneiras com a superfície das fibras, de acordo com a afinidade química líquido-sólido, e isso se deve à natureza química distinta da água (polar) e do óleo (apolar).[52] Dessa forma, as funcionalizações e grupamentos químicos presentes na superfície das fibras eletrofiadas exercem forte influência sobre a performance final da membrana filtrante. Medidas de ângulo de contato fornecem uma relação entre a tensão superficial da fase sólida (superfície das membranas eletrofiadas) com a fase líquida e, portanto, são bastante úteis como ferramenta de caracterização deste

tipo de membrana.[52] Segundo a definição clássica, superfícies hidrofílicas apresentam alta energia de superfície, maior afinidade com a água do que com o ar, apresentando valores de ângulo de contato com a água menores que 90°.[52,53] Já uma superfície hidrofóbica tem baixa energia de superfície e apresenta ângulos de contato com a água superiores a 90°.[53,54]

Yang e coautores[55] avaliaram a influência do tamanho dos poros interfibras de uma membrana de nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) decoradas com partículas de SiO_2 na retenção dos óleos octano, hexadecano e diesel. O controle dos poros foi feito através da variação do tempo de deposição das nanofibras no coletor. Os autores verificaram que o aumento do tempo de deposição das fibras levou à diminuição no tamanho médio dos poros da membrana. Considerando o diâmetro da gota de óleo entre 2 a 4 mm, os autores escolheram o tempo de 90 minutos para deposição das fibras, originando uma membrana com diâmetro médio de poro de 5,4 mm. Conjuntamente, eles observaram que a presença de partículas de SiO_2 teve papel fundamental para favorecer a interação da superfície com os óleos, diminuindo o ângulo de contato dos óleos, e também contribui para o aumento da rugosidade das fibras resultando em uma maior capacidade de captura das gotas de óleo por interceptação e colisão. Assim, a membrana de PVDF funcionalizada com SiO_2 apresentou uma maior eficácia para separação das gotículas de óleo por exclusão de tamanho em comparação com a membrana pura.[55]

Almasian e colaboradores[56] desenvolveram nanofibras de PAN modificadas com polidopamina (PDA) e surfactante não-iônico tergitol® para adsorção de óleo diesel e óleo de motor em misturas aquosas. A primeira modificação com PDA induziu uma diminuição no ângulo de contato da água com as nanofibras de PAN de 71,2° para 19,4°. Por outro lado, a segunda modificação com tergitol graftizado levou a um aumento da hidrofobicidade (159,1°) e a uma diminuição da energia total de superfície de 36,6 mN m^{-1} para 19,2 mN m^{-1}. A diminuição da energia total de superfície se deve à natureza apolar do surfactante, o que aumentou a afinidade da membrana pelos óleos diesel e de motor, contribuindo para a adsorção de 297,16 g de óleo de motor e 125,06 g de diesel por grama das nanofibras de PDA-PAN graftizadas. De acordo com os autores, esse comportamento se deve ao bloqueio dos grupos hidroxilas PDA-PAN pela presença do tergitol, diminuindo a contribuição polar da energia de superfície e aumentando a contribuição da energia dispersiva, que acaba se pronunciando como uma maior afinidade pelos óleos. Esses resultados foram superiores à performance da membrana de PAN não modificada (≈ 20 g g^{-1}) e da membrana de PAN modificada apenas com PDA (≈ 10 g g^{-1}) para os dois óleos.

Kang e colaboradores[57] avaliaram a performance de uma membrana filtrante composta por nanofibras de PLA, PDA e β-ciclodextrina (PLA@PDA@β-CD) (Fig. 10.5A) para remoção de éter de petróleo, isooctano, N-hexano e diesel. As modificações das nanofibras de PLA com PDA e β-CD resultaram na diminuição do tamanho médio dos poros interfibras de 2,79 μm para 1,30 μm (Fig. 10.5B). Além disso, a modificação com β-CD levou a um aumento do fluxo de água permeado, atingindo o valor de 1500 L m^{-2} h^{-1}, superior

ao observado para a fibra não modificada PDA@PLA (900 L m^{-2} h^{-1}). Este comportamento foi atribuído principalmente à hidrofilicidade da membrana conferida pela presença β-CD, indicando que o fluxo através da membrana é induzido pelos grupamentos funcionais da β-CD e não somente pelo tamanho dos poros da membrana.[57] Como resultado, a membrana β-CD-PDA@PLA NF apresentou um desempenho de separação para emulsão óleo-em-água (Fig. 10.5C-D), superior a 99 % para os diferentes óleos (éter de petróleo, isoctano, N-Hexano e óleo diesel), conforme mostrado na Figura 10.5E.

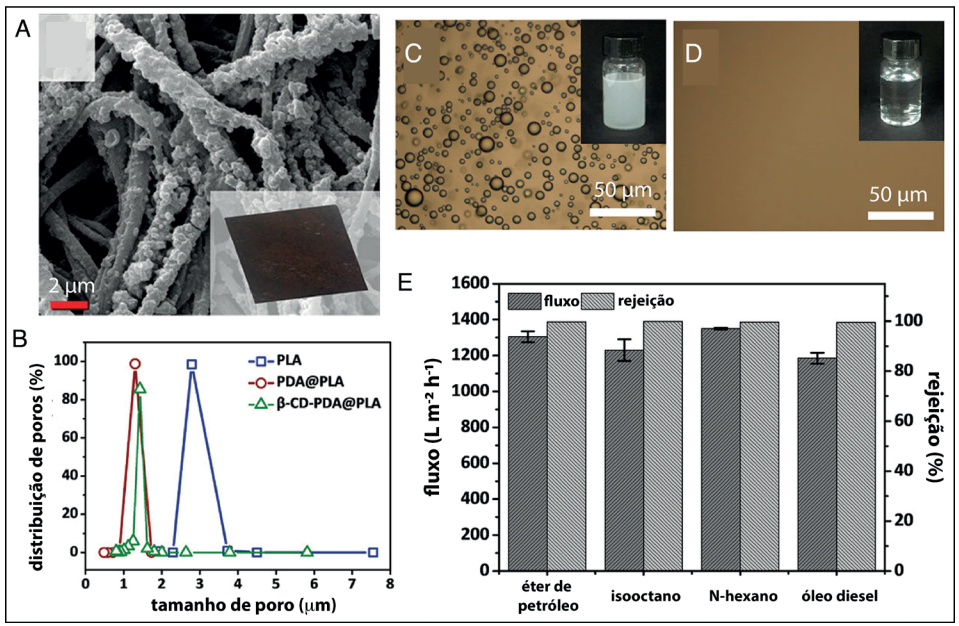


Figura 10.5. (A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura e foto da membrana composta por nanofibras de PLA@PDA@β-CD, (B) distribuição dos poros das membranas de PLA, PDA@PDA e PLA@PDA@β-CD, imagens de microscopia ótica (C) da emulsão e (D) do filtrado e (E) fluxo e rejeição da membrana de PLA@PDA@β-CD para diferentes óleos. Adaptada com permissão da referência [57]. Copyright 2018 American Chemical Society.

A funcionalização de micro/nanofibras com nano/microestruturas de TiO_2,[58] ZnO,[59], CuO,[60] Ag,[61] dissulfeto de molibdênio e de tungstênio,[62] carbonato de cálcio ($CaCO_3$),[63] e redes organometálicas[64] (MOFs, do inglês *metal organic framework*) também se apresenta como estratégia promissora para separação de óleo/água. A introdução desses materiais melhora a performance da membrana devido a uma alteração na rugosidade[64] e/ou hidrofilicidade das membranas,[59,63] contribuindo para elevar a área superficial para adsorção e/ou aumento do fluxo do permeado em sistemas filtrantes.

10.3.3 Remediação de poluentes orgânicos

Nas últimas décadas, os poluentes orgânicos persistentes (POPs, do inglês *persistent organic pollutants*) tornaram-se uma classe importante de poluentes ambientais. De acordo com a Convenção de Estocolmo, esses poluentes constituem uma variedade de compostos que, além de sua grande persistência no meio ambiente, são caracterizados pela semivolatilidade, hidrofobicidade, bioacumulação e toxicidade.[65] Neste contexto, membranas de nanofibras eletrofiadas vêm sendo aplicadas como uma solução para a remoção de uma ampla variedade de poluentes orgânicos persistentes, incluindo corantes sintéticos,[66–68] compostos fenólicos,[69–72] pesticidas,[73] fármacos,[72,74–76] hormônios[77,78] e produtos de cuidado pessoal,[76] como mostrado na Tabela 10.1.

Tabela 10.1. Exemplos de membranas aplicadas na remoção de íons metálicos em sistemas aquosos.

Composição da membrana	Contaminante	Capacidade de adsorção (mg g^{-1})	Ciclos de reuso	Ref
PAN/CNTs/ZIF-67	Verde de malaquita	198,1	10	66
ANFMs	Alaranjado de metila	406,6	6	67
PAA/β-CD	Azul de metileno	826,45	5	68
PVA/PAA/GO-COOH@ PDA	Vermelho do congo, Azul de metileno e Rodamina B	9,62; 25,91 e 6,75	10	79
PVA/Alg/CS	Fenol	10,03	4	69
PMMA	Fenol	3,73	-	70
PVDF-PVP-MnO_2	Bisfenol A	-	4	71
CNFs	Ciprofloxacina, Bisfenol A e 2-Clorofenol	0,68; 4,82 e 6,18[#]	-	72
GO/CNF	Metil paration	9,20	-	80
PAN/β-CD	Atrazina	23,53	-	81
PAF-45-PP	Ibuprofeno, Cloroxilenol e *N,N*-dietil-meta-toluamida	613,5; 429,2 e 384,6	10	76
PVDF/PVP/TiO_2	Estradiol	5,93	-	82

PAN: poliacrilonitrila; CNTs: nanotubos de carbono; ANFMs: ANFMs: membranas de nanofibras contendo aldeído; PAA: ácido poli(acrílico); β-CD: β -ciclodextrina; PVA: poli(álcool vinílico); Alg: alginato; CS: quitosana; PMMA: poli(metil metacrilato); CNFs: nanofibras de carbono; GO: óxido de grafeno; PAF-45-PP: nanofibras de polianilina/poliacrilonitrila funcionalizadas com estrutura aromática porosa; PVDF: poli(fluoreto de vinilideno); PVP: polivinilpirrolidona.

[#]Resultados reportados em mmol g^{-1}.

Como pode ser observado na Tabela 10.1, apesar de membranas não funcionalizadas poderem ser empregadas para remoção de POPs, a maioria dos trabalhos reporta o uso de membranas compósitas/híbridas. Neste sentido, diferentes tipos de materiais, incluindo nanowhiskers,[83] carvão ativado,[84] nanotubos de carbono,[85] nanomateriais 2D,[86,87] nanopartículas de óxido metálico,[71,75] MOFs[88–90] e ciclodextrinas[68] vêm sendo empregados

em associação às nanofibras de polímeros sintéticos e naturais. Por exemplo, Zhao e colaboradores[76] reportaram a aplicação de uma membrana de nanofibras de PANI e PAN modificada por estrutura aromática porosa (PAF-45-PP) como material adsorvente e reutilizável para remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais. A membrana compósita de PAF-45-PP FM foi aplicada para a adsorção dos poluentes ibuprofeno (IBPF), cloroxilenol (CLXN) e *N,N*-dietil-meta-toluamida (DEET) (Fig. 10.6Ai). Conforme mostrado na Figura 10.6Aii, as capacidades máximas de adsorção de PAF-45-PP para IBPF, CLXN e DEET foram 613,50, 429,18 e 384,61 mg g^{-1}, respectivamente, cujos valores são muito superiores aos valores obtidos utilizando as membranas de PAN e PANI-PAN. Os autores propuseram que o mecanismo de adsorção se baseia na captura dos poluentes pelos poros das fibras, por interações hidrofóbicas e interações do tipo π-π, conforme esquematizado na Fig. 10.6Aiii. Além disso, após dez ciclos de adsorção-dessorção, as capacidades de adsorção para os três compostos sofreram pequena alteração.

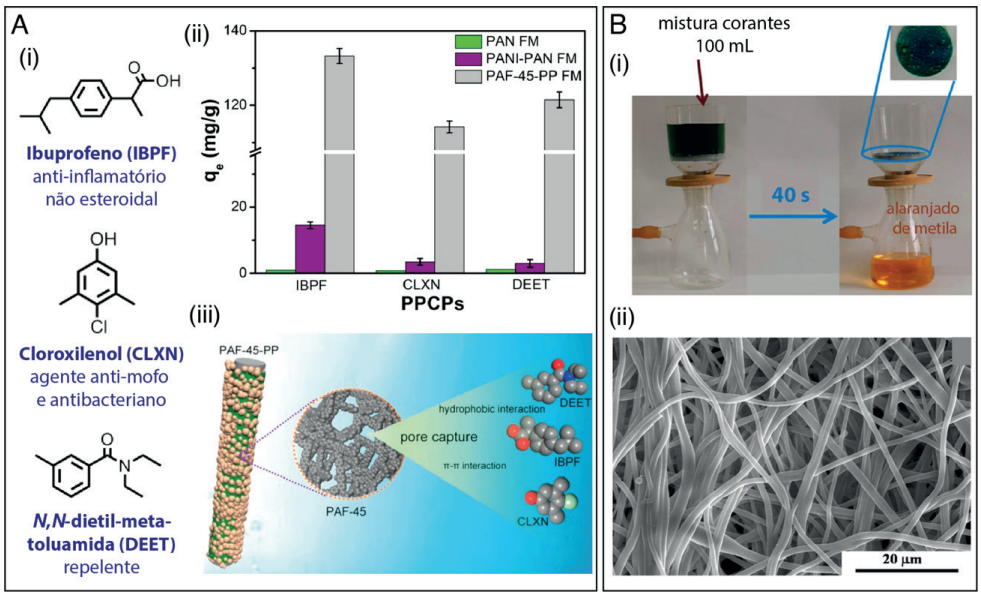


Figura 10.6. (A) (i) Estruturas química dos poluentes orgânicos IBPF, CLXN e DEET; (ii) Capacidade de adsorção dos poluentes para as diferentes membranas (concentração do poluente = 50 mg L^{-1} e dosagem do adsorvente = 0,2 g L^{-1}); (iii) Mecanismo de adsorção proposto. Adaptada com permissão da referência [76]. Copyright 2019 American Chemical Society. (B) (i) Aparato experimental usado para filtração dinâmica da solução contendo os corantes azul de metileno/alaranjado de metila; (ii) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanofibras após 5 ciclos de adsorção-dessorção. Adaptada com permissão da referência [68]. Copyright 2015 American Chemical Society.

CDs têm sido amplamente empregadas para fins de separação, purificação e filtração devido à sua propriedade única de formar complexos de inclusão não covalentes do tipo hospedeiro (CD)-hóspede (POPs).[91] Por exemplo, nanofibras de polietersulfona (PES) modificadas com β-ciclodextrina (βCDP) foram empregadas como membrana para remoção do hormônio esteroide estradiol (E2) e do pesticida clorpirifós (CP).[92] Estudos de adsorção estática revelaram que a presença da βCDP melhorou a performance da membrana em 20% para remoção do E2 e em 80% para remoção do CP. Testes de reuso demonstraram que as membranas apresentaram capacidade de reutilização por até 5 ciclos após lavagem com etanol. Em outro trabalho, nanofibras de poli(ácido acrílico) (PAA) modificadas com β-CD (PPA/β-CD) foram empregadas para separação de corantes.[68] A membrana PPA/β-CD exibiu alta capacidade de adsorção (826,45 mg g^{-1}) para o corante catiônico azul de metileno, e com boa reciclabilidade. Devido à repulsão eletrostática, as fibras apresentam uma fraca adsorção ao corante aniônico, laranja de metila. Com base na adsorção seletiva, a membrana pode separar uma solução dos corantes por filtração dinâmica a uma alta taxa de fluxo de 150 mL min^{-1} (Fig. 6Bi). Como mostrado na Fig. 6Bii, as nanofibras mantiveram uma boa morfologia fibrosa e alta eficiência de separação mesmo após cinco ciclos de filtração – regeneração.

Os nanomateriais bidimensionais (2D) apresentam propriedades físico-químicas interessantes para aplicações em sistemas de adsorção e separação, incluindo áreas de superfície específicas elevadas e locais de adsorção abundantes nas bordas.[92] Combinando nanofibras eletrofiadas 1D e nanomateriais 2D, Xing *et al.*[79] relataram o uso de nanofibras contendo PVA, PAA, óxido de grafeno carboxilado e polidopamina (PVA/PAA/GO-COOH@PDA) para a remoção de corantes. A membrana de PVA/PAA/GO-COOH@PDA exibiu capacidade de adsorção eficiente para os corantes vermelho do congo, rodamina B e azul de metileno. A maior capacidade de adsorção foi observada para o azul de metileno, devido à forte interação π-π e eletrostática entre o óxido de grafeno e as moléculas de azul de metileno. Além disso, os abundantes grupos amino e hidroxila na superfície da PDA forneceram mais pontos de atividade adsorvente para moléculas de corante, resultando em melhor desempenho de adsorção. Além disso, a membrana pode ser facilmente separada e regenerada, permitindo seu reuso por até 10 ciclos.

Nanofibras cerâmicas também são materiais promissores para remediação de poluentes orgânicos. Por exemplo, Shan e colaboradores[93] reportaram a fabricação de uma membrana flexível de SiO_2/SnO_2 para filtração de corantes. Beneficiando-se da grande área de superfície, estrutura porosa hierárquica e presença de cargas negativas, a membrana de SiO_2/SnO_2 apresentou uma capacidade de adsorção de 78,6 mg g^{-1} para o corante azul de metileno. Além disso, a membrana exibiu capacidade de filtração molecular, com fluxo de aproximadamente 288.000 L m^{-2} h^{-1} e eficiência de separação superior a 97%, a qual diminuiu menos de 5% em 10 ciclos, revelando a boa reversibilidade e desempenho de filtração molecular da membrana.

10.3.4 Remediação de metais pesados

A contaminação de recursos hídricos com íons metálicos, provenientes principalmente de fontes antropogênicas, acarreta problemas tanto para a saúde humana quanto para a biota local, devido à elevada toxicidade e não-biodegradabilidade, resultando na bioacumulação e biomagnificação (acúmulo de metais pela cadeia trófica).[94,95] Alguns métodos convencionais, a exemplo da precipitação química, são usualmente aplicados no tratamento dos recursos hídricos contaminados com alto percentual de poluentes, porém, tal método não se mostra eficiente para baixas concentrações (da ordem de ppm).[96] Visando maior eficiência na remoção/recuperação de metais a baixas concentrações em sistemas aquosos, o método de adsorção empregando membranas de micro/nanofibras eletrofiadas tem sido bastante empregado.[18] A possibilidade de uso de diferentes polímeros e funcionalização com diferentes nanomateriais permite a inserção de diferentes grupos funcionais, como hidroxila (-OH), amina ($-NH_2$), ácido carboxílico (-COOH), sulfidrila (-SH) ou fosfatos ($-PO_4$) na superfície das nanofibras, os quais são capazes de interagir com íons via interações eletrostáticas (adsorção física) ou complexação (adsorção química).[97]

A Tabela 10.2 apresenta exemplos de membranas de micro/nanofibras aplicadas na remoção de íons metálicos em sistemas aquosos. Verifica-se que muitos trabalhos utilizam a funcionalização das membranas para melhorar algumas das suas características, como o aumento da área superficial e das propriedades mecânicas, bem como o aumento dos sítios ativos disponíveis para interação com íons metálicos.

Tabela 10.2. Exemplos de membranas aplicadas na remoção de íons metálicos em sistemas aquosos.

Composição da membrana	Contaminante	Capacidade de adsorção (mg g^{-1})	Ciclos de reuso	Ref
CS	Cu^{2+} e Pb^{2+}	485,44 e 263,15	-	[98]
CS/TiO_2 (encapsulada)	Cu^{2+} e Pb^{2+}	715,70 e 579,10	5	[99]
CS/TiO_2 (revestida)	Cu^{2+} e Pb^{2+}	526,50 e 475,50	-	[99]
CS/celulose	As^{5+}, Cu^{2+} e Pb^{2+}	39,4, 112,6 e 57,4	-	[100]
CS/PVA	Cd^{2+} e Pb^{2+}	148,79 e 266,0	-	[101]
SiO_2/TiO_2-MoS_2	Pb^{2+}	740,7	4	[102]
PET/PAN/GO/Fe_3O_4	Cr^{6+} e Pb^{2+}	911,9 e 799,4	5	[103]
PAN/GO	Cr^{6+}	382,5	20	[104]
PVA/PAA	Cd^{2+} e Pb^{2+}	102,0 e 159,0	5	[105]
PAN/Ch/Ui-66-NH_2	Cr^{6+}, Cd^{2+} e Pb^{2+}	372,6, 415,6 e 441,2	5	[106]

CS: quitosana; PVA: poli (vinil álcool); PET: politerefitalato de etileno; PAN: poliacrilonitrila; GO: óxido de grafeno; PAA: poli (ácido acrílico).

A presença, por exemplo, dos grupamentos -OH e -NH_2 na estrutura da quitosana possibilita a interação com os íons metálicos via interações eletrostáticas ou troca iônica.[18] Neste contexto, Haider e Park[98] demonstraram a habilidade de nanofibras eletrofiadas de quitosana (~235 nm de diâmetro) para adsorção de Cu^{2+} (485,44 mg g^{-1}) e Pb^{2+} (263,15 mg g^{-1}). A elevada capacidade de adsorção foi atribuída à abundância de grupos quelantes na superfície aliada à natureza esponjosa da membrana com alta área superficial, o que permite a difusão dos íons pelos poros das fibras. Além disso, a maior capacidade de adsorção dos íons de Cu^{2+} (raio atômico 0,128 Å) se deve ao seu menor tamanho em relação aos íons de Pb^{2+} (raio atômico 0,175 Å). Celebioglu e colaboradores reportaram o uso de nanofibras de policiclodextrina (poli-CD) para adsorção de diferentes metais pesados.[107]As nanofibras de poli-CD foram produzidas pela eletrofiação de moléculas CD (Fig. 10.7Ai) na presença de um reticulante, o ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (Fig. 10.7Aii), seguido de tratamento térmico para obter uma membrana de poli-CD flexível e insolúvel em água (Fig. 10.7B). Conforme mostrado na Figura 10.7C, a membrana foi capaz de remover vários metais pesados (Pb^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} e Cu^{2+}) da água ao longo do tempo. Além disso, experimentos de filtração mostraram que as eficiências de e 94,3 ± 5,3 e 72,4 ± 23,4% para soluções de 10 e 50 mg/L, respectivamente, sugerindo uma filtração rápida e eficiente de metais pesados.

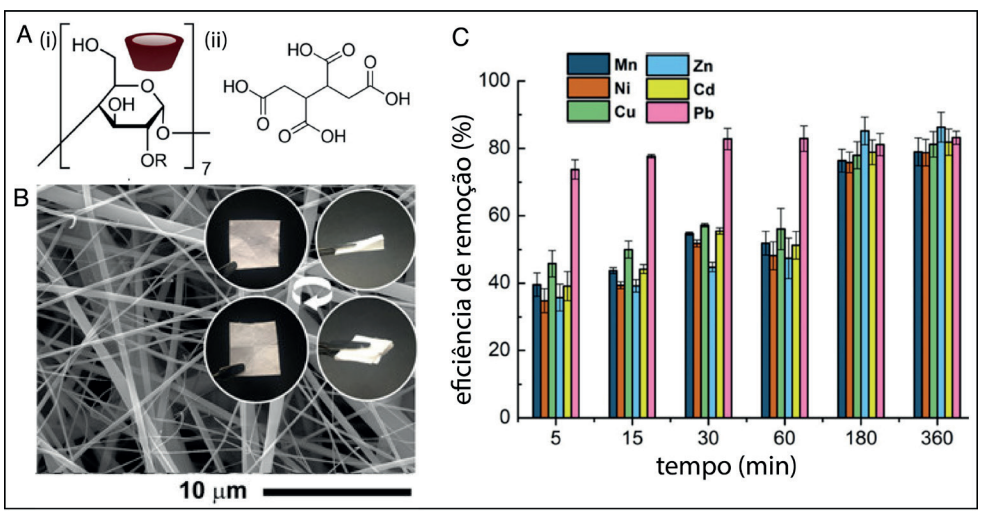


Figura 10.7. (A) Estruturas química das moléculas de (i) CD e (ii) BTCA. (B) Imagem de microscopia eletrônica de varredura e fotos demonstrando a flexibilidade da membrana de poli-CD. (C) Eficiência de remoção dos metais pesados ao longo do tempo usando a membrana de poli-CD. A concentração inicial de metais pesados foi de 5 mg L^{-1}. Adaptada com permissão da referência [107] Copyright 2019 American Chemical Society.

Razzaz e colaboradores[99] investigaram a eficiência de nanofibras de quitosana funcionalizadas com nanopartículas de TiO_2 para remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+}.[99] A incorporação das nanopartículas de TiO_2 forneceu novos sítios de interação, como Ti-O, Ti-OH e Ti-H, de modo a aprimorar o desempenho na adsorção dos íons de interesse. Foram obtidas duas membranas, uma obtida pelo método de pré-funcionalização, com a incorporação das nanopartículas à solução polimérica precursora, e outra empregando-se o processo de pós-funcionalização. Os autores observaram que a incorporação das nanopartículas via pré-funcionalização levou à diminuição do diâmetro médio das fibras, acarretando o aumento da área superficial. Consequentemente, as fibras contendo as nanopartículas encapsuladas (pré-funcionalização) apresentaram maior eficiência na remoção dos íons (Cu^{2+}: 715,70 mg g^{-1} e Pb^{2+}: 579,10 mg g^{-1}) em comparação com as fibras obtidas pelo método de pós-funcionalização (Cu^{2+}: 526,50 mg g^{-1} e Pb^{2+}: 475,50 mg g^{-1}). Os resultados referentes à influência do pH na adsorção revelaram máxima eficiência em pH 6, considerando que para valores menores ocorre uma competição entre íons metálicos e íons H^+ na interação com os sítios ativos, enquanto que valores elevados de pH favorecem a formação de hidróxidos, reduzindo a adsorção dos íons.[101] Além disso, as fibras pré-funcionalizadas apresentaram eficiência acima de 80 % após 5 ciclos de adsorção/dessorção, enquanto que as fibras revestidas com TiO_2 apresentaram brusca queda de eficiência ao longo dos ciclos, atingindo valores abaixo de 60 %, devido à lixiviação das nanopartículas.[99]

Em outro trabalho, Mercante e colaboradores[102] avaliaram a eficiência de membranas inorgânicas (SiO_2/TiO_2) modificadas com MoS_2 para remoção de íons Pb^{2+}. As membranas de SiO_2/TiO_2-MoS_2 apresentaram elevada porosidade e alta área superficial, estabilidade estrutural e flexibilidade, além da presença de sítios ativos provenientes do MoS_2. Essas características conferiram vantagens que garantiram uma eficiência superior a 90 % na remoção dos íons Pb^{2+}, enquanto as membranas SiO_2/TiO_2 apresentaram eficiência de aproximadamente 40 %. A capacidade máxima de adsorção observada para a membrana híbrida foi de 740,7 mg g^{-1}, cujo mecanismo de remoção se deu pela complexação dos íons Pb^{2+} aos átomos de enxofre presentes nas camadas superficiais do MoS_2. As análises referentes à reutilização demonstraram eficiência acima de 86 % após 4 ciclos de adsorção/dessorção.

A recuperação de metais nobres (como Ag, Pt, Pd, Au), assim como de terras raras,[108] além de importante do ponto de vista ambiental, é também interessante do ponto e vista econômico, já que são metais de custo elevado.[96] Outra motivação para a recuperação destes metais é a possibilidade de redução da exploração das suas reservas, que são escassas.[109] Neste contexto, Li e colaboradores[110] investigaram a performance de fibras de PAN funcionalizadas com grupamentos tioamidas na recuperação de íons Au^{3+}. Os grupamentos nitrila da PAN e a tioamida funcionaram como sítios para interação com Au^{3+}. O processo de adsorção foi favorecido em pH 3, uma vez que meios ácidos contribuem para a protonação desses grupamentos, favorecendo a interação com as espécies Au^{3+}

($AuCl_4^-$). Além disso, os autores demostraram que o aumento da temperatura favoreceu o processo de adsorção, o que possivelmente contribuiu para a dessorção de moléculas de água de hidratação da superfície das fibras, com aumento da mobilidade dos íons e, consequente, melhora na capacidade de difusão dos íons pelos poros das fibras.[110,111]

Fibras de PAN funcionalizadas com MOFs (PAN/UiO-66-$(COOH)_2$) foram empregadas na recuperação de íons Tb^{3+} e Eu^{3+}, conforme ilustrado na Figura 10.7B.[108] A adsorção máxima observada para as fibras de PAN foi de 4,3 mg g^{-1} e 5,0 mg g^{-1} para o Tb^{3+} e Eu^{3+}, respectivamente, enquanto que as fibras contendo 60% de MOF (PAN/UiO-66-$(COOH)_2$-60) apresentaram adsorção máxima de 195,2 mg g^{-1} para o Tb^{3+} e 169,2 mg g^{-1} para o Eu^{3+}. Estudos sobre a influência do pH demonstraram que a capacidade de adsorção máxima das fibras ocorre em pH 6, devido ao alto teor de grupos carboxílicos desprotonados (-COO^-) disponíveis para interagir com os íons de interesse. Um aumento do pH favorece a formação de hidróxidos, mitigando a adsorção dos íons. Análises referentes à reutilização das fibras demonstraram que as mesmas mantiveram eficiência acima de 90 % e estabilidade química após 3 ciclos de lavagem com HCl.

10.3.5 Dessalinização

Membranas de micro/nanofibras eletrofiadas estão sendo aplicadas com sucesso em processos de dessalinização devido às suas já mencionadas vantagens comparativas.[112,113] Neste caso, a dessalinização acontece por separação seletiva dos sais, na qual a difusão e o transporte de massa do permeado ocorre através dos poros interfibras da membrana, enquanto os íons são retidos na superfície das fibras da membrana. No processo de dessalinização, a força motriz para alimentação do sistema pode ser advinda da pressão ou da temperatura, levando à separação da água em duas partes, as quais são chamadas de permeado (água purificada, produto) e o retido (solução salina concentrada, salmoura).[114,115] As tecnologias de dessalinização que empregam membranas são classificadas de acordo com os princípios de separação ou de acordo com as propriedades da membrana como tamanho de poro interfibras, permeabilidade e seletividade.

10.3.5.1 Processos conduzidos por pressão

Membranas de NF possibilitam a dessalinização por remoção de íons divalentes grandes além de contaminantes orgânicos, eliminando características indesejadas como gosto, odor e cor da água.[12] Já as membranas de OR são capazes de rejeitar sais monovalentes, como cloreto de sódio (NaCl), sendo o método de dessalinização mais eficaz dentre os métodos conduzidos por pressão. Como as membranas de micro/nanofibras apresentam tamanho de poros interfibras da ordem de centenas de nanômetros até dezenas de micrometros, para atender a demanda de poros para o processo de OR, é necessário empregar mais de uma camada ou ainda recobrir a membrana com um filme

fino de modo a diminuir os tamanhos de poros.[115] Assim, geralmente, as membranas são combinadas na forma de uma estrutura de três camadas, sendo uma camada composta por um filme fino, produzido por polimerização interfacial ou co-polimerização, o qual é depositado na membrana de micro/nanofibras suportada em um substrato comercial de não-tecido.[115,116]

A grande maioria das membranas empregadas em processos de dessalinização são poliméricas, sendo preferidos os polímeros com boa resistência térmica e química, de fácil processamento e com biocompatibilidade.[97] Neste sentido, os polímeros mais comumente usados incluem poliamida (PA),[117,118] PVA[119], PVDF[120,121] e polissulfonas (PSS),[122] sendo que o PVDF e PS também exibem alta estabilidade em água.[115]

A produção de membranas a partir de PA, por exemplo, vem sendo explorada desde 1985 em processos de dessalinização de água.[123] Mais recentemente, a combinação do PA com a técnica de eletrofiação possibilitou atingir alta permeabilidade aliada a altas taxas de rejeição de sal por processos de OR, melhorando a eficiência e diminuindo o consumo energético.[124] Porém, desvantagens como incrustação, eliminação da salmoura e remoção de boro ainda são um problema em processos de OR.[125,126]

O emprego de polímeros solúveis em água, como o PVA, requer um pré-tratamento de reticulação para conferir estabilidade à água, evitando assim a dissolução da membrana durante a sua aplicação no processo de dessalinização da água.[125] Outros polímeros hidrofílicos como PAN, poli(éter-éter-cetona) (PEEK), polipropileno (PP) e acetato de celulose hidrolisado (CA) também têm sido usados para a obtenção de membranas de micro/nanofibras.[12,127]

Fique Atento

A separação de sais dissolvidos é um processo mais complexo que a filtração de partículas suspensas, sendo a eficiência de separação das membranas para tais sais dependente do tamanho dos poros da membrana e dada pela taxa de rejeição de sal (RS) expressa por:

$$RS\% = \frac{\text{Concentração da Salmora} - \text{Concentração do Permeado}}{\text{Concentração da Salmora}} \times 100$$

$$= \frac{\text{Condutividade da Salmora} - \text{Condutividade do Permeado}}{\text{Condutividade da Salmora}} \times 100$$

onde a Concentração da Salmoura (mg L^{-1}) se refere à alimentação, e o Permeado (mg L^{-1}) se refere ao produto, que são estimados medindo-se as respectivas condutividades.

A produção de membranas utilizando nanofibras alinhadas pode resultar em maior fluxo de água e maior retenção de sais monovalentes como o NaCl. Por exemplo, Kim e colaboradores[128] demonstraram tal melhora na eficiência das membranas produzidas com nanofibras eletrofiadas de polisulfona (PSU) (Fig. 10.8Ai). A membrana composta de

nanofibras alinhadas resultou em um fluxo de água 150-180% maior do que a membrana composta por camada de suporte tradicional (Fig. 10.8Aii), chegando à 78 LMH ($L.m^{-2}.h^{-1}$) e uma rejeição de NaCl de 98,7% a 15,5 bar (Fig. 10.8Aiii).

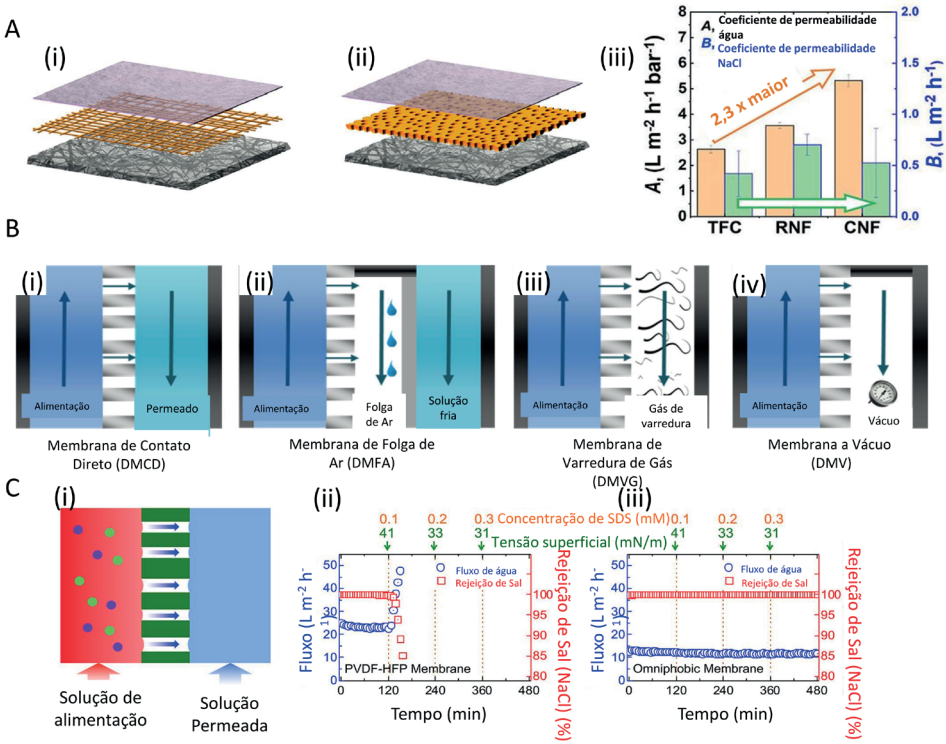


Figura 10.8. (A) (i) membranas contendo camadas alternadas de fibras de polissulfona (PSU) alinhadas com orientações ortogonais, (ii) membrana convencional composta de filme fino (TFC) e (iii) coeficientes de permeabilidade do NaCl às membranas de nanofibras aleatórias (RNF), nanofibras orientadas (CNF) e membranas convencionais (TFC). Adaptada com permissão da referência [128]. Copyright 2020 American Chemical Society. (B) Configuração básica para membranas de destilação (i) convencional, (ii) de folga de ar, (iii) de varredura de gás e (iv) a vácuo. Adaptada com permissão da referência [129]. Copyright 2016 American Chemical Society. (C) (i) Representação esquemática ilustrando o transporte de vapor de água em uma DM e a retenção dos íons de sal não voláteis do lado da solução de alimentação pela membrana. Dados de fluxo de vapor de água através das membranas e taxa de rejeição de sal em função do tempo para (ii) a membrana de PVDF-HFP hidrofóbica e para (iii) a membrana omnifóbica. As concentrações de dodecil sulfato de sódio (SDS) e as tensões superficiais correspondentes das correntes de alimentação são indicadas acima dos gráficos. Adaptada com permissão da referência [130]. Copyright 2016 American Chemical Society.

10.3.5.2 Processos conduzidos por temperatura

Os processos de dessalinização conduzidos por temperatura operam conforme processos de destilação.[131] Chamados de destilação por membrana (DM), o processo opera a uma temperatura mais baixa do que em processos de dessalinização térmica convencionais e também a uma pressão hidrostática mais baixa do que processos de

OR.[132] Neste caso, a membrana deve ser hidrofóbica e microporosa e atua como uma barreira física para água na fase líquida, permitindo somente a passagem da água na fase vapor.[131] A DM desenvolvida seguindo a evolução da OR é considerada de terceira geração dos processos de dessalinização e atende a situações que são limitadas pelos processos de OR.[134] A DM não requer pressão hidrostática transmembrana e, portanto, membranas de micro/nanofibras autossustentáveis ou de camada única que não requerem revestimentos de filme fino podem ser usadas.[133] No entanto, é importante notar que a pressão hidráulica é necessária, porém em níveis muito menores (a partir de 2,5 bar)[129] do que aqueles usados em processos de OR (20 bar).[135] A DM tem sido amplamente utilizada na dessalinização de água industrial, água salobra e do mar, recuperação de águas residuais, tratamento de água de minas e resíduos radioativos, entre outros.[136]

O processo de DM pode ser configurado de quatro maneiras: destilação por membrana de contato direto (DMCD), destilação por membrana de folga de ar (DMFA), destilação por membrana com varredura de gás (DMVG) e destilação por membrana a vácuo (DMV), as quais são determinadas pela maneira com a qual se forma o gradiente de pressão de vapor através da membrana.[134] A Figura 10.8B apresenta a representação esquemática dos quatro tipos de membranas para destilação e as diferenças entre cada uma delas.[129] Na DCMD (Fig. 10.8Bi), o permeado resfriado e com baixa pressão de vapor fica em contato direto com a membrana. Na configuração do tipo DMFA (Fig. 10.8Bii), um intervalo de ar é introduzido entre a membrana e a solução de resfriamento para reduzir a perda de calor por condução. Na terceira configuração (Fig. 10.8Biii), um gás de varredura a frio fornece a força motriz para fluxo do permeado na DMVG, possibilitando a remoção do vapor de água que é condensado em um condensador externo. Na destilação DMV (Fig. 10.8Biv), é aplicado vácuo no lado do permeado para impulsionar o processo de destilação. Dentre as quatro configurações, a DCMD é a mais popular devido simplicidade de configuração e fabricação, e será o foco da discussão a seguir. Neste processo, a alimentação entra em contato direto com o lado quente da superfície da membrana, as moléculas de água evaporam e então atravessam a membrana porosa hidrofóbica e condensam-se do lado oposto e frio da membrana.[116] Assim, a modulação da hidrofobicidade das membranas por meio da variação dos parâmetros de eletrofiação e, por consequência, a variação de propriedades como rugosidade e tamanho de poros interfibras, tem sido explorada.

Neste contexto, Li e colaboradores[121] empregaram baixa taxa de ejeção da solução polimérica e alta tensão durante o processo de eletrofiação de fibras de PS, causando instabilidade no jato e resultando em uma manta mais rugosa e, consequentemente, mais hidrofóbica. As membranas foram testadas para a remoção de NaCl por DMV com 97,23% de rejeição e fluxo de 36 $kg.m^{-2}.h^{-1}$, duas vezes maior que das fibras com menor rugosidade. Além da modulação da rugosidade, outra abordagem muito empregada na busca por melhor desempenho das membranas em processos de DM é a modulação química da superfície por meio de funcionalização das membranas com nanomateriais. Um exemplo da

literatura mostra a comparação de membranas comerciais com membranas de nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno hexafluoropropileno) com polisulfona (PVDF-PSF) e com membranas de nanofibras de PVDF-HFP pós-funcionalizadas com TiO_2.[137] A membrana de nanofibra funcionalizada com TiO_2 apresentou aumento significativo da estabilidade, mesmo quando submetida à testes por vários dias, além de apresentar maior capacidade de rejeição dos sais e maior fluxo de operação. Fibras coaxiais de PVDF-HFP com TiO_2 também foram preparadas, as quais presentaram maior fluxo de operação, provavelmente devido ao maior tamanho dos poros interfibras. Outros nanomateriais que também vêm sendo reportados como eficientes na modulação da hidrofobicidade/hidrofilicidade das membras são nanopartículas de SiO_2,[138] nanotubos de carbono[139,140] e MOFs.[141]

A combinação de nanofibras carregadas positivamente com nanopartículas carregadas negativamente pode resultar em membranas omnifóbicas, as quais são capazes de repelir líquidos de baixa tensão superficial, como demonstrado por Lee e colaboradores.[130] Neste estudo, os autores produziram membranas de nanofibras de PVDF-HFP contendo o tensoativo catiônico benziltrietilamônio. Após o processo de eletrofiação, a superfície das fibras foi modificada com nanopartículas de sílica, carregadas negativamente e revestidas com fluoroalquilsilano visando a diminuição da tensão superficial da membrana. As membranas omnifóbicas foram testadas em processos de DMCD (Fig. 10.8Ci) para extrair água de soluções altamente salinas contendo substâncias de baixa tensão superficial, mimetizando águas de rejeitos industriais. Membranas hidrofóbicas de PVDF-HFP foram empregadas com finalidade de comparação do desempenho (Fig. 10.8Cii). A membrana omnifóbicas mostrou desempenho superior à membrana hidrofóbica. O fluxo de água e a rejeição de sal se mantiveram estáveis durante 8 horas de destilação (Fig. 10.8Ciii), mesmo para altas concentrações (0,3 mM) de dodecil sulfato de sódio (SDS).

Além da funcionalização, as membranas de micro/nanofibras também podem ser obtidas em forma de estruturas hierárquicas, contendo mais de uma camada compostas por diferentes materiais cada ou ainda estruturas do tipo Janus.[12,108,142,143] É importante mencionar que a combinação de mais de uma camada só será vantajosa mediante a otimização dos parâmetros de cada camada e ainda que o ponto crucial em sistemas multicamadas é a espessura da cada uma delas. Tal efeito foi estudado em detalhes por Khayet e colaboradores[144] para membranas de micro/nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) com polisulfona (PVDF/PSf). Neste trabalho, o PVDF serviu como camada hidrofóbica de superfície e o PSf como camada de suporte hidrofílica. Os autores foram capazes de aumentar o fluxo de água aumentando a espessura da camada de PSf ou diminuindo a espessura da camada de PVDF. Tal aumento do fluxo foi atribuído à diminuição da espessura total combinada ao aumento do volume de poros e espaçamento interfibras induzidos pelo aumento da proporção da membrana de PSf. Adicionalmente, a água pode percolar na membrana de PSf reduzindo a distância entre o líquido e o vapor nos lados de alimentação e permeado, o que aumentou ainda mais o fluxo de água. Comparativamente,

as membranas de micro/nanofibras de camada dupla exibiram fluxo de água de 47,7 LMH para solução de alimentação de NaCl (30 g L^{-1}) e diferença de temperatura de 60 °C, enquanto membranas de micro/nanofibras somente de PVDF apresentaram um fluxo de 32,9 LMH.

Recentemente, as arquiteturas de membranas com interfaces do tipo Janus com propriedades assimétricas surgiram como solução para os dois principais desafios de processos de DM: umedecimento da membrana e incrustação.[145] Uma vez que a membrana do tipo Janus compreende dois lados com propriedades distintas, estes podem funcionar de forma colaborativa e conferir à membrana um fenômeno de transporte distinto capaz de suprir características que diminuam/evitem os problemas de umedecimento e incrustação.[143,145] Vale ressaltar ainda que o tratamento da superfície das membranas com agentes contendo flúor, tais como polissiloxanos e cadeias de fluoroalquil pode resultar em capacidade anti-umedecimento para líquidos de baixa tensão superficial, melhorando o rendimento dos processos de dessalinização.[115,132]

10.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Devido à versatilidade e alta eficiência de filtração, membranas de micro/nanofibras eletrofiadas têm grande potencial para contribuir em processos de purificação de água em relação a diversos contaminantes.[2,146] O uso da técnica de eletrofiação tem proporcionado o desenvolvimento de uma nova geração de membranas funcionais para remediação de diferentes poluentes. A Tabela 10.3 apresenta diferentes materiais utilizados na produção de nanofibras e suas principais modificações, visando alcançar características desejáveis na remediação de poluentes.

Tabela 10.3. Principais materiais utilizados na produção de membranas de nanofibras e características desejáveis na remediação de diferentes poluentes.

Poluente	Polímeros usados na eletrofiação	Materiais modificadores das fibras	Características desejáveis das membranas
Microrganismos	PAN, PET, PVA, PA, PEO, PLA, PC, PVP	Ag, CuO, ZnO. TiO_2, Fulereno, Nanotubos de carbono	Tamanho dos poros de 5-0,1 µm para bactérias e 0,1-0,01 µm para vírus. Carga superficial positiva. Exposição de materiais biocidas
Óleo	PS, PU, CA, PAN, PDA	PS/PU, β-Ciclodextrina, PDA, PTFE, TiO_2; SiO_2; CuO; AgNPs; MoS_2; ZnO	Eficiência de retenção de água/óleo; Alto fluxo; tamanho de poros ajustáveis (0,1 a 0,01 µm); Hidrofobicidade/ Hidrofilicidade; Controle da rugosidade; Antiincrustamento
Poluentes orgânicos	PA6, PMMA, PAN,	GO, rGO, calcinação, quitosana, acetato de celulose, β-cilodextrina,	Hidrofilicidade. Modulação da energia superficial. Inserção de sítios catiônicos e aniônicos para adsorção.
Metais pesados	CS, PAA, PEI, PVA, PEO, PVP, PAN	TiO_2, CS, SiO_2, MoS_2, WO_3, GO	Hidrofilicidade, Inserção de grupamentos OH, NH_2, COOH, SH, PO_4, carga superficial oposta ao poluente alvo
Dessalinização	PA, PVA, PVDF, PSS, PAN, PP, CA	SiO_2, TiO_2, nanotubos de carbono, PVDF/Psf	Alta taxa de retenção Tamanho dos poros de 0,1 a 1 nm. Permeabilidade; Antiincrustações; Resistência a corrosão, mecânica e térmica

PS: poliestireno; PU: poliuretano; CA: acetato de celulose; PAA: ácido poliacrílico; CS: quitosana; PEI: polietilenoimina; PVA: Poli(álcool vinílico); PEO: poli (óxido de etileno); PA: poliamida; PVDF: Fluoreto de polivinilideno; PSS: polissulfonas; PAN: poliacrilonitrila; PP: Polipropileno: PDA: polidopamina: PTFE: politetrafluoretileno; PVP: polivinilpirrolidona; GO: óxido de grafeno; PET: politerefitalato de etileno; PLA poli(ácido lático); PC: policarbonato; Psf: Polisulfona.

Apesar dos avanços obtidos no desenvolvimento de membranas de nanofibras eletrofiadas, especialmente nas últimas duas décadas, ainda se faz necessário aumentar a escala de produção de diversos materiais ainda empregados apenas em escala laboratorial.[147] Além disso, a maioria dos trabalhos aborda a eficiência na remediação de poluentes isolados e em condições controladas, com poucos estudos explorando efeitos de interferentes e emprego de amostras reais. Assim, avanços são necessários visando possibilitar a aplicação das fibras, por exemplo, em efluentes industriais, operando com condições específicas de interferentes, pH e temperatura, sem perder de foco a possibilidade de reutilização das membranas. Outra abordagem importante é a adsorção seletiva para separação de poluentes.[147] Devido à possibilidade de multifuncionalização, as fibras eletrofiadas compósitas podem trazer ganhos de eficiência, abrindo caminho para auxiliar a superar estes desafios.

REFERÊNCIAS

1. Schäfer, M. S.; Painter, J. ;*WIREs Clim. Chang.* **2021**, *12*, 1.

2. Damania, R.; Desbureaux, S.; Rodella, A.-S.; Russ, J.; Zaveri, E. *Quality Unknown: The Invisible Water Crisis*; Washington, DC: World Bank, 2019.

3. Peña-Guzmán, C.; Ulloa-Sánchez, S.; Mora, K.; Helena-Bustos, R.; Lopez-Barrera, E.; Alvarez, J.; Rodriguez-Pinzón, M. ;*J. Environ. Manage.* **2019**, *237*, 408.

4. Landrigan, P. J.; Fuller, R.; Acosta, N. J. R.; Adeyi, O.; Arnold, R.; Basu, N. (Nil); Baldé, A. B.; Bertollini, R.; Bose-O'Reilly, S.; Boufford, J. I.; Breysse, P. N.; Chiles, T.; Mahidol, C.; Coll-Seck, A. M.; Cropper, M. L.; Fobil, J.; Fuster, V.; Greenstone, M.; Haines, A.; Hanrahan, D.; Hunter, D.; Khare, M.; Krupnick, A.; Lanphear, B.; Lohani, B.; Martin, K.; Mathiasen, K. V; McTeer, M. A.; Murray, C. J. L.; Ndahimananjara, J. D.; Perera, F.; Potočnik, J.; Preker, A. S.; Ramesh, J.; Rockström, J.; Salinas, C.; Samson, L. D.; Sandilya, K.; Sly, P. D.; Smith, K. R.; Steiner, A.; Stewart, R. B.; Suk, W. A.; van Schayck, O. C. P.; Yadama, G. N.; Yumkella, K.; Zhong, M. ;*Lancet* **2018**, *391*, 462.

5. Saleh, T. A. ;*Environ. Technol. Innov.* **2021**, *24*, 101821.

6. Bassyouni, M.; Abdel-Aziz, M. H.; Zoromba, M. S.; Abdel-Hamid, S. M. S.; Drioli, E. ;*J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *73*, 19.

7. Werber, J. R.; Osuji, C. O.; Elimelech, M. ;*Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16018.

8. Chen, H.; Huang, M.; Liu, Y.; Meng, L.; Ma, M. ;*Sci. Total Environ.* **2020**, *739*, 139944.

9. Alvarenga, A. D.; Andre, S.; Teodoro, K. B. R.; Schneider, R.; Mercante, L. A.; Correa, D. S. ;*Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138557.

10. Kugarajah, V.; Ojha, A. K.; Ranjan, S.; Dasgupta, N.; Ganesapillai, M.; Dharmalingam, S.; Elmoll, A.; Hosseini, S. A.; Muthulakshmi, L.; Vijayakumar, S.; Mishra, B. N. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105107.

11. Bhavya, G.; Belorkar, S. A.; Mythili, R.; Geetha, N.; Shetty, H. S.; Udikeri, S. S.; Jogaiah, S. ;*Chemosphere* **2021**, *275*, 129975.

12. Suja, P. S.; Reshmi, C. R.; Sagitha, P.; Sujith, A. ;*Polym. Rev.* **2017**, *57*, 467.

13. Wang, R.; Liu, Y.; Li, B.; Hsiao, B. S.; Chu, B. ;*J. Memb. Sci.* **2012**, *392–393*, 167.

14. Neisiany, R. E.; Enayati, M. S.; Kazemi-Beydokhti, A.; Das, O.; Ramakrishna, S. ;*Front. Mater.* **2020**, *7*, 1.

15. Abd Halim, N. S.; Wirzal, M. D. H.; Hizam, S. M.; Bilad, M. R.; Nordin, N. A. H. M.; Sambudi, N. S.; Putra, Z. A.; Yusoff, A. R. M. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 104613.

16. Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*; Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017.

17. Tong, Y.; McNamara, P. J.; Mayer, B. K. ;*Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2019**, *5*, 821.

18. Zhu, F.; Zheng, Y.-M.; Zhang, B.-G.; Dai, Y.-R. ;*J. Hazard. Mater.* **2021**, *401*, 123608.

19. Singh, R.; Bhadouria, R.; Singh, P.; Kumar, A.; Pandey, S.; Singh, V. K. In *Waterborne Pathogens*; Elsevier, 2020; pp. 463–489.

20. Gibson, K. E. ;*Curr. Opin. Virol.* **2014**, *4*, 50.

21. Kamar, N.; Izopet, J.; Pavio, N.; Aggarwal, R.; Labrique, A.; Wedemeyer, H.; Dalton, H. R. ;*Nat. Rev. Dis. Prim.* **2017**, *3*, 17086.

22. Fahimirad, S.; Fahimirad, Z.; Sillanpää, M. ;*Sci. Total Environ.* **2021**, *751*, 141673.

23. Park, J.-A.; Kim, S.-B. ;*Chemosphere* **2017**, *167*, 469.

24. Goswami, K. P.; Pugazhenthi, G. ;*J. Environ. Manage.* **2020**, *268*, 110583.

25. Sinclair, T. R.; Robles, D.; Raza, B.; van den Hengel, S.; Rutjes, S. A.; de Roda Husman, A. M.; de Grooth, J.; de Vos, W. M.; Roesink, H. D. W. ;*Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *551*, 33.

26. Bai, B.; Mi, X.; Xiang, X.; Heiden, P. A.; Heldt, C. L. ;*Carbohydr. Res.* **2013**, *380*, 137.

27. Al-Attabi, R.; Rodriguez-Andres, J.; Schütz, J. A.; Bechelany, M.; des Ligneris, E.; Chen, X.; Kong, L.; Morsi, Y. S.; Dumée, L. F. ;*Sep. Purif. Technol.* **2019**, *229*, 115806.

28. Iravani, S. ;*Crit. Rev. Microbiol.* **2021**, *0*, 1.

29. Yakabe, Y.; Sano, T.; Ushio, H.; Yasunaga, T. ;*Chem. Lett.* **1980**, *9*, 373.

30. Zhang, C.; Li, Y.; Shuai, D.; Shen, Y.; Wang, D. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *355*, 399.

31. Ungur, G.; Hrůza, J. ;*Molecules* **2021**, *26*.

32. Wen, J.; Tan, X.; Hu, Y.; Guo, Q.; Hong, X. ;*Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 6395.

33. Taha, A. A. ;*Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *6*.

34. Shalaby, T.; Hamad, H.; Ibrahim, E.; Mahmoud, O.; Al-Oufy, A. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *162*, 354.

35. Duval, R. E.; Gouyau, J.; Lamouroux, E. ;*Nanomaterials* **2019**, *9*.

36. Lv, D.; Wang, R.; Tang, G.; Mou, Z.; Lei, J.; Han, J.; De Smedt, S.; Xiong, R.; Huang, C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 12880.

37. Sirelkhatim, A.; Mahmud, S.; Seeni, A.; Kaus, N. H. M.; Ann, L. C.; Bakhori, S. K. M.; Hasan, H.; Mohamad, D. ;*Nano-Micro Lett.* **2015**, *7*, 219.

38. Arkoun, M.; Daigle, F.; Heuzey, M.-C.; Ajji, A. ;*Food Sci. Nutr.* **2017**, *5*, 865.

39. Ardean, C.; Davidescu, C. M.; Nemeş, N. S.; Negrea, A.; Ciopec, M.; Duteanu, N.; Negrea, P.; Duda-seiman, D.; Musta, V. ;*Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*.

40. Confederat, L. G.; Tuchilus, C. G.; Dragan, M.; Sha'at, M.; Dragostin, O. M. ;*Molecules* **2021**, *26*.

41. Macedo, J.; Sanfelice, R.; Mercante, L.; Santos, D.; Habitzreuter, F.; Campana-Filho, S.; Pavinatto, A. ;*Quim. Nova* **2022**, *X*, 1.

42. Cooper, A.; Floreani, R.; Ma, H.; Bryers, J. D.; Zhang, M. ;*Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 254.

43. Chagas, P. A. M.; Schneider, R.; dos Santos, D. M.; Otuka, A. J. G.; Mendonça, C. R.; Correa, D. S. ;*React. Funct. Polym.* **2021**, *163*, 104889.

44. Schneider, R.; Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Brandão, H. de M.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*React. Funct. Polym.* **2018**, *132*, 26.

45. Sarhan, W. A.; Azzazy, H. M. E.; El-Sherbiny, I. M. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6379.

46. Hamdan, N.; Yamin, A.; Hamid, S. A.; Khodir, W. K. W. A.; Guarino, V. ;*J. Funct. Biomater.* **2021**, *12*, 59.

47. Arampatzis, A. S.; Kontogiannopoulos, K. N.; Theodoridis, K.; Aggelidou, E.; Rat, A.; Willems, A.; Tsivintzelis, I.; Papageorgiou, V. P.; Kritis, A.; Assimopoulou, A. N. ;*Biomater. Res.* **2021**, *25*, 23.

48. Abidli, A.; Huang, Y.; Park, C. B. ;*Chemosphere* **2020**, *260*, 127586.

49. Qing, W.; Shi, X.; Deng, Y.; Zhang, W.; Wang, J.; Tang, C. Y. ;*J. Memb. Sci.* **2017**, *540*, 354.

50. Wu, J. X.; Zhang, J.; Kang, Y. L.; Wu, G.; Chen, S. C.; Wang, Y. Z. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1753.

51. Shu, D.; Xi, P.; Cheng, B.; Wang, Y.; Yang, L.; Wang, X.; Yan, X. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *162*, 1536.

52. Marmur, A. ;*Soft Matter* **2012**, *8*, 6867.

53. Liu, F.; Ma, M.; Zang, D.; Gao, Z.; Wang, C. ;*Carbohydr. Polym.* **2014**, *103*, 480.

54. Kang, M.; Jung, R.; Kim, H.-S.; Jin, H.-J. ;*Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *313–314*, 411.

55. Yang, Y.; Li, Y.; Cao, L.; Wang, Y.; Li, L.; Li, W. ;*Sep. Purif. Technol.* **2021**, *269*, 118726.

56. Almasian, A.; Jalali, M. L.; Fard, G. C.; Maleknia, L. ;*Chem. Eng. J.* **2017**, *326*, 1232.

57. Kang, Y. L.; Zhang, J.; Wu, G.; Zhang, M. X.; Chen, S. C.; Wang, Y. Z. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 11783.

58. Zhang, Z.; Gan, Z.; Bao, R.; Ke, K.; Liu, Z.; Yang, M.; Yang, W. ;*J. Memb. Sci.* **2020**, *593*, 117420.

59. Karki, H. P.; Kafle, L.; Kim, H. J. ;*Sep. Purif. Technol.* **2019**, *229*, 115840.

60. Flores-Sifuentes, J.; Sánchez-Cardona, K. V.; Acosta-Arreazola, F.; Sánchez-Domínguez, M.; Garza-Tovar, L. L.; Sepúlveda-Guzmán, S.; Garza-Montes-de-Oca, N. F.; Garcia-Gomez, N. A.; Sánchez, E. M. ;*J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 15784.

61. Liu, L.; Yuan, W. ;*New J. Chem.* **2018**, *42*, 17615.

62. Krasian, T.; Punyodom, W.; Worajittiphon, P. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *369*, 563.

63. Liao, K.; Ye, X. Y.; Chen, P. C.; Xu, Z. K. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1.

64. Dai, X.; Cao, Y.; Shi, X.; Wang, X. ;*Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1.

65. Titchou, F. E.; Zazou, H.; Afanga, H.; El Gaayda, J.; Akbour, R. A.; Hamdani, M. ;*Groundw. Sustain. Dev.* **2021**, *13*, 100575.

66. Li, A.; Xiong, J.; Liu, Y.; Wang, L.; Qin, X.; Yu, J. ;*Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131365.

67. Zhao, R.; Yong, X.; Pan, M.; Deng, J.; Pan, K. ;*Sep. Purif. Technol.* **2020**, *246*, 116916.

68. Zhao, R.; Wang, Y.; Li, X.; Sun, B.; Wang, C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26649.

69. Elkady, M.; Salama, E.; Amer, W. A.; Ebeid, E. Z. M.; Ayad, M. M.; Shokry, H. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 43077.

70. Bae, H. S.; Haider, A.; Selim, K. M. K.; Kang, D. Y.; Kim, E. J.; Kang, I. K. ;*J. Polym. Res.* **2013**, *20*.

71. Zahari, A. M.; Shuo, C. W.; Sathishkumar, P.; Yusoff, A. R. M.; Gu, F. L.; Buang, N. A.; Lau, W. J.; Gohari, R. J.; Yusop, Z. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5801.

72. Li, X.; Chen, S.; Fan, X.; Quan, X.; Tan, F.; Zhang, Y.; Gao, J. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *447*, 120.

73. Liu, K.; Huang, Z.; Dai, J.; Jiang, Y.; Yang, G.; Liu, Y.; Lin, C.; Lv, Y.; Liu, M. ;*Chem. Eng. J.* **2020**, *382*, 122775.

74. Camiré, A.; Espinasse, J.; Chabot, B.; Lajeunesse, A. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 3560.

75. Liu, Q.; Zheng, Y.; Zhong, L.; Cheng, X. ;*J. Environ. Sci.* **2015**, *28*, 29.

76. Zhao, R.; Ma, T.; Li, S.; Tian, Y.; Zhu, G. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 16662.

77. Yasir, M.; Šopík, T.; Lovecká, L.; Kimmer, D.; Sedlařík, V. ;*Nanotechnology* **2022**, *33*.

78. Yasir, M.; Asabuwa Ngwabebhoh, F.; Šopík, T.; Ali, H.; Sedlarík, V. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*.

79. Xing, R.; Wang, W.; Jiao, T.; Ma, K.; Zhang, Q.; Hong, W.; Qiu, H.; Zhou, J.; Zhang, L.; Peng, Q. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4948.

80. Aris, N. I. F.; Rahman, N. A.; Wahid, M. H.; Yahaya, N.; Keyon, A. S. A.; Kamaruzaman, S. ;*R. Soc. Open Sci.* **2020**, *7*.

81. Chabalala, M. B.; Al-Abri, M. Z.; Mamba, B. B.; Nxumalo, E. N. ;*Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, *169*, 19.

82. Lee, C. G.; Javed, H.; Zhang, D.; Kim, J. H.; Westerhoff, P.; Li, Q.; Alvarez, P. J. J. ;*Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 4285.

83. Kim, S. J.; Hong, B. M.; Park, W. H. ;*Cellulose* **2020**, *27*, 5771.

84. Pagno, V.; Módenes, A. N.; Dragunski, D. C.; Fiorentin-Ferrari, L. D.; Caetano, J.; Guellis, C.; Goncąlves, B. C.; Dos Anjos, E. V.; Pagno, F.; Martinelli, V. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104159.

85. Shi, J.; Wu, T.; Teng, K.; Wang, W.; Shan, M.; Xu, Z.; Lv, H.; Deng, H. ;*Mater. Lett.* **2016**, *166*, 26.

86. An, S.; Jo, H. S.; Song, K. Y.; Mali, M. G.; Al-Deyab, S. S.; Yoon, S. S. ;*Nanoscale* **2015**, *7*, 19170.

87. Im, K.; Nguyen, D. N.; Kim, S.; Kong, H. J.; Kim, Y.; Park, C. S.; Kwon, O. S.; Yoon, H. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10768.

88. Amini, S.; Ebrahimzdeh, H.; Seidi, S.; Jalilian, N. ;*Microchim. Acta* **2020**, *187*.

89. Zhao, R.; Tian, Y.; Li, S.; Ma, T.; Lei, H.; Zhu, G. ;*J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 22559.

90. Peterson, G. W.; Lu, A. X.; Epps, T. H. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32248.

91. Celebioglu, A.; Yildiz, Z. I.; Uyar, T. ;*Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.

92. Schäfer, A. I.; Stelzl, K.; Faghih, M.; Sen Gupta, S.; Krishnadas, K. R.; Heißler, S.; Pradeep, T. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 2942.

93. Shan, H.; Wang, X.; Shi, F.; Yan, J.; Yu, J.; Ding, B. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18966.

94. Fan, J. P.; Luo, J. J.; Zhang, X. H.; Zhen, B.; Dong, C. Y.; Li, Y. C.; Shen, J.; Cheng, Y. T.; Chen, H. P. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *378*, 122232.

95. Guerra, F.; Attia, M.; Whitehead, D.; Alexis, F. ;*Molecules* **2018**, *23*, 1760.

96. Wei, J.; Jiao, X.; Wang, T.; Chen, D. ;*J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14577.

97. Makvandi, P.; Iftekhar, S.; Pizzetti, F.; Zarepour, A.; Zare, E. N.; Ashrafizadeh, M.; Agarwal, T.; Padil, V. V. T.; Mohammadinejad, R.; Sillanpaa, M.; Maiti, T. K.; Perale, G.; Zarrabi, A.; Rossi, F. ;*Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 583.

98. Haider, S.; Park, S.-Y. ;*J. Memb. Sci.* **2009**, *328*, 90.

99. Razzaz, A.; Ghorban, S.; Hosayni, L.; Irani, M.; Aliabadi, M. ;*J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *58*, 333.

100. Phan, D. N.; Lee, H.; Huang, B.; Mukai, Y.; Kim, I. S. ;*Cellulose* **2019**, *26*, 1781.

101. Karim, M. R.; Aijaz, M. O.; Alharth, N. H.; Alharbi, H. F.; Al-Mubaddel, F. S.; Awual, M. R. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *169*, 479.

102. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Schneider, R.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*New J. Chem.* **2020**, *44*, 13030.

103. Koushkbaghi, S.; Jafari, P.; Rabiei, J.; Irani, M.; Aliabadi, M. ;*Chem. Eng. J.* **2016**, *301*, 42.

104. Feng, Z. Q.; Yuan, X.; Wang, T. ;*Chem. Eng. J.* **2020**, *392*, 123730.

105. Zhang, S.; Shi, Q.; Christodoulatos, C.; Meng, X. ;*Chemosphere* **2019**, *233*, 405.

106. Jamshidifard, S.; Koushkbaghi, S.; Hosseini, S.; Rezaei, S.; Karamipour, A.; Jafari rad, A.; Irani, M. ;*J. Hazard. Mater.* **2019**, *368*, 10.

107. Celebioglu, A.; Topuz, F.; Yildiz, Z. I.; Uyar, T. ;*ACS Omega* **2019**, *4*, 7850.

108. Hua, W.; Zhang, T.; Wang, M.; Zhu, Y.; Wang, X. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 729.

109. Liu, Y.; Lin, S.; Liu, Y.; Sarkar, A. K.; Bediako, J. K.; Kim, H. Y.; Yun, Y. S. ;*Small* **2019**, *15*, 1.

110. Li, X.; Zhang, C.; Zhao, R.; Lu, X.; Xu, X.; Jia, X.; Wang, C.; Li, L. ;*Chem. Eng. J.* **2013**, *229*, 420.

111. Singh, S.; Kapoor, D.; Khasnabis, S.; Singh, J.; Ramamurthy, P. C. ;*Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 2351.

112. Sanaeepur, H.; Ebadi Amooghin, A.; Shirazi, M. M. A.; Pishnamazi, M.; Shirazian, S. ;*Desalination* **2022**, *521*, 115350.

113. Xu, G. R.; Xing, Y. L.; Wang, M.; An, Z. H.; Zhao, H. L.; Xu, K.; Qi, C. H.; Yang, C.; Ramakrishna, S.; Liu, Q. ;*Desalination* **2022**, *528*.

114. Zainab, G.; Babar, A. A.; Ali, N.; Aboalhassan, A. A.; Wang, X.; Yu, J.; Ding, B. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *561*, 659.

115. Selatile, M. K.; Ray, S. S.; Ojijo, V.; Sadiku, R. ;*RSC Adv.* **2018**, *8*, 37915.

116. Shirazi, M. M. A.; Kargari, A.; Ramakrishna, S.; Doyle, J.; Rajendrian, M.; Ramesh Babu, P. ;*J. Membr. Sci. Res.* **2017**, *3*, 209.

117. Li, Y.; Wong, E.; Mai, Z.; Van der Bruggen, B. ;*J. Memb. Sci.* **2019**, *592*, 117396.

118. Cruz-Silva, R.; Izu, K.; Maeda, J.; Saito, S.; Morelos-Gomez, A.; Aguilar, C.; Takizawa, Y.; Yamanaka, A.; Tejiima, S.; Fujisawa, K.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Noguchi, T.; Isogai, A.; Endo, M. ;*Nanoscale* **2020**, *12*, 19628.

119. Chen, S.; Liu, Y.; Wang, Y.; Xu, K.; Zhang, X.; Zhong, W.; Luo, G.; Xing, M. ;*Chem. Eng. J.* **2021**, *411*, 128042.

120. Li, K.; Hou, D.; Fu, C.; Wang, K.; Wang, J. ;*J. Environ. Sci.* **2019**, *75*, 277.

121. Li, H.; Shi, W.; Zeng, X.; Huang, S.; Zhang, H.; Qin, X. ;*Sep. Purif. Technol.* **2020**, *230*, 115889.

122. Yu, S.; Li, J.; Dong, J.; Liao, J.; Shen, P.; Liu, C.; Shen, J. ;*ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 889.

123. Matsuura, T. ;*Desalination* **2001**, *134*, 47.

124. Al-Najar, B.; Peters, C. D.; Albuflasa, H.; Hankins, N. P. ;*Desalination* **2020**, *479*, 114323.

125. Fane, A. G.; Wang, R.; Hu, M. X. ;*Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 3368.

126. GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; MATSUURA, T. ;*J. Memb. Sci.* **2006**, *281*, 581.

127. Shenvi, S. S.; Isloor, A. M.; Ismail, A. F. ;*Desalination* **2015**, *368*, 10.

128. Kim, S.; Heath, D. E.; Kentish, S. E. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 44720.

129. Eykens, L.; De Sitter, K.; Dotremont, C.; Pinoy, L.; Van der Bruggen, B. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 9333.

130. Lee, J.; Boo, C.; Ryu, W.-H.; Taylor, A. D.; Elimelech, M. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11154.

131. Rabiee, H.; Khalilpour, K. R.; Betts, J. M.; Tapper, N. In *Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs*; Elsevier, 2019; pp. 409–458.

132. Hou, D.; Ding, C.; Fu, C.; Wang, D.; Zhao, C.; Wang, J. ;*Desalination* **2019**, *468*, 114068.

133. Sweetman, M.; May, S.; Mebberson, N.; Pendleton, P.; Vasilev, K.; Plush, S.; Hayball, J. ;*C – J. Carbon Res.* **2017**, *3*, 18.

134. Pan, C.-Y.; Xu, G.-R.; Xu, K.; Zhao, H.-L.; Wu, Y.-Q.; Su, H.-C.; Xu, J.-M.; Das, R. ;*Sep. Purif. Technol.* **2019**, *221*, 44.

135. Ravi, J.; Othman, M. H. D.; Matsuura, T.; Ro'il Bilad, M.; El-badawy, T. H.; Aziz, F.; Ismail, A. F.; Rahman, M. A.; Jaafar, J. ;*Desalination* **2020**, *490*, 114530.

136. Ma, H.; Hsiao, B. S. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*; Elsevier, 2019; pp. 81–104.

137. Lee, E. J.; An, A. K.; He, T.; Woo, Y. C.; Shon, H. K. ;*J. Memb. Sci.* **2016**, *520*, 145.

138. Gao, N.; Yan, Y. ;*Nanoscale* **2012**, *4*, 2202.

139. Lee, J. G.; Lee, E. J.; Jeong, S.; Guo, J.; An, A. K.; Guo, H.; Kim, J.; Leiknes, T. O.; Ghaffour, N. ;*J. Memb. Sci.* **2017**, *526*, 395.

140. An, A. K.; Lee, E. J.; Guo, J.; Jeong, S.; Lee, J. G.; Ghaffour, N. ;*Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.

141. Efome, J. E.; Rana, D.; Matsuura, T.; Yang, F.; Cong, Y.; Lan, C. Q. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 6601.

142. Chen, R.; Liu, J.; Wang, X.; Kong, L.; Feng, L.; Han, J.; Bai, H.; Bao, F. ;*Sep. Purif. Technol.* **2021**, *260*, 118246.

143. Cong, S.; Guo, F. ;*ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 3443.

144. Khayet, M.; García-Payo, M. C.; García-Fernández, L.; Contreras-Martínez, J. ;*Desalination* **2018**, *426*, 174.

145. Yang, H.; Hou, J.; Chen, V.; Xu, Z. ;*Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 13398.

146. Desbureaux, S.; Damania, R.; Rodella, A.-S.; Russ, J.; Zaveri, E. *The Impact of Water Quality on GDP Growth*; World Bank, Washington, DC, 2019.

147. Zhang, Z.; Wu, X.; Kou, Z.; Song, N.; Nie, G.; Wang, C.; Verpoort, F.; Mu, S. ;*Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131133.

SOBRE OS AUTORES

AUGUSTO DUARTE ALVARENGA: Bacharel em Biotecnologia pela Universidade Federal de Alfenas (Unifal), mestre em Ciências Ambientais pela Unifal e Doutor em Biotecnologia pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em parceria com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. Atualmente é Pós Doutor na Embrapa Instrumentação atuando na síntese de diferentes materiais carbonáceos e nanofibras compósitas com aplicações ambientais.

http://lattes.cnpq.br/8188353615194095

ANA LAURA MARTINS MULKSON ALVES: Bacharel em Química com ênfase em Química Tecnológica (2017) pela Universidade federal Fluminense (UFF) no Instituto de Ciências Exatas (ICEX) e mestrado em Química (2021) pela Universidade Federal de Itajubá (Unifei). Atualmente é doutoranda em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atua no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação na síntese e caracterização de MOFs e nanofibras compósitas para aplicações ambientais com eficiência na remoção de poluentes em sistemas aquosos.

http://lattes.cnpq.br/1324806626095208

RAFAELA DA SILVEIRA ANDRE: Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Connecticut (UConn – Storrs). Atualmente realiza pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. No período de 2019-2020 realizou pós-doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT – Cambridge). Tem experiência na área de química e ciências dos materiais, especialmente em síntese e processamento de nanopartículas e nanofibras poliméricas e cerâmicas para aplicação em sensores.

http://lattes.cnpq.br/4843978824084924

RODRIGO SCHNEIDER: Recebeu seu diploma de Bacharel em Química em 2016 pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), o título de Mestre em Química em 2018 pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e o título de Doutor em Química pela UFSCar onde desenvolveu seu projeto no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação, sob orientação do Dr. Daniel Souza Correa. Durante o Doutorado ele realizou estágio no exterior na State University of New York, Buffalo/NY (EUA), sob orientação do Dr. Haiqing Lin. Suas áreas de pesquisa de interesse incluem a síntese e caracterização de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e de nanofibras compósitas obtidas por electrospinning.

http://lattes.cnpq.br/8667292843233423

LUIZA AMIM MERCANTE: Possui graduação (2008) e doutorado (2013) em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez estágio de pesquisa (visiting scholar) durante o doutorado na Universidade de Massachussetts (UMASS – Amherst/USA). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona/Espanha). É professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) desde 2019. Desenvolve pesquisas na área de química de (nano)materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.
http://lattes.cnpq.br/4746829076971556

DANIEL SOUZA CORRÊA: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/0461451015026948

CAPÍTULO 11

APLICAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131211

Annelise Kopp Alves
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS

Felipe Amorim Berutti
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS

11.1 INTRODUÇÃO

A técnica de eletrofiação é utilizada tradicionalmente na fabricação de fibras poliméricas, contudo o estudo da fabricação de fibras cerâmicas é também de grande interesse tecnológico. Aplicações de fibras cerâmicas, de forma geral, estendem-se desde reforço em materiais compósitos, passando por mantas refratárias, fibras e cabos supercondutores a alta temperatura, sensores, aplicações ópticas e fotocatalíticas. Geralmente, estas fibras são produzidas a partir de um material fundido forçado a passar por um pequeno orifício. Este método apresenta diversas desvantagens, sendo as principais o gasto energético elevado para fusão dos materiais cerâmicos e a falta de controle do diâmetro das fibras. Neste contexto, as fibras obtidas por eletrofiação apresentam a vantagem de serem obtidas por um processo realizado na temperatura ambiente e de baixo custo relativo. Materiais nanoestruturados apresentam características distintas das de um material tradicional. Contudo, as propriedades desta classe de materiais dificilmente podem ser preditas através de simples adequações de escala. A condutividade elétrica, em particular e fundamental para os processos de eletrofiação, é aumentada consideravelmente em nanomateriais.

Neste capítulo será abordada a aplicação de fibras eletrofiadas cerâmicas em sistemas fotocatalíticos. Os mecanismos que determinam a atividade fotocatalítica de um material estão relacionados às suas características superficiais, tais como área superficial capacidade de adsorção superficial, porosidade e, às fases presentes e sua cristalinidade. A obtenção de fibras de dimensões diminutas, micro-

e/ou nanométrica, de semicondutores para aplicações de fotocatálise representa um desafio científico e tecnológico no intuito de controlar as características químicas, físicas e microestruturais, de tal forma que se maximize a atividade fotocatalítica.

Sendo assim, neste capítulo abordaremos brevemente conceitos fundamentais sobre fotocatálise; catalisadores em suspensão e suportados; características fundamentais de um fotocatalisador e de um suporte; características do óxido de titânio como o principal fotocatalisador comercial e o mais pesquisado; principais parâmetros cinéticos que controlam as reações fotocatalíticas e; exemplos de aplicações fotocatalíticas de materiais obtidos por eletrofiação.

11.2 FOTOCATÁLISE

A fotocatálise heterogênea pode ser considerada um dos processos de oxidação avançada (POA) para tratamentos de água e ar.[1] Esta tecnologia está baseada na irradiação de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor, e pode ser realizada em vários meios: fase gasosa, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas.[2]

Semicondutores, tais como TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS, e ZnS, podem atuar como "sensibilizador" para processos redox ativados pela luz devido às suas estruturas eletrônicas, caracterizadas pelo preenchimento da banda de valência (B_V) e pela presença de vacâncias na banda de condução (B_C).[3] As duas bandas estão separadas por uma distância em energia referida como *bandgap* (E_{bg}). Quando o semicondutor é iluminado com luz ($h\nu$) de energia maior que este *gap*, um elétron é promovido da B_V para a B_C, deixando um buraco positivo na B_V. Depois da separação, o par elétron (e^-)/buraco (h^+) pode recombinar gerando calor ou pode se envolver em reações de transferência de elétrons com outras espécies em solução, como por exemplo, processos de oxidação ou redução de, respectivamente, espécies doadoras (D) e aceptoras (A) de elétrons. Na ausência de capturadores adequados de elétrons e buracos, a energia armazenada é dissipada em poucos nanosegundos por recombinação.[4]

Para que as reações de oxidação ocorram, a B_V deve ter potencial de oxidação maior que o material em consideração. O potencial redox das B_V e B_C de diferentes semicondutores varia entre +4,0 e -1,5 eV, respectivamente, em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH). Alguns semicondutores usados como fotocatalisadores e seus valores típicos de *bandgap*[5] são apresentados na Figura 11.1.

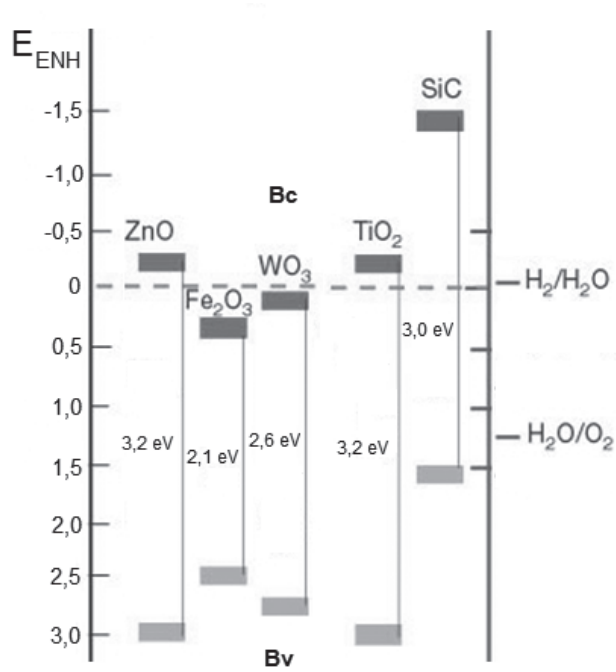


Figura 11.1. Fotocatalisadores mais utilizados e seus respectivos valores do *gap* de energia em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH).

Consequentemente, para que ocorra uma transição de elétrons da banda de valência à banda de condução, com auxílio de radiação eletromagnética (luz visível ou UV, no caso de reações de fotocatálise), deve ser realizada uma cuidadosa seleção do fotocatalisador semicondutor, para que se adeque à radiação utilizada, de maneira que um amplo espectro de espécies orgânicas pode ser tratado por processos fotocatalíticos.

Por exemplo, óxidos metálicos e sulfetos representam classes de materiais semicondutores adequados para estes processos. Conforme indicado na Figura 11.2, cada material semicondutor apresenta uma faixa de *bandgap*, espaçamento entre as bandas de valência e de condução, distintos. Para a ativaçãodo catalisador, a radiação utilizada (visível ou UV, mais comuns em fotocatálise) deve ter um comprimento de onda (λ) igual ou menor que o calculado pela equação de Planck (Equação 1), que indica uma relação inversamente proporcional do valor de bandgap (E_{bg}) e o comprimento de onda da luz utilizada:

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_{bg}} \leq \frac{1240,5}{E_{bg}} \qquad (1)$$

onde: E_{bg} é o *gap* de energia do semicondutor, *h* é a constante de Planck e, *c* é a velocidade da luz no vácuo.

11.2.1 Fixação dos catalisadores

Os fotocatalisadores podem ser usados em suspensão, dispersos em solução aquosa, ou fixados sobre um suporte adequado. Recentemente, tem sido investigada a fixação de catalisadores sobre vários suportes, tais como materiais carbonáceos,[1] sílica aerogel,[6] fibras de poliacrilonitrila (PAN),[7] zeólitas,[8] telas de aço inox,[9] entre tantos outros materiais de diferentes composições e morfologias.

Contudo, principalmente em investigações em escala laboratorial, o uso de catalisadores em suspensão parece ser mais eficiente do que os catalisadores imobilizados (suportados). Isto se deve, principalmente, às limitações de transferência de massa em sistemas fixos.[10] Além disso, a superfície de catalisador disponível para interação com os reagentes e fótons pode ser significativamente maior no caso de suspensões de pequenas partículas, quando eficientemente dispersas, do que em qualquer arranjo com catalisador fixo. Porém, para aplicações tecnológicas, há um inconveniente intrínseco nesta opção: o catalisador deve ser removido da água após o tratamento. Devido ao pequeno tamanho das partículas do catalisador (entre 30 e 300 nm), os altos custos e a complexidade dos processos de remoção pós-tratamento esta opção torna-se muito complexa para a maioria das aplicações em grande escala.

Além disso, a profundidade de penetração da luz em meio sólido-líquido é outro parâmetro importante, o qual depende do tamanho das partículas, da carga do catalisador (concentração da suspensão em um caso, cobertura da superfície do suporte em outro), e transparência do suporte à radiação.[10] Ainda, devido à complexidade do processo fotocatalítico e a multiplicidade das variáveis envolvidas, como a quantidade do catalisador, a concentração do produto a ser degradado, a temperatura de reação, a potência luminosa, entre outras, não é uma tarefa fácil realizar um controle de variáveis efetivo de forma a se fazer uma comparação dos desempenhos dos catalisadores suportados e não-suportados.

Em geral, considera-se que um bom suporte para semicondutores aplicados como fotocatalisador deve ter os seguintes atributos: i) ser transparente à radiação de excitação (em geral UV); ii) apresentar fortes ligações físico-químicas superficiais com as partículas do catalisador sem afetar a sua reatividade; iii) ter alta área superficial específica; iv) ter boa capacidade de adsorção dos compostos orgânicos a serem degradados; v) estar em uma configuração física que favoreça a separação das fases sólido-líquido no final do processo; vi) permitir projetos de reatores que facilitem os processos de transferência de massa e, vii) ser quimicamente inerte.

Do ponto de vista de cobertura, a situação ideal é dada por duas condições básicas: boa aderência catalisador-suporte e manutenção da atividade catalítica após o processo de fixação. A primeira condição é essencial, uma vez que a junção catalisador-suporte deve resistir a esforços derivados de interações mecânicas partícula-partícula e partícula-fluido no ambiente do reator, a fim de evitar o arrancamento de partículas do catalisador do suporte.

11.2.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

Entre os vários semicondutores conhecidos, o dióxido de titânio (titânia – TiO_2) é reconhecido como o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais.[11] O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63 % da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante da crosta terrestre, depois de alumínio, ferro e magnésio. O TiO_2 é biologicamente e quimicamente inerte, resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico. Este óxido é amplamente utilizado como pigmento de tintas brancas, em material bloqueador solar, em cosméticos, ou como carga em diversos produtos.[11]

Além disso, o TiO_2 é especialmente interessante uma vez que possui uma separação energética entre as bandas de valência e condução que pode ser ultrapassada pela energia de um fóton de luz na região UV. Especificamente, as energias das B_V e B_C do TiO_2 da fase anatase são respectivamente +3,1 e -0,1 eV, assim o seu *gap* de energia é +3,2 eV, e por isso, absorve luz UV ($\lambda < 387$ nm).[3]

O óxido de titânio pode se apresentar sob três formas cristalinas distintas: rutilo, anatase e brookita (Fig. 11.2). O rutilo é a fase termodinamicamente estável, a anatase é metaestável e a brookita é formada em condições hidrotérmicas.[11] A mudança de fase de anatase para rutilo ocorre acima de 600-700°C e, pode ocorrer também através de moagem a temperatura ambiente. Fatores como cristalinidade, tamanho das partículas e de grão, área superficial, impurezas, composição e natureza de dopantes e o método de preparação afetam a temperatura de transformação entre as diferentes fases.[11]

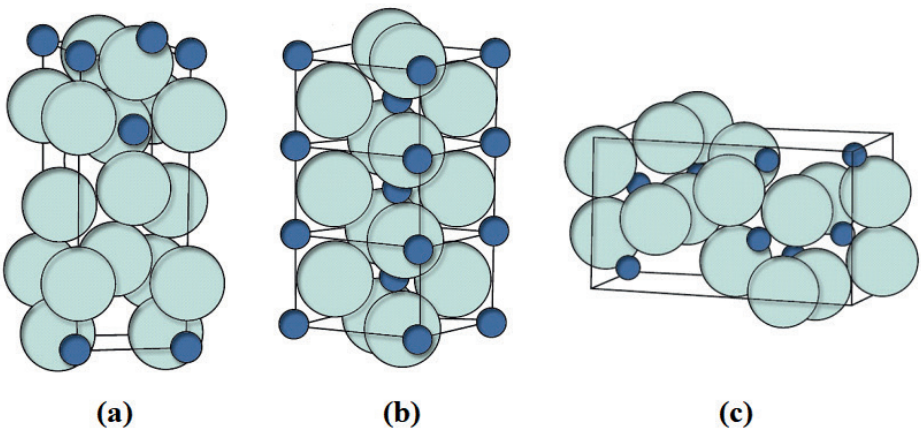


Figura 11.2. Estruturas das fases do dióxido de titânio: (a) anatase (b) rutilo (c) brookita.

A anatase e o rutilo podem absorver radiação UV. O rutilo pode absorver também comprimentos de onda próximos à luz visível. Como o rutilo pode absorver luz em um espectro mais amplo, parece correto assumir que o rutilo seria mais ativo como fotocatalisador.

Contudo, na realidade, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia para cada uma das fases cristalinas de TiO_2.[12] Em ambas as fases, a posição da banda de valência é bastante positiva e os buracos positivos (h^+_{BV}) formados pela ação da radiação UV apresentam suficiente poder oxidativo (potenciais em torno de +2,0 a +3,5 eV).[12] Contudo, a banda de condução (em torno de -0,2 eV) está posicionada muito próxima ao potencial de oxi-redução do hidrogênio (0,0 eV), indicando que os dois tipos de titânia são relativamente fracos em termos de potencial de redução. A banda de condução da anatase é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatase é superior ao do rutilo. Devido à esta diferença na posição da banda de condução, em geral, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica mais alta que o rutilo.[12]

O dióxido de titânio disponível comercialmente, com o nome de Aeroxide P25 (Evonik), tornou-se um fotocatalisador padrão em aplicações ambientais.[13] Ele é produzido por hidrólise na chama de $TiCl_4$ em temperaturas maiores que 1200 °C, na presença de hidrogênio e oxigênio. O TiO_2 é então tratado com vapor para remoção do HCl, o qual é produzido como subproduto. O produto final apresenta 99,5 % de pureza (razão anatase:rutilo 75:25), é não-poroso e está na forma de partículas cúbicas de cantos arredondados. O pó P25 TiO_2 tem área superficial de 50 m^2/g, e um diâmetro médio de partícula de 25 nm.[12] É importante salientar que 90 % do material apresenta-se como agregados primários de aproximadamente 0,1 µm de diâmetro. As posições das B_V e B_C para o P25 TiO_2 foram calculadas como +2,9 e -0,3 V, respectivamente em pH = 0.[14]

Atualmente, a teoria amplamente aceita na fotocatálise utilizando-se dióxido de titânio, afirma que o radical hidroxila (OH•) é a principal espécie oxidante responsável pela foto-oxidação da maioria dos compostos orgânicos.[15] De fato, depois da absorção da radiação ultravioleta próximo, $\lambda < 387$ nm, pares elétron-buraco (Equação 2) separados entre a B_C e B_V são gerados, como mostrado na Figura 11.3.

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2(e^- + h^+) \qquad (2)$$

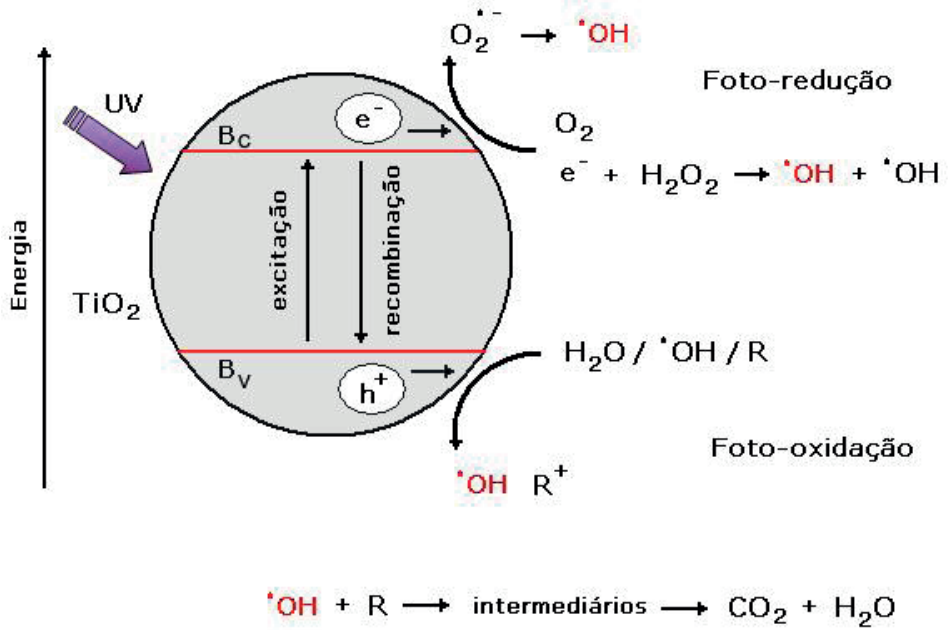


Figura 11.3. Diagrama esquemático mostrando alguns dos eventos fotoquímicos e fotofísicos que podem acontecer em uma partícula de TiO_2 irradiada com UV.

Os diferentes eventos que se sucedem após a absorção de luz UV pelas partículas de TiO_2 e os subsequentes elétrons (e^-_{BC}) e buracos (h^+_{BV}) gerados e separados, são resumidos pelas Equações 3, 4 e 5 e na Figura 11.3.

$$TiO_2(h^+) + R_{ads} \rightarrow TiO_2 + R^{\bullet} \quad (3)$$

$$TiO_2(h^+) + OH^-_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ads} \quad (4)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ads} + H^+ \quad (5)$$

Os buracos fotogerados no TiO_2 promovem reações de oxidação com OH^- (Equação 4) ou H_2O (Equação 5) e, assim, geram espécies radicalares ($OH^{\bullet}$).[15] As reações representadas pelas Equações 4 e 5 parecem ter grande importância nos processos de degradação oxidativa, provavelmente devido à alta concentração de OH^- e H_2O adsorvidos na superfície do TiO_2.[15]

Para evitar recombinação, um receptor de elétron deve estar presente em todo o processo de degradação oxidativa. Em uma reação de transferência de elétrons com o fotocatalisador, o oxigênio molecular é geralmente a espécie receptora (Equação 6). O ânion superóxido e sua forma protonada dismuta, subsequentemente, para produzir peróxido de hidrogênio ou o ânion peróxido (Equações 7 e 8).[15]

$$TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -} \quad (6)$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (7)$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O_2 \quad (8)$$

Também já foi demonstrado que a adição de peróxido de hidrogênio melhora a taxa de fotodegradação, provavelmente via reação mostrada na Equação 10, ou por dismutação catalisada na superfície de H_2O_2.[15]

$$TiO_2(e^-) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} + OH^- \quad (10)$$

Poluentes orgânicos adsorvidos na superfície de partículas de TiO_2 serão então oxidados pelos radicais OH• ou diretamente pelos buracos (h^+_{BV}).[15]

11.2.3 Parâmetros fundamentais na cinética das reações fotocatalíticas

11.2.3.1 Concentração de catalisador

Tanto em fotoreatores estáticos, como em suspensão, ou de fluxo dinâmico com catalisador estático, as taxas iniciais de reação são diretamente proporcionais à massa do catalisador, indicando um regime catalítico heterogêneo. No entanto, acima de certa massa de catalisador, as taxas de reação diminuem e tornam-se independentes da massa. Este limite depende da natureza dos compostos a serem tratados e da geometria e condições experimentais do fotoreator.[16]

O limite acima referido corresponde à concentração máxima de TiO_2 na qual todas as partículas (isto é, toda a superfície exposta) está totalmente iluminada. De fato, com concentrações mais altas de catalisador, um efeito peneira gerado pelas partículas excedentes mascara parte da superfície fotosensível. A concentração ótima de catalisador que assegura uma total absorção de fótons eficientes para o P25 TiO_2 varia de 0,1 a 5,0 g/L.[16]

11.2.3.2 Concentração inicial do composto a ser degradado

Geralmente, a cinética de degradação de um composto segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, com taxa de reação (t_r) variando proporcionalmente com a fração de superfície do catalisador coberta pelo substrato que apenas suporta o catalisador e é inerte (Equação 11):[17]

$$t_r = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right) \quad (11)$$

onde: k é a constante da taxa de reação, K é a constante de adsorção do composto e, C a concentração inicial do composto. Para soluções diluídas, KC<<1 e a reação é de primeira ordem aparente, enquanto para concentrações mais altas, KC>>1, a taxa de reação é máxima e de ordem zero.[17]

11.2.3.3 Temperatura e pH

A maioria das fotoreações não são sensíveis a pequenas variações de temperatura. De fato, a Lei de Arrhenius raramente é obedecida em experimentos de degradação, pois o fator governante da cinética nestas reações fotocatalíticas não é a temperatura e sim fatores como o pH, a disponibilidade de sítios ativos e a potência luminosa. O pH de soluções aquosas onde está o composto a ser degradado, afeta o tamanho de partícula (por influir na dispersão e agregação dos particulados), a carga da superfície, e as posições limites de banda do TiO_2, uma vez que os agregados de partículas possuem *bandgap* distinto de partículas individuais. No caso do catalisador em suspensão, o ponto isoelétrico (PIE) ou o pH no qual a superfície de um óxido está descarregada, é cerca de 7 para o TiO_2.[16] Acima e abaixo deste valor, o catalisador encontra-se carregado positiva ou negativamente (Equação 12 e 13), e a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é consequentemente afetada pelo pH.[16]

$$pH < PIE \ \therefore \ Ti - OH + H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+ \qquad (12)$$

$$pH > PIE \ \therefore \ Ti - OH + OH^- \leftrightarrow TiO^- + H_2O \qquad (13)$$

11.2.3.4 Intensidade da luz

A taxa de fotodegradação é proporcional à intensidade da luz, o que confirma a natureza do processo de ativação catalítica, com o envolvimento de cargas elétricas foto-induzidas (elétrons e buracos) no mecanismo de reação.[16] Contudo, em altas intensidades luminosas, a taxa de degradação torna-se proporcional à raiz quadrada do valor da intensidade luminosa,[16] pois atinge-se o equilíbrio entre o fluxo de radiação, a refletividade e o número de fônons absorvidos pelo TiO_2. Assim, a intensidade luminosa ótima está dentro de uma faixa na qual a taxa de degradação é proporcional à intensidade luminosa.

11.2.3.5 Oxigênio

As taxas e as eficiências das degradações foto-assistidas de substratos orgânicos são relatadas como sendo significativamente melhoradas na presença de oxigênio ou pela adição de espécies oxidantes, como peroxidissulfatos ou peróxidos.[16] A dependência da concentração de oxigênio é explicada pela adsorção e depleção (exaustão) de O_2, tanto no escuro como durante a iluminação da superfície do fotocatalisador. Oxigênio molecular atua como uma armadilha de elétrons da banda de condução, suprimindo total ou parcialmente

a recombinação elétron-buraco, como mostrado na Equação 6. O superóxido resultante é um efetivo agente oxidante. Alternativamente, a sequência mostrada pelas Equações 7 a 9 gera peróxido de hidrogênio para formar radicais OH•, que também iniciam reações oxidativas.[16]

11.2.3.6 Comprimento de onda da luz:

A reação fotocatalítica depende da ativação do catalisador, semicondutor, pela radiação luminosa. Para que ocorra a fotocatálise, é necessário que, através da excitação luminosa, um elétron seja removido da banda de valência e inserido na banda de condução, gerando um buraco eletrônico de carga positiva na banda de valência. Estes agentes, elétron e buraco, são aqueles que iniciam as reações fotocatalíticas. Para que a formação destes agentes ocorra, conforme indicado na seção 11.2 a radiação luminosa deve possuir energia suficiente para que o elétron transponha a banda de energia que separa a banda de condução da banda de valência (*bandgap*). Desta maneira, se observa que a variação das taxas de reação como função do comprimento de onda da luz segue o espectro de absorção do catalisador, com um limite inferior correspondente ao seu *gap* de energia. Adicionalmente, é importante que os reagentes não absorvam no comprimento de onda empregado para conservar a fotoativação do catalisador como um regime catalítico heterogêneo verdadeiro (não homogêneo, nem fotoquímico na fase adsorvida).[16]

11.2.4 Aplicação da fotocatálise para tratamento de água

11.2.4.1 Degradação de poluente orgânico

O primeiro reconhecimento e implementação de semicondutores sensibilizados para degradação oxidativa de poluentes orgânicos ocorreu em 1983 com o trabalho de Ollis *et al.*[18] na fotodegradação de hidrocarbonetos halogenados, incluindo tricloroetileno, diclorometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Desde então, a aplicação de catálise heterogênea usando TiO_2 irradiado para remediação de águas contendo diferentes poluentes tem sido extensivamente estudada.

Alguns dos poluentes mais investigados são alcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, pigmentos, compostos aromáticos simples, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes, pesticidas. Os principais tópicos investigados são, entre outros, cinética e compostos intermediários da fotodegradação, modificação e imobilização do catalisador, uso de outros oxidantes além do oxigênio molecular, e a mudança de escala dos processos fotocatalíticos.[18]

11.2.4.2 Desinfecção da água

O primeiro exemplo de aplicação de fotocatálise por semicondutor como método de desinfecção foi publicado por Matsunaga *et al.*[19] em 1985. Neste trabalho, partículas de TiO_2 foram efetivas para sensibilizar a inativação de bactérias, tais como, *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*. Diversos estudos estão relacionados com este assunto e algumas revisões de literatura foram dedicadas à desinfecção fotocatalítica.[20,21]

A maioria dos estudos sobre desinfecção fotocatalítica com TiO_2 está focada em bactérias, sendo poucos os trabalhos que reportam outros microrganismos, tais como leveduras e vírus. O tópico mais comumente investigado é a cinética de fotoinativação para diferentes grupos de bactérias em diferentes condições experimentais.

11.3 APLICAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS

Larsen *et al.*[22] foram um dos primeiros a combinar a técnica de eletrofiação com o método sol-gel para obtenção de nanofibras de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos). Seu trabalho estuda os efeitos da adição de um sistema sol-gel, formado a partir de sais orgânicos precursores de compostos inorgânicos (como propóxidos e acetilacetonatos de Zr, Al, Si), sobre a condutividade, tensão superficial e parâmetros usados no processo de eletrofiação (tensão e distância) para obter jatos contínuos de forma a permitir a formação de fibras homogêneas.

A partir de então, várias fibras de óxidos cerâmicos foram obtidas através de tratamento térmico de um composto híbrido (material inorgânico e polimérico) obtido por eletrofiação. Em geral é observado que a temperatura de tratamento térmico possui grande influência na cristalinidade das fases e na morfologia das fibras obtidas. Por exemplo, Li *et al.*[23] investigaram a formação de nanofibras híbridas polímero/cerâmica por eletrofiação na forma de uma rede alinhada. Através do processamento de uma solução em etanol, contendo o polímero polivinilpirrolidona (PVP) e o precursor inorgânico tetraisopropóxido de titânio (TIP-Ti), foram formadas nanofibras compostas de PVP e óxido de titânio amorfo. Após a calcinação destas fibras em ar a 500 °C, os autores obtiveram nanofibras de óxido de titânio com diâmetros entre 20-200 nm.

Com o domínio dos parâmetros necessários para obtenção de fibras inorgânicas por eletrofiação, surgiram os primeiros estudos sobre a aplicação destas fibras, em especial na área de fotocatálise. O trabalho de Methaapanon, *et al.*[24] reporta a obtenção e caracterização de fibras flexíveis de ZnO e poliacrilonitrila (PAN) usando a técnica de eletrofiação coaxial. Em seu trabalho, PAN dissolvida em *N,N*'-dimetilfomamida (DMF) foi usada como solução precursor a a formação da camada interior (*core*) e para formação da parte externa da fibra foi empregada uma solução de acetato de zinco e PVP em DMF. Após

a eletrofiação coaxial, o material obtido foi tratado termicamente por 2 h a 450 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min. Através da análise de seu trabalho, é interessante observar que, inevitavelmente, após o tratamento térmico existe uma redução no diâmetro médio das fibras obtidas por eletrofiação. A redução de diâmetro varia de acordo com a concentração do precursor polimérico e com a temperatura de tratamento térmico, uma vez que para a obtenção de fibras cerâmicas cristalinas, é necessária a remoção do polímero base. A cristalinidade é um fator fundamental, junto com a área superficial específica, na atividade fotocatalítica de um material cerâmico, seja na forma de pó ou fibra. A presença de fases amorfas (como ocorre na presença de polímeros precursores ou polímeros parcialmente carbonizados) reduz drasticamente a atividade fotocatalítica dos materiais.[25]

É possível observar também que o processo de tratamento térmico modifica a superfície das fibras obtidas por eletrofiação. Como nota-se na Figura 11.4, reproduzida do trabalho de Li e Xia,[25] as fibras que logo após o processo de eletrofiação são formadas por PVP e isopropóxido de titânio, se apresentam com superfície lisa e homogênea (Fig. 11.4A). Com o tratamento térmico, neste exemplo a 500 ºC, e a eliminação do polímero, as fibras passam a apresentar um aspecto rugoso e são formadas pela conexão de pequenas partículas da fase cristalina, no exemplo TiO_2. As Figuras 11.4C e D mostram o efeito da variação da concentração de isopropóxido de titânio, 0,025 g/L e 0,15 g/L, respectivamente, no diâmetro das fibras após o tratamento térmico. As imagens das Figuras 11.4E e F são imagens de microscopia eletrônica de ata resolução das fibras das Figuras 11.4C e D, respectivamente.

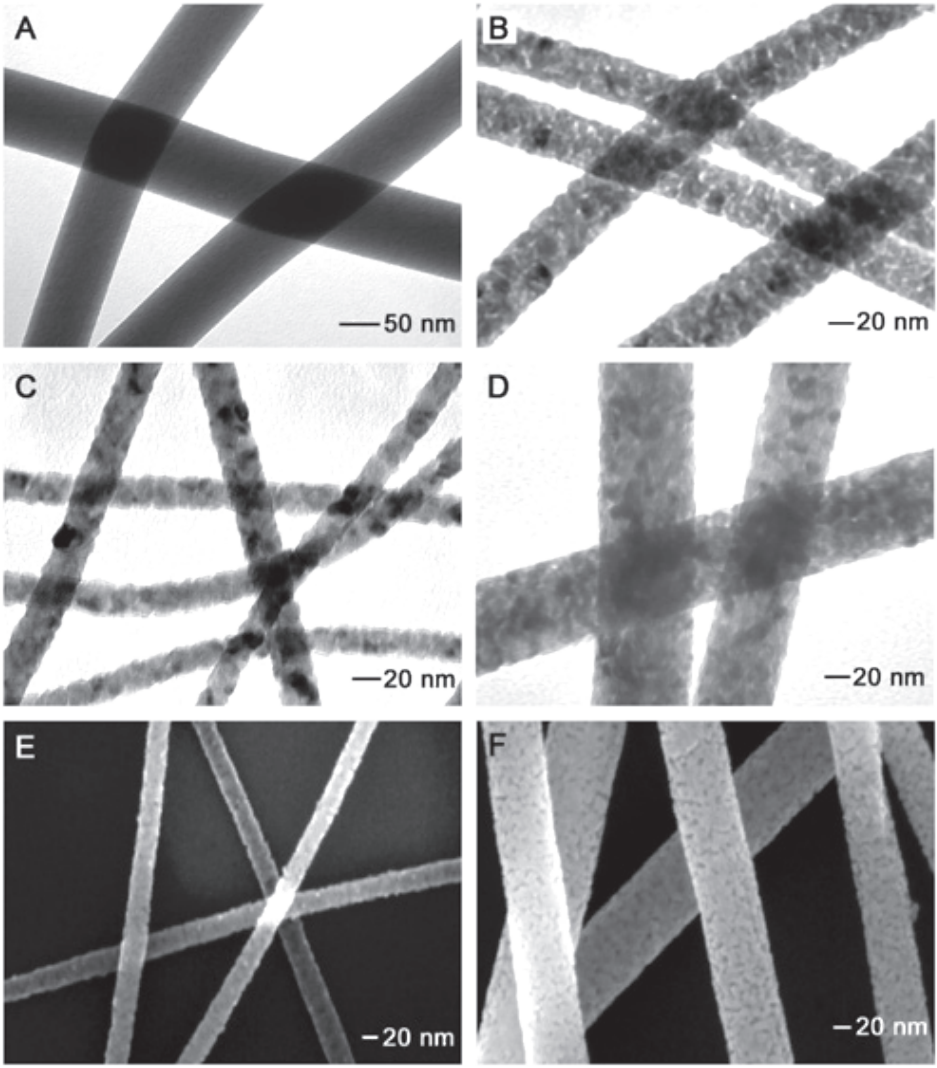


Figura 11.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) fibras compósito TiO_2/PVP; (b) mesmas fibras após tratamento térmico; (c, d) fibras após tratamento térmico contendo 0,025 g/L e 0,15 g/L de isopropóxido de titânio, respectivamente. (e, f) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das fibras após tratamento térmico contendo 0,025 g/L e 0,15 g/L de isopropóxido de titânio, respectivamente. Reimpressa com permissão da referência [25]. Copyright 2003 American Chemical Society.

Em geral, a obtenção de fibras de TiO_2 eletrofiadas para aplicações em fotocatálise envolve o uso de precursores inorgânicos, como isopropóxido de titânio, e um polímero.[23] O polímero atua como o agente que irá formar a fibra através do processo de estiramento elétrico e será o veículo para o precursor inorgânico. Após um tratamento térmico adequado, o polímero é, na grande maioria das vezes, completamente removido, deixando um esqueleto inorgânico no formato de minúsculas partículas interligadas, no formato da

fibra original. Do ponto de vista fotocatalítico, esta característica pode ser interessante, uma vez que a rugosidade e a porosidade superficial aumentam a quantidade de sítios disponíveis para que ocorra a reação fotocatalítica.

Além da obtenção de nanofibras cerâmicas, é possível também eletrofiar uma solução polimérica contendo o material cerâmico disperso. No trabalho de Bedford e Steckl[26] os autores desenvolveram tecidos autolimpantes a base de acetato de celulose contendo partículas de TiO_2 comerciais (P25 -Evonik), sem a necessidade de tratamento térmico para cristalização das fases ativas. Quando se utiliza um material já particulado, como no caso deste trabalho, as partículas tendem a ficarem na superfície das fibras, em geral formando aglomerados localizados (Fig. 11.5). A Figura 11.5 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras obtidas por eletrofiação coaxial, de acetato de celulose (interior e parte externa) contendo partículas de TiO_2: (Figura 11.5a) como obtida; (Figuras 11.5b, c) após processo de desacetilação da celulose; acetato de celulose apenas no interior (Figura 11.5d) como obtida e (Figuras 11.5e, f) após processo de desacetilação da celulose e (Figuras 11.5g, h, i) adição de TiO_2 após desacetilação

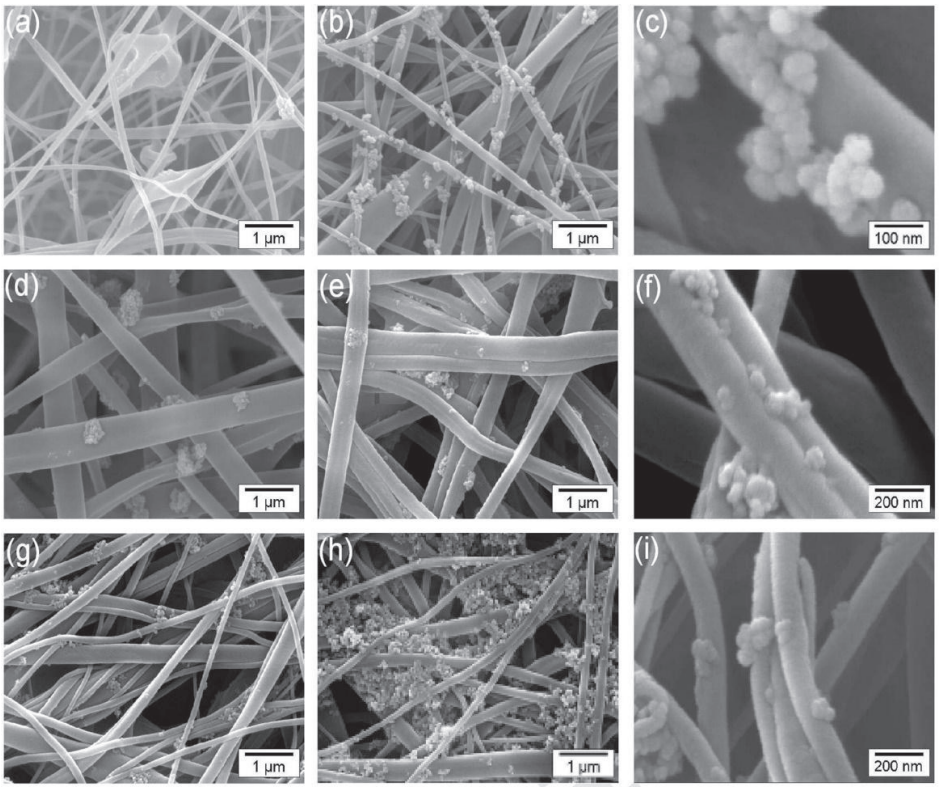


Figura 11.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras obtidas por eletrofiação coaxial, de acetato de celulose (interior e parte externa) contendo partículas de TiO_2: (a) como obtida; (b, c) após processo de desacetilação da celulose; acetato de celulose apenas no interior (d) como obtida e (e, f) após processo de desacetilação da celulose e (g, h, i) adição de TiO_2 após desacetilação. Reimpressa com permissão da referência [26]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Os autores avaliaram a atividade catalítica destas fibras usando o corante *Keyacid Blue* e radiação de luz halógena. A Figura 11.6 mostra os resultados obtidos considerando a concentração relativa do corante durante iluminação por até 10h. Observa-se que a presença do fotocatalisador (TiO_2) é essencial para a atividade catalítica, o qual deve estar na superfície, em contato com o meio, enquanto a iluminação deve estar distribuída da maneira mais uniforme possível. Na Figura 11.6 é demonstrada a relação da concentração relativa (C/Co, C é a concentração em um determinado tempo e Co é a concentração inicial) do corante em função do tempo de exposição à luz halógena: nanofibras de celulose (quadrados pretos), apresentam a menor eficiência na degradação, enquanto o composto com celulose (centro)-TiO_2 (externo) (estrelas azuis) apresentam a melhor taxa de degradação nas condições do ensaio.

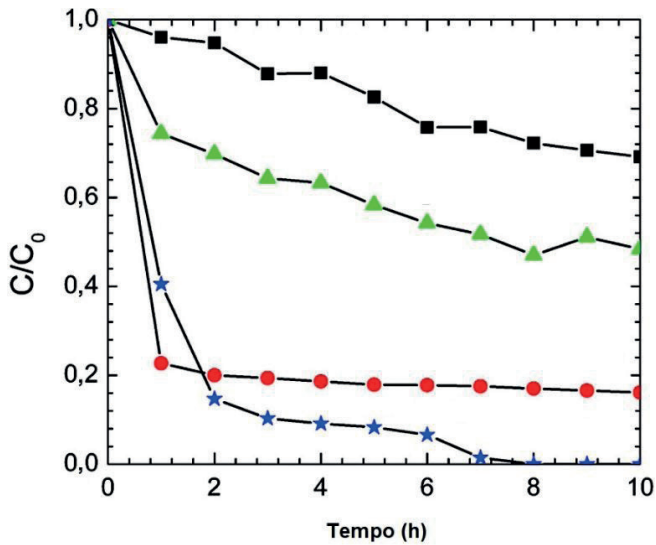


Figura 11.6. Concentração relativa do corante em função do tempo de exposição à luz halógena: nanofibras de celulose (quadrados pretos), celulose (centro)-TiO_2/celulose (externo) (triângulos verdes), superfície das fibras decoradas com TiO_2 (círculos vermelhos) e celulose (centro)-TiO_2 (externo) (estrelas azuis). Reimpressa com permissão da referência [26]. Copyright 2010 American Chemical Society.

O número de sítios ativos disponíveis para que ocorra a iluminação e o contato do corante, por exemplo, com o catalisador, é de extrema importância na eficiência fotocatalítica. Um bom exemplo disso são os resultados obtidos por Sheng *et al.*[27] ao avaliarem os efeitos do teor do precursor TIP-Ti na morfologia de fibras eletrofiadas de TiO_2 (Fig. 11.7) contendo poliestireno - copolímero em bloco polióxido de etileno (PS-b-POE), na degradação fotocatalítica de rodamina B (Fig. 11.9).

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 11.7 observa-se a morfologia das fibras contendo diferentes proporções de PS-b-POE/TiO_2: (1) 1,0/0,5; (2) 1,0/2,0; e (3) 1,0/4,0.

Os autores atribuem as diferentes atividades catalíticas à porosidade superficial das fibras, sendo que as fibras sem tratamento térmico são não porosas e não apresentam atividade fotocatalítica e, aquelas obtidas com maiores concentrações de polímero, mais porosas após o tratamento térmico, são mais ativas fotocataliticamente. O aumento da concentração de polímero aumenta a porosidade pois durante o tratamento térmico ele é removido, deixando vazios, poros, na estrutura do material.

Na Figura 11.8A são apresentados os resultados dos ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B, em função da temperatura e tempo de iluminação, usando diferentes fibras contendo diferentes razões de PS-b-POE. Na Figura 11.8B é apresentado um gráfico representando a cinética linear de primeira ordem das fibras estudadas na degradação fotocatalítica de rodamina B.

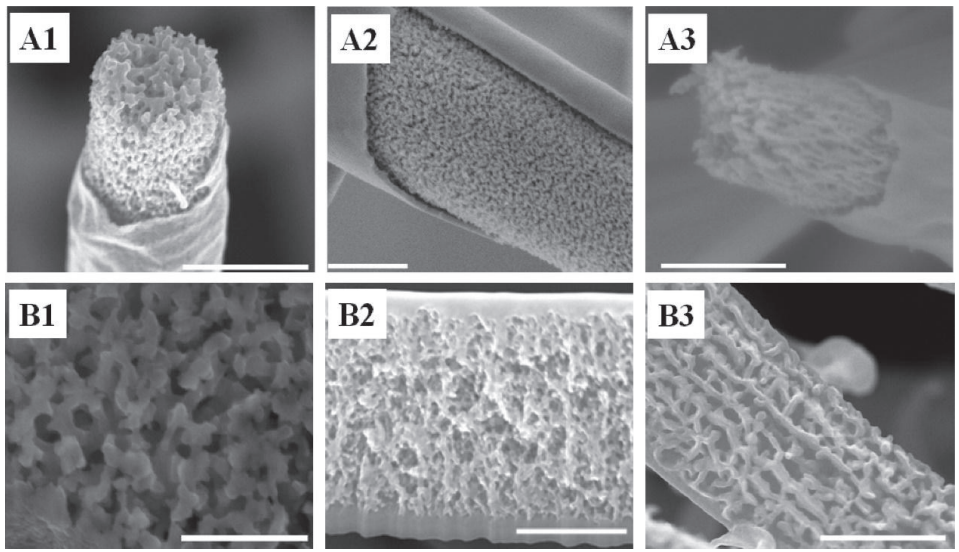


Figura 11.7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de fibras contendo diferentes proporções de PS-b-POE/TiO_2: (1) 1,0/0,5; (2) 1,0/2,0; e (3) 1,0/4,0. Barras de escala: 300 (A1), 200 (B1), e 400 nm (A2, B2, A3, e B3). Reimpressa com permissão da referência [27]. Copyright 2016 American Chemical Society.

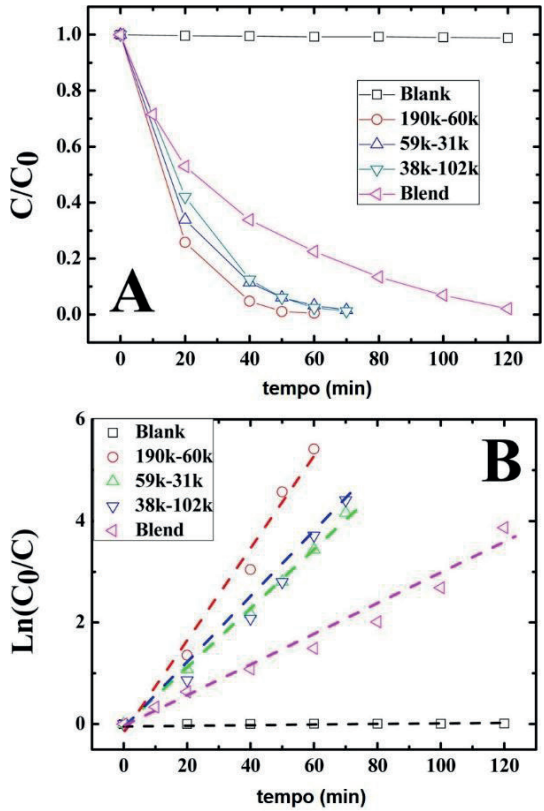


Figura 11.8. (A) Degradação fotocatalítica de rodamina B usando diferentes fibras contendo diferentes razões de PS-b-POE. (B) Gráfico representando a cinética linear de primeira ordem das fibras estudadas na degradação fotocatalítica de rodamina B. Reimpressa com permissão da referência [27]. Copyright 2016 American Chemical Society.

Os exemplos de aplicação anteriormente citados utilizam as fibras eletrofiadas dispersas na solução que contém o material a ser fotocataliticamente degradado. Essa estratégia promove uma maior atividade catalítica em comparação à alternativa de se utilizar as mantas de nanofibras como suporte para imobilização do fotocalisador. Porém, como mencionado, o uso do fotocalisador em suspensão requer a inconveniente exigência de separação das partículas do meio líquido, o que pode ser complexo se as partículas forem nanométricas. Sendo assim, existe a possibilidade do uso das mantas de nanofibras como suporte para fotocatalisadores, como reportado no trabalho de Zhang *et al.*[28] Os autores obtiveram uma membrana híbrida contendo partículas de SiO_2-TiO_2 (fotocatalisadores) sobre um suporte de poli(acrilonitrila), PAN, obtido por eletrofiação (Fig. 11.9).

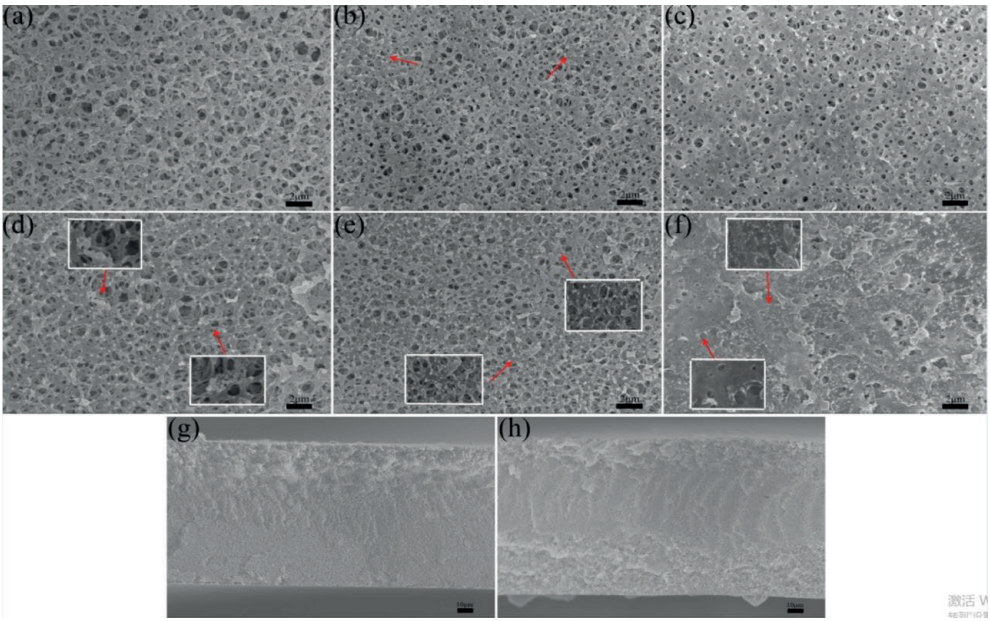


Figura 11.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das membranas híbridas: (a) poliacrilonitrila (PAN); (b) SiO_2-TiO_2-PAN; (c) TiO_2-PAN (2h hidrólise); (d) TiO_2-PAN (3h hidrólise); (e) TiO_2-PAN (4h hidrólise); (f) TiO_2-PAN (5h hidrólise); (g) seção transversal da membrana TiO_2-PAN (4h hidrólise) e; (h) seção transversal da membrana TiO_2-PAN (5h hidrólise). Reimpressa com permissão da referência [28]. Copyright 2021 American Chemical Society.

Os autores concluíram que o tempo de hidrólise das membranas aumenta a quantidade de partículas de TiO_2 expostas na superfície das membranas, aumentando a atividade catalíticas dos sistemas estudados (Fig. 11.10). Contudo, existe um tempo ótimo para a hidrólise, sendo 4 horas. Após este período há severa degradação da membrana, com diminuição significativa da porosidade e estrutura (Fig. 11.9f) e decréscimo na atividade fotocatalítica.

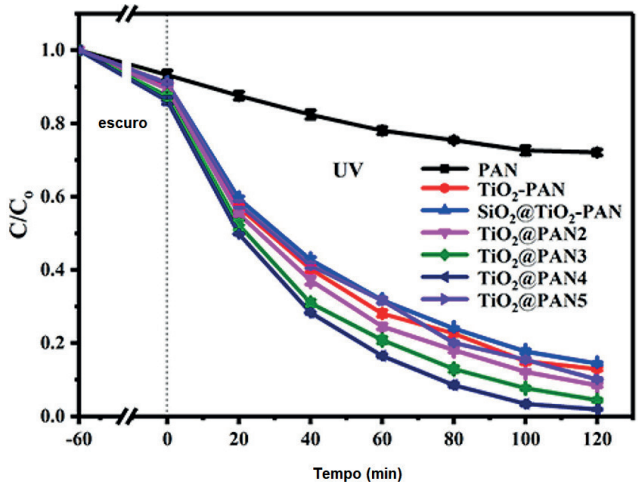


Figura 11.10. Degradação fotocatalítica de azul de metileno utilizando diferentes amostras de fotocatalisadores suportados em poliacrilonitrila (PAN) hidrolisadas por diferentes períodos de tempo. Reimpressa com permissão da referência [28]. Copyright 2021 American Chemical Society.

11.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais obtidos por eletrofiação podem ser utilizados para aplicações fotocatalíticas, atuando tanto como catalisador (em suspensão) ou como suporte para catalisadores. Anos de desenvolvimento das técnicas de eletrofiação e fotocatálise indicam que é viável seu uso para remediação de águas contaminadas com diferentes compostos, tais como corantes, vírus, bactérias e medicamentos, e até mesmo alguns metais. Os fotocatalisadores mais comuns obtidos por eletrofiação são indubitavelmente o TiO_2, o ZnO e os compostos g-C_3N_4, redes metal-orgânicas (MOFs) e redes orgânicas-covalentes (COFs), usados tanto como suportes como catalisadores em si.

Atualmente, os esforços nesta área são direcionados para a melhora da atividade catalítica, utilizando a luz visível solar, preferencialmente. As estratégias para isso envolvem o desenvolvimento de novos materiais que sejam capazes de promover a separação das cargas e evitar a recombinação elétron-buraco. Isso pode ser atingido através da adição de metais nobres e/ou pelo desenvolvimento de junções entre diferentes semicondutores.

Considerando a aplicação dos materiais obtidos por eletrofiação, as fibras utilizadas em fotocatálise, quando em suspensão, apresentam vantagem catalítica, como maior número de sítios ativos, e maiores eficiências, principalmente por expor uma área superficial maior à iluminação e ao contato com o composto a ser degradado e, possibilita também o controle da concentração do catalisador. Por outro lado, representa uma dificuldade de extração das partículas do meio líquido, em especial se as mesmas forem nanométricas, após o tratamento, sendo que sua reutilização neste caso ainda requer estudos mais aprofundados.

Alternativamente, membranas obtidas por eletrofiação podem ser usadas como suportes para catalisadores, cumprindo funções como separação física entre os agentes (como um filtro) e catalisador, simultaneamente. Neste caso, a atividade fotocatalítica é menor se comparada com catalisadores em suspensão, mas existe a possibilidade de reutilização e separação do líquido tratado de maneira mais eficiente. Ainda é necessário o desenvolvimento de membranas fotocatalíticas com maior resistência mecânica, para uso em condições de maior pressão e fluxo e, com maior número de sítios ativos e expostos à iluminação, a fim de aumentar a ação catalítica e difundir sua utilização em larga escala.

REFERÊNCIAS

1. Boikanyo, D.; Masheane, M. L.; Nthunya, L. N.; Mishra, S. B.; Mhlanga, S. D. *Carbon-supported photocatalysts for organic dye photodegradation*; Elsevier Inc., 2018.

2. Xia, H.; Li, C.; Yang, G.; Shi, Z.; Jin, C.; He, W.; Xu, J.; Li, G. ;*Chemosphere* **2022**, *287*, 131981.

3. Grätzel, M. ;*Nature* **2001**, *414*, 338.

4. Diesen, V. Heterogeneous TiO 2 Photocatalysis - Fundamental Chemical Aspects and Effects of Solid Phase Alterations, 2013.

5. Jian, J.; Sun, J. ;*Solar RRL* **2020**, *4*.

6. Ji, H.; Liu, W.; Sun, F.; Huang, T.; Chen, L.; Liu, Y.; Qi, J.; Xie, C.; Zhao, D. ;*Chemical Engineering Journal* **2021**, *419*, 129605.

7. Han, Z.; Deng, Y.; Fei, J.; Liu, L.; Liu, J.; Zhao, J.; Zhao, X. ;*Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2020**, *600*, 124947.

8. Sacco, O.; Vaiano, V.; Matarangolo, M. ;*Sep Purif Technol* **2018**, *193*, 303.

9. Li, Z.; Yang, H.; Zhang, L.; Liu, R.; Zhou, Y. ;*Appl Surf Sci* **2020**, *502*, 144113.

10. Thomson, C. G.; Lee, A. L.; Vilela, F. ;*Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2020**, *16*, 1495.

11. Byrne, C.; Moran, L.; Hermosilla, D.; Merayo, N.; Blanco, Á.; Rhatigan, S.; Hinder, S.; Ganguly, P.; Nolan, M.; Pillai, S. C. ;*Appl Catal B* **2019**, *246*, 266.

12. Suwa, Y.; Inagaki, M.; Naka, S. ;*J Mater Sci* **1984**, *19*, 1397.

13. Gopinath, K. P.; Madhav, N. V.; Krishnan, A.; Malolan, R.; Rangarajan, G. ;*J Environ Manage* **2020**, *270*, 110906.

14. Díez, A. M.; Moreira, F. C.; Marinho, B. A.; Espíndola, J. C. A.; Paulista, L. O.; Sanromán, M. A.; Pazos, M.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. ;*Chemical Engineering Journal* **2018**, *343*, 597.

15. Al-Mamun, M. R.; Kader, S.; Islam, M. S.; Khan, M. Z. H. ;*J Environ Chem Eng* **2019**, *7*.

16. Al-Sayyed, G.; D'Oliveira, J. C.; Pichat, P. ;*J Photochem Photobiol A Chem* **1991**, *58*, 99.

17. Giménez, J.; Curcó, D.; Queral, M. A. ;*Catal Today* **1999**, *54*, 229.

18. Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. ;*Environ Sci Technol* **1991**, *25*, 1522.

19. Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Wake, H. ;*FEMS Microbiol Lett* **1985**, *29*, 211.

20. Pozzo, R. L.; Baltanás, M. A.; Cassano, A. E. ;*Catal Today* **1997**, *39*, 219.

21. Robert, D.; Malato, S. ;*Science of the Total Environment* **2002**, *291*, 85.

22. Larsen, G.; Spretz, R.; Velarde-Ortiz, R. ;*Advanced Materials* **2004**, *16*, 166.

23. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y. ;*Nano Lett* **2003**, *3*, 1167.

24. Methaapanon, R.; Chutchakul, K.; Pavarajarn, V. ;*Ceram Int* **2020**, *46*, 8287.

25. Li, D.; Xia, Y. ;*Nano Lett* **2003**, *3*, 555.

26. Bedford, N. M.; Steckl, A. J. ;*ACS Appl Mater Interfaces* **2010**, *2*, 2448.

27. Sheng, W.; Zhao, J.; Chen, Z.; Ye, Q.; Yang, X.; Huang, K.; Hou, C.; You, J.; Li, Y. ;*Ind Eng Chem Res* **2016**, *55*, 8292.

28. Zhang, Y.; Zhang, H.; Tian, S.; Zhang, L.; Li, W.; Wang, W.; Yan, X.; Han, N.; Zhang, X. ;*Langmuir* **2021**, *37*, 9415.

SOBRE OS AUTORES

ANNELISE KOPP ALVES: Engenheira de Materiais pela UFRGS. Possui mestrado e doutorado em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais pelo PPGE3M-UFRGS. Atualmente é professora do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. Atua na área de desenvolvimento e caracterização de materiais nanoestruturados em especial aplicados à catálise, fotocatálise, energia solar e produção de hidrogênio.
http://lattes.cnpq.br/0064626732086273

FELIPE AMORIM BERUTTI: Engenheiro Químico pela UFRGS. Possui mestrado e doutorado em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais pelo PPGE3M-UFRGS. Atualmente é professor do Departamento Interdisciplinar da UFRGS. Atua na área de desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos, desenvolvimento de equipamentos, sistemas e softwares.
http://lattes.cnpq.br/3765674520871115

CAPÍTULO 12

SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM FIBRAS ELETROFIADAS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131212

Rafaela S. Andre
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Murilo H.M. Facure
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Tamires S. Pereira,
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Fernanda L. Migliorini
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

Luiza A. Mercante
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador – BA

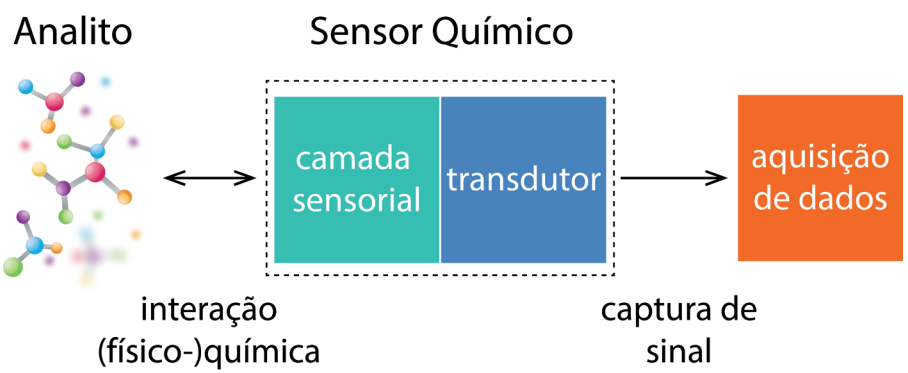
Daniel S. Correa
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

12.1 INTRODUÇÃO

Sensores são amplamente utilizados em nosso dia a dia para detectar/perceber diferentes estímulos físicos (pressão, temperatura, aceleração, massa, campo magnético, etc.) e químicos (substâncias químicas de natureza orgânica ou inorgânica).[1] Em essência, os sensores são dispositivos que convertem variações desses estímulos em um sinal mensurável. Perante um mundo cada vez mais conectado e digital, a demanda por dispositivos sensores vem crescendo ao longo dos anos devido ao seu papel promissor e significativo na sociedade moderna.

De acordo com a IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), um sensor químico pode ser definido como um dispositivo que transforma informações químicas, desde a concentração de um componente específico da amostra até a sua composição total, em um sinal analiticamente útil.[2] Sensores químicos portáteis, fáceis de operar, sensíveis e de baixo custo, tornaram-se indispensáveis no mundo atual devido à sua eficácia em situações em que o uso de técnicas e equipamentos analíticos mais precisos é restrito por requisitos de pré-tratamento de amostras, necessidade de reagentes caros/perigosos ou acesso a pessoal qualificado.[3] Sucessos clássicos de sensores químicos incluem os medidores de glicose e os testes de gravidez de farmácia.[4,5]

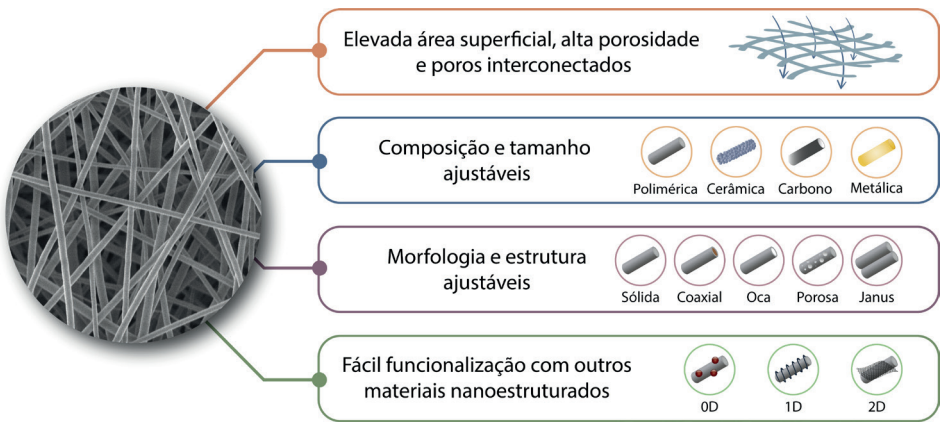
Os sensores químicos são constituídos basicamente por dois componentes principais: o material sensor (camada sensorial ou receptor) e o transdutor, conforme ilustrado no Esquema 12.1. A camada sensorial é responsável por interagir com o analito de interesse e, mediante interações (físico-)químicas, alterar uma ou mais de suas propriedades que o transdutor irá transformar em um sinal analítico de interesse.[6] A interface analito-camada sensorial desempenha um papel fundamental para a determinação dos parâmetros dos sensores químicos, como sensibilidade, seletividade e estabilidade. Portanto, o design da camada sensorial deve considerar sua capacidade de interagir efetivamente com o analito de interesse e, consequentemente, sofrer uma alteração mensurável em suas propriedades.[7]



Esquema 12.1. Representação esquemática de um sensor químico.

Idealmente, para ser empregado como camada sensorial, um material deve possuir uma superfície exposta disponível para interagir com o analito de forma efetiva e apresentar boa estabilidade química.[8,9] Nesse sentido, a técnica de eletrofiação possibilita a obtenção de micro/nanofibras com várias propriedades atraentes para aplicação em sensores químicos, conforme mostrado no Esquema 12.2. As nanofibras eletrofiadas, por exemplo, se destacam por apresentarem estruturas típicas em rede com elevada área superficial e alta porosidade, o que aumenta significativamente a sensibilidade do sensor.[10–19] Além disso,

a alta porosidade oferece baixa resistência ao transporte de massa, aumentando assim a difusão do analito através da camada sensorial.[12] Associado a isso, a possibilidade de obtenção de nanoestruturas com diferentes composições e morfologias e, da incorporação de outros nanomateriais durante ou após o processo de eletrofiação, incluindo a modificação da superfície e o design de estruturas hierárquicas (maiores detalhes no Capítulo 2), faz com que haja atualmente um crescente interesse pelo desenvolvimento de novas arquiteturas compósitas/híbridas. Esses materiais têm sido empregados na confecção de dispositivos sensores que apresentam propriedades finais otimizadas, através da sinergia dos seus constituintes.[15,16,19] Além disso, a elevada área superficial e a facilidade de funcionalização são altamente vantajosas para a imobilização de biomoléculas (*e.g.*, enzimas, DNA, RNA, aptâmeros), tornando as nanofibras eletrofiadas atraentes para o desenvolvimento de biossensores.[12,18]



Esquema 12.2. Representação esquemática das características vantajosas de nanofibras eletrofiadas para aplicação em sensores químicos. Adaptada da referência [12] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY-NC-ND 4.0). 2021 L.A. Mercante, *et al.*

Os sensores fabricados com nanofibras podem ser destinados a diversas aplicações, incluindo detecção de poluentes ambientais, monitoramento de compostos indicativos de doenças como o câncer, monitoramento de compostos indicadores da qualidade de alimentos, como será discutido nesse capítulo.

12.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE SENSORES QUÍMICOS

Sendo um dispositivo analítico, a performance de um sensor químico pode ser avaliada através dos parâmetros avaliados na caracterização de um método analítico. Esses parâmetros são conhecidos como figuras de mérito,[20,21] e indicam o quanto o sensor desenvolvido se ajusta ao desempenho esperado no que diz respeito à qualidade dos resultados, estabilidade de resposta e robustez sob armazenamento e operação.[22]

As principais figuras de mérito empregadas para avaliação de sensores químicos estão descritas na Tabela 12.1.

Tabela 12.1. Figuras de mérito empregadas para avaliação do desempenho de sensores químicos.

Figura de mérito	Considerações
Linearidade	Faixa na qual o sinal analítico é linearmente proporcional à concentração do analito
Limite de detecção	Menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Matematicamente, o limite de detecção é geralmente calculado pela equação: LOD = 3 σ /S, onde σ é o desvio padrão do sinal analítico e S o coeficiente angular da curva analítica.[23]
Seletividade	Capacidade de determinar o analito de interesse em misturas ou matrizes contendo componentes que possam interferir na sua detecção.
Repetibilidade	Grau de concordância entre resultados de medições sucessivas de uma mesma variável realizadas sob as mesmas condições de medição. Valor expresso em termos do desvio padrão das medidas.
Reprodutibilidade	Grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas da mesma variável realizadas sob diferentes condições de medição (diferentes sensores, por exemplo). Valor expresso em termos do desvio padrão das medidas.
Estabilidade	Avaliação dos parâmetros do sensor ao longo do tempo. Mudanças na estabilidade podem ser devido à degradação do material que compõe a camada sensorial, contaminação, etc.

12.3 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES QUÍMICOS

Sensores baseados em nanofibras podem ser operados por diferentes métodos de transdução, podendo ser classificados como: quimiorresistivos,[24] eletroquímicos,[25] optoquímicos (colorimétricos e fluorescentes)[26] ou ainda por variação de massa.[27] Com isso, a escolha do material que irá compor a nanofibra está diretamente associada ao método de transdução pretendido e à aplicação final. De modo geral, os materiais que resultam em fibras de alto desempenho mecânico são polímeros inertes quimicamente que não apresentam sensibilidade ou funcionalidades específicas para atuar como sensor.[16] Deste modo, faz-se necessária a combinação com outros materiais (Tabela 12.2), de forma a ajustar as propriedades das fibras eletrofiadas em função do método de transdução de interesse. Esses materiais podem ser incorporados através de diferentes estratégias, incluindo a mistura física de polímeros, dispersão direta de compostos funcionais na matriz polimérica e/ou modificação superficial das fibras pela imobilização/deposição de compostos funcionais,[16,28] conforme descrito no Capítulo 2.

Tabela 12.2. Tipos de materiais frequentemente associados à nanofibras para o desenvolvimento de sensores químicos.

Tipo de material	Exemplos	Método de transdução	Características principais	Ref.
Polímeros conjugados	Polianilina, polipirrol, politiofenos	Elétrico, eletroquímico e óptico	Polímeros que apresentam deslocalização eletrônica. Apresentam propriedades físicas/químicas controláveis, baixo custo, processo de dopagem/desdopagem reversível.	29,30
Nanoestruturas metálicas	Nanopartículas, nanorodos, nanofios de Au, Ag, Pt, Pd	Elétrico, eletroquímico e óptico	Elevada relação área superficial/ volume, propriedades físico-química ajustáveis, alta condutividade elétrica, biocompatibilidade, excelente atividade catalítica. As propriedades ópticas são consequência da interação entre a luz e a oscilação coletiva de elétrons livres na superfície do material (efeito plasmônico).	31,32
Nanoestruturas de óxidos semicondutores	Nanopartículas, nanorodos, nanofios de ZnO, TiO_2, SnO_2, CuO	Elétrico e eletroquímico	Baixo custo, fácil preparação, alta mobilidades de portadores de carga, amplo intervalo de *band gap*, possibilidade de dopagem.	33,34
Nanomateriais carbonáceos	GO, rGO, CNTs	Elétrico e eletroquímico	Elevada razão área superficial/ volume, alta condutividade elétrica, estabilidade química, baixo custo, fácil funcionalização com outros materiais, propriedades físico-químicas ajustáveis.	35,36
Nanomateriais 2D	MXene, dicalcogenetos de metais de transição (MoS_2, WS_2, WSe_2)	Elétrico e eletroquímico	Apresentam elevada razão área superficial/volume, alta estabilidade química, fácil funcionalização e alta condutividade elétrica e atividade eletrocatalítica.	37,38
Corantes	Antocianinas, indicadores de pH	Óptico	Moléculas orgânicas conjugadas capazes de mudar de cor em função do ambiente químico. São geralmente escolhidos em função do baixo custo e de seus altos coeficientes de absortividade molar.	39,40
Pontos quânticos (*quantum dots*)	CdSe, CdTe, pontos quânticos de carbono, de grafeno	Óptico	As propriedades ópticas são consequência do efeito de confinamento quântico e podem ser moduladas pela variação do tamanho e formato da partícula. Apresentam rendimentos quânticos de fluorescência mais altos e melhor estabilidade química e fotoluminescente quando comparados aos fluoróforos orgânicos convencionais.	41–43

Polímeros condutores, nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos semicondutores, por exemplo, vão contribuir com a transferência de carga, sendo vantajosos para o desenvolvimento de sensores elétricos (quimiorresistivos) e eletroquímicos.[24,44,45] Por outro lado, polímeros opticamente ativos e outros compostos orgânicos não poliméricos, como pontos quânticos de carbono, corantes e compostos fluorescentes, podem ser

combinados com a matriz polimérica inerte visando aplicações em sensores ópticos.[14] Existem ainda materiais que associam propriedades elétricas e ópticas, como é o caso da polianilina (PANI), um polímero conjugado com potencial para ser aplicado em sensores que operam por diferentes mecanismos de transdução.[46] A PANI é comumente combinada com outros polímeros, como a poliamida 6 (PA6), para a obtenção de fibras por eletrofiação na forma de mantas autossustentáveis de espessuras variadas, a depender das necessidades da aplicação.[47] Analitos como C_2H_5OH, H_2S, HCl, NH_3, N_2H_4, NO_x e $CHCl_3$ são alguns dos exemplos para os quais sensores baseados em nanofibras eletrofiadas contendo PANI têm sido empregados, demonstrando seletividade, rápida resposta e recuperação.[46,48–51]

Além das fibras poliméricas, fibras de carbono e cerâmicas também apresentam potencial para aplicação em sensores químicos.[52–54] Essas fibras são obtidas por tratamento térmico após o processo de eletrofiação (maiores detalhes no Capítulo 2). As fibras de carbono, por exemplo, são resultantes da degradação térmica do polímero e apresentam pouca ou nenhuma sensibilidade química.[55,56] Com isso, as fibras de carbono são fortes candidatas à modificação superficial com diferentes compostos ativos.[57,58] Para as fibras cerâmicas, precursores de íons metálicos são adicionados à matriz polimérica e, após a produção da fibra, aplica-se um tratamento térmico para promover a degradação da matriz polimérica e cristalização do óxido metálico. Neste caso SnO_2 e ZnO são os óxidos metálicos semicondutores mais reportados na forma de fibras eletrofiadas,[59,60] as quais tem sido amplamente exploradas em sensores eletroquímicos e quimioresistivos na detecção de gases tóxicos.[24] Ainda considerando as nanofibras cerâmicas, elas também podem ser funcionalizadas com diferentes materiais como nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono e pontos quânticos de carbono/grafeno visando otimizar o desempenho do sensor.[58] Como reportado em diversos trabalhos, a combinação das nanofibras cerâmicas com outros materiais funcionais pode melhorar a sensibilidade, a seletividade e os tempos de resposta e recuperação do sensor.[61] Exemplos específicos serão apresentados e discutidos nos próximos tópicos, e que evidenciam a importância da escolha dos materiais de acordo com o método de transdução/tipo de sensor, bem como dos analitos e condições de operação do sensor.

12.4 EXEMPLOS DE FIBRAS ELETROFIADAS APLICADAS EM SENSORES QUÍMICOS

12.4.1 Sensores Quimioresistivos

Os sensores quimioresistivos são baseados em materiais capazes de alterar sua resistência elétrica em função do ambiente químico ao qual são expostos.[62–64] Eles são vantajosos devido à sua simplicidade, resposta rápida e baixo custo, além de serem compactos e de fácil automação.[62,63] Essa classe de sensor explora o transporte de carga dependente da composição e da estrutura do material que compõe a camada sensorial, bem como da adsorção, a fim de ajustar o desempenho do sensor na presença dos analitos de interesse.[65,66] Os tipos e a disponibilidade dos transportadores de carga (positiva, como

os buracos e negativa, como os elétrons) juntamente com o tipo de analito (doadores ou aceitadores de cargas) induzem a alteração da resistência elétrica do sensor quando em contato com o analito.[65,66] Além dos parâmetros descritos na seção anterior, o desempenho de um sensor quimioresistivo é baseado na magnitude da sua resposta.[63,67] A mudança de resistência elétrica é a medida primária para calcular a resposta de um sensor quimioresistivo, a qual pode ser expressa como a razão entre a resistência elétrica do material na ausência do analito (resistência inicial, R_0) e a resistência do material na presença do analito de interesse (resistência final, R_a), ou ainda como a razão entre a variação da resistência e a resistência inicial ($\Delta R/R_0$), a qual pode ser convertida para valores em porcentagem.[66] É importante destacar ainda que a escolha do tipo de eletrodo empregado (simples ou interdigitado, Fig. 12.1A) pode amplificar o sinal elétrico e a sua variação quando se trata de sensores quimioresistores empregando materiais em escala nanométrica.[68,69]A forma como configuram-se as nanofibras com o par de eletrodos é outra importante variável a ser explorada. Podemos citar basicamente 4 alternativas: nanofibras distribuídas aleatoriamente entre os eletrodos (Fig. 12.1Bi) nanofibra única disposta perpendicularmente aos eletrodos, nanofibras múltiplas dispostas perpendicularmente aos eletrodos (Fig. 12.1Bii) e alinhadas entre si (Fig. 12.1Biii), ou ainda como mantas autossustentáveis servindo como substrato e camada ativa simultaneamente (Fig. 12.1Bi).[70–73]

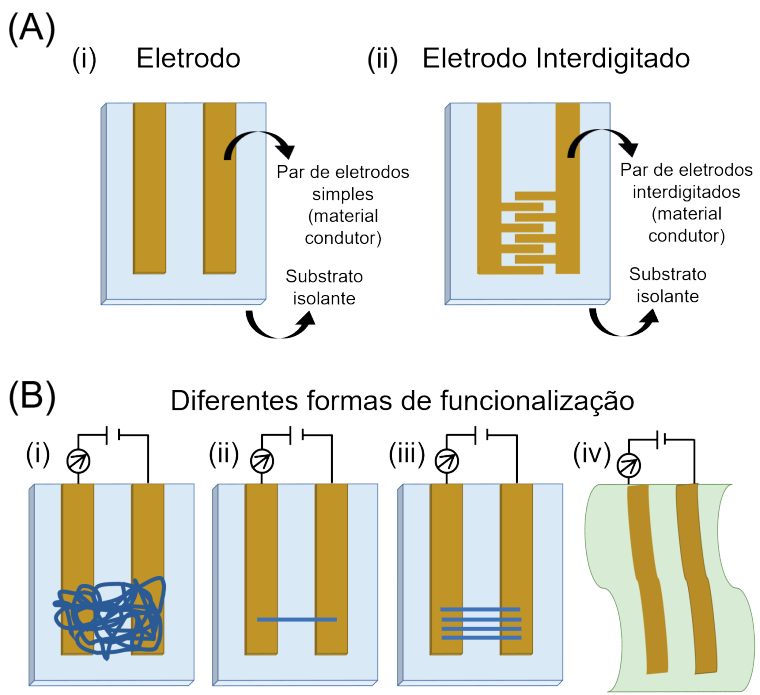


Figura 12.1. Representação esquemática de A) i) um par de eletrodo simples e ii) um par de eletrodos interdigitados. B) Diferentes formas de incorporação das nanofibras com o par de eletrodo. Nanofibras distribuídas i) aleatoriamente, ii) nanofibra única, iii) nanofibras múltiplas alinhadas e iv) manta autossustentável de nanofibras servindo como substrato e camada ativa simultaneamente para o par de eletrodos.

As nanofibras mais empregadas para o desenvolvimento de sensores quimioresistivos são as de óxidos metálicos semicondutores, pois além das características já citadas, elas apresentam pequenos tamanhos de grãos, favorecendo a flexibilidade mecânica e obtenção de membranas autossustentáveis.[24,74,75] Essas nanofibras são amplamente usadas em sensores quimiorresistivos para detecção de analitos em fase gasosa devido ao seu bom desempenho em relação à estabilidade em altas temperaturas de operação, rápido tempo de resposta e recuperação.[24] Óxidos metálicos como SnO_2,TiO_2, ZnO, CeO e WO_3 têm sido amplamente utilizados na fabricação de nanofibras para sensores eficientes e de design simples.[60,61,75,76] As fibras de óxidos metálicos apresentam melhor desempenho que o mesmo material conformado em outras morfologias (*e.g.*, nanopartículas e filmes).[77] Por exemplo, Lim *et al.*[77] puderam comprovar o melhor desempenho de nanofibras mesoporosas de In_2O_3 obtidas através do processo de eletrofiação de uma solução contendo PVA e acetato de índio, seguido de tratamento térmico. O sensor baseado nas nanofibras foi avaliado para detecção de monóxido de carbono (CO) em ar, o qual apresentou sensibilidade três vezes maior quando comparado ao sensor fabricado com nanopartículas do mesmo material. As nanofibras de In_2O_3 apresentaram uma sensibilidade à CO três vezes maior que as nanopartículas de In_2O_3. Os autores atribuíram a melhor performance à alta área de superfície e a grande quantidade de sítios disponíveis na superfície das nanofibras para adsorção do CO.

Além do desempenho oriundo da estrutura unidimensional das nanofibras, melhorias adicionais na performance dos sensores quimiorresistivos podem ser alcançadas com a combinação de diferentes materiais visando à formação de fibras híbridas e compósitas. Neste sentido, Shin e colaboradores[78] reportaram recentemente a otimização das figuras de mérito de um sensor a base de nanofibras de óxido de tungstênio (WO_3 NFs) produzidas por eletrofiação. Adição de íons Na^+ e nanopartículas de platina (Pt NPs) foi explorada como uma estratégia simples de funcionalização das WO_3 NFs visando à detecção de H_2S. Os autores atribuíram o melhor desempenho à variação das propriedades eletrônicas da fase cristalina $Na_2W_4O_{13}$ e à formação de interface compartilhada com as Pt NPs (Na_2-Pt_1-WO_3 NFs). A comparação do desempenho dos compostos primários para detecção de H_2S pode ser observada na Figura 12.2, onde as nanofibras de Na_2-Pt_1-WO_3 chegam à uma resposta 76 vezes maior que a resposta obtida com nanofibras de WO_3 puro.

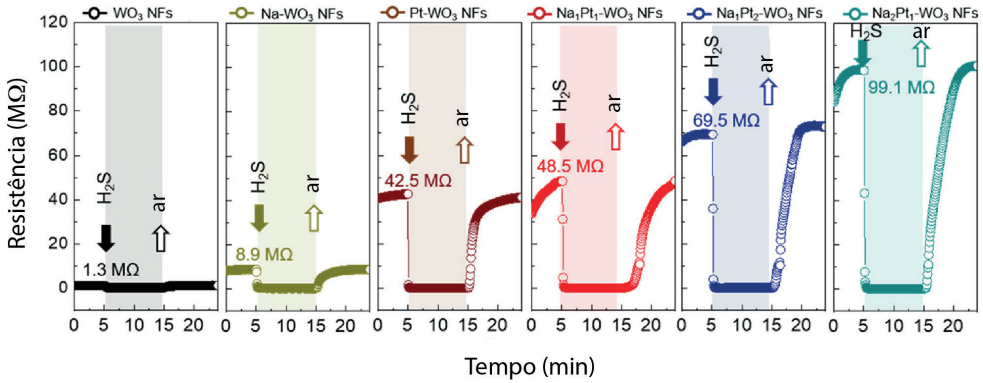


Figura 12.2. Variação da resistência elétrica em função do tempo de exposição a 5 ppm de H_2S. Adaptada com permissão da referência [78]. Copyrigth 2021 American Chemical Society.

As micro/nanofibras orgânicas, em sua maioria poliméricas, têm sido cada vez mais utilizadas em sensores quimioresistivos como uma alternativa às tradicionais nanofibras de óxidos metálicos.[79] As nanofibras orgânicas apresentam grande potencial na fabricação de sensores de baixo custo, leves e flexíveis, devido às características como flexibilidade, estrutura de ligações conjugadas, facilidade de processamento e também condutividade elétrica ajustável.[28] Como citado anteriormente, a PANI é um dos polímeros condutores mais explorados em fibras eletrofiadas para sensores e tem apresentado alto desempenho quando comparada com sensores tradicionais que empregam filmes finos deste material.[45,80] Além da PANI, outros polímeros condutores como o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), o polipirrol (PPy) e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) também vem sendo explorados na fabricação de nanofibras para aplicação como sensores quimioresistivos.[81,82]

Nanofibras compósitas/híbridas também vêm sendo amplamente exploradas como camada ativa em sensores quimioressistivos.[61,83] Tripathy e colaboradores,[84] por exemplo, reportaram a fabricação de sensores quimioresistivos baseados em nanofibras de Mn_2O_3 funcionalizadas com grafeno e de nanofibras de PANI e óxido de polietileno (PEO) com o intuito de rastrear segmentos de DNA defeituosos como indício de possíveis patologias. Para adicionar seletividade aos sensores, segmentos de ácidos nucleicos de cadeia simples foram adicionados na superfície das fibras (pós-funcionalização) de ambas as composições. Para validação da seletividade, diferentes segmentos foram testados: um específico do vírus da dengue (DENVCP) e outros quatro DNAs correspondentes ao gene específico da *Staphylococcus aureus*. Com um intervalo de concentração de 10 fM – 1 µM para o gene da dengue, o sensor de nanofibra de PANI/PEO apresentou boa linearidade e um limite de detecção de 1.9 fM. Os autores destacam a importância e a relevância de se fabricar sensores de DNA com nanofibras, uma vez que elas atenuam variações comuns quando se trata de imobilização de primers em outras plataformas. Tal efeito foi atribuído à maior disponibilidade da superfície das nanofibras para imobilização, fato que reforça a versatilidade e o potencial de aplicação das nanofibras em sensores.

12.4.2 Sensores Eletroquímicos

Sensores eletroquímicos têm sido empregados com sucesso na detecção eficiente de diferentes tipos de analitos. Esses dispositivos são capazes de converter a interação analito-eletrodo, que é devido a um processo de oxidação ou redução, em um sinal elétrico.[25] As principais vantagens de se utilizar esse método em comparação com técnicas analíticas convencionais são: alta sensibilidade e seletividade, simplicidade, baixo custo, tempo de resposta rápido e portabilidade.[12,25,85] Além da escolha da técnica eletroquímica de detecção (amperometria, voltametria, potenciometria ou impedância), um outro ponto muito importante é a escolha do material para ser depositado na superfície do eletrodo, uma vez que as características do material irão influenciar na área de superfície do eletrodo e, consequentemente, na sensibilidade, especificidade e limite de detecção do sensor.[86,87] Nesse cenário, as nanofibras eletrofiadas se destacam principalmente por sua grande área superficial, aliada à possibilidade de funcionalização, potencializando assim a interação com o analito sob investigação.[12,86] Uma grande variedade de nanofibras eletrofiadas, compostas de diferentes tipos de materiais, têm sido utilizadas como plataformas em sensores eletroquímicos para diferentes tipos de analitos.[88–91]

Li *et al.*[92] reportaram a modificação de eletrodos de carbono vítreo com nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) e 3-aminopropiltrietoxisilano (APS) funcionalizadas, após o processo de eletrofiação, com nanopartículas de platina (PtNPs) para detecção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os resultados indicaram que, devido à dispersão uniforme das PtNPs na superfície das nanofibras, o sensor eletroquímico fabricado mostrou excelente atividade eletrocatalítica e uma alta sensibilidade para detectar H_2O_2. O sensor apresentou variação linear da resposta eletrocatalítica para concentrações de 5 μM a 53 mM de H_2O_2 e um limite de detecção de 1.46 μM.

Em outro trabalho, um sensor eletroquímico baseado em nanofibras de carbono modificadas com pontos quânticos de grafeno foi desenvolvido para detecção de nitrito.[93] O desempenho eletrocatalítico do sensor foi avaliado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, cujos resultados revelaram que o sensor foi capaz de detectar nitrito em uma ampla faixa linear, dividida em dois regimes, sendo um de 5 a 300 µM e outro de 400 a 3000 µM. Além disso, o sensor também apresentou baixo limite de detecção (3 µM), boa seletividade e reprodutibilidade na detecção de nitrito em amostras reais de embutidos (salsicha), picles, água de torneira e água de lago.

Teodoro *et al.*[94] fabricaram um sensor eletroquímico baseado em nanofibras de PA6 funcionalizadas com óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanowhiskers de celulose para detecção de metais pesados, com seletividade maior para o mercúrio (Hg^{2+}). Os ensaios de detecção revelaram que o sensor proposto nesse trabalho foi capaz de detectar Hg^{2+} em uma ampla faixa de concentração (2,5–75 µM) e com limite de detecção de 5,2 nM. Além disso, a plataforma sensorial se mostrou seletiva a íons Hg^{2+}, mesmo na presença de outros metais interferentes, e quando testado em amostras reais de água de torneira e água de rio.

Em outro trabalho, Zahra Jahromi *et al.*[95] relataram a fabricação de um eletrodo impresso modificado com nanofibras de carbono para a determinação do analgésico tramadol. Os autores escolheram as nanofibras de carbono para a modificação do eletrodo de trabalho devido à elevada área de superfície, excelente condutividade elétrica, bem como boa estabilidade química para medidas eletroquímicas. Por meio da utilização de técnicas de voltametria cíclica e de onda quadrada, o sensor mostrou-se eficiente para a determinação de tramadol em amostras de urina. Migliorini *et al.*[96] desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em nanofibras de PA6/PPy modificadas com rGO para a detecção de um pesticida organofosforado (Malation). O polipirrol e o rGO foram empregados com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica, melhorando a detecção eletroquímica do Malation. A plataforma exibiu uma ampla faixa de concentração (0.5 – 20 mg mL^{-1}) e um baixo limite de detecção (0.8 ng mL^{-1}), além de alta seletividade para o Malation na presença de compostos interferentes e em em amostras de água de torneira e de rio.

Nanofibras de carbono com estrutura multicanal contendo nanopartículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) (P-Co-MCNF) foram aplicadas na detecção seletiva de glicose.[97] As nanofibras foram obtidas empregando-se agulha coaxial a partir de soluções de poli(metil metacrilato) (PMMA) contendo precursor de óxido de cobalto como material do núcleo e PAN como material de casca. Após tratamento térmico, a estrutura mesoporosa formada (Fig. 12.3A-B) possibilitou a detecção de glicose em uma ampla faixa de concentração (1 nM a 1 M), conforme mostrado na Figura 12.3C. O limite de detecção calculado do eletrodo foi de 28 fM. Os autores também demonstraram que nenhum sinal considerável foi observado após a adição de outras biomoléculas (*e.g.*, ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina) e cloreto de sódio. Em outro trabalho, Choi *et al.*[98] exploraram as propriedades de grande área superficial e alta porosidade de nanofibras de WO_3 para desenvolvimento de um sensor de pH. O sensor desenvolvido apresentou uma alta sensibilidade na faixa de pH de 6,90 a 8,94. Além disso, medidas usando água de mar artificial foram realizadas e demonstraram que o sensor é eficiente para o monitoramento de pH em ambientes oceânicos.

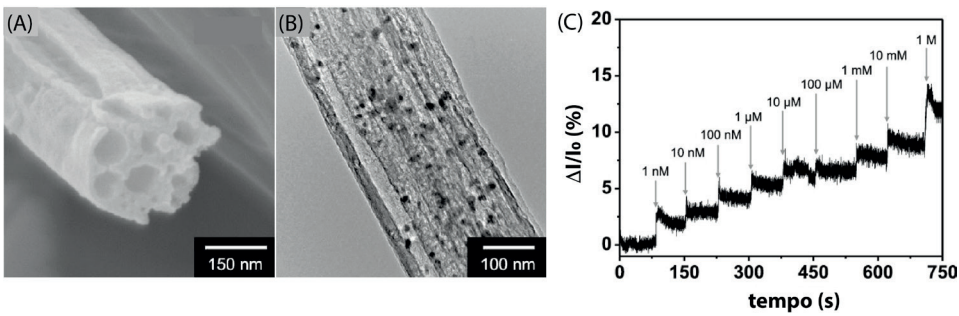


Figura 12.3. Imagens de (A) MEV e (B) MET das nanofibras de P-Co-MCNF e (C) resposta amperométrica do eletrodo modificado com P-Co-MCNF após adição de glicose em diferentes concentrações. Adaptada com permissão da referência [97]. Copyrigth 2020 American Chemical Society.

Nanofibras eletrofiadas também são promissoras para imobilização de biomoléculas visando o desenvolvimento de biossensores. Nesse sentido, um biossensor eletroquímico para 17α-etinilestradiol (EE2), um hormônio sintético feminino, foi proposto por Pavinatto *et al.*[91] Nesse trabalho, nanofibras de polivinilpirrolidona (PVP)/quitosana/rGO foram depositadas em eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e funcionalizadas com a enzima lacase. O eletrodo foi usado para detecção amperométrica de EE2 e mostrou-se eficiente em termos de limite de detecção (0.15 pM), além de apresentar boa reprodutibilidade para um mesmo eletrodo e para eletrodos diferentes, com desvios padrão de 4,29% e 8,44%, respectivamente. O sensor também apresentou alta seletividade para detectar EE2 na presença de compostos interferentes comuns como estrona, ácido ascórbico, ureia, glicose, NaCl, entre outros e também foi eficiente para análise em amostras sintéticas de urina e de urina humana.

Mercante *et al.*[99] desenvolveram um biosensor eletroquímico para detecção de bisfenol A (BPA) usando nanofibras de PA6 e poli(alilamina hidroclorada) (PAH) funcionalizadas com nanopartículas de ouro (AuNPs), que serviram como matriz para a imobilização da enzima tirosinase (Tyr). Neste trabalho, o PAH foi escolhido devido aos seus grupamentos funcionais amino capazes de interagir por ligação de hidrogênio com os ligantes citrato presentes na superfície das AuNPs, as quais foram empregadas para melhorar o desempenho eletroquímico. O uso da plataforma híbrida permitiu a detecção amperométrica de BPA com limite de detecção de 0,011 µM na faixa de concentração de 0,05 a 20 µM. Além disso, foi possível detectar BPA em amostras reais de água com recuperações na faixa de 92 a 105%.

12.4.3 Sensores optoquímicos

Sensores optoquímicos empregam técnicas de transdução óptica e são baseados em materiais que alteram suas propriedades ópticas ao interagir com o analito de interesse. O sensoriamento óptico compreende a avaliação de diferentes propriedades ópticas, como: fluorescência, absorbância, refletância, índice de refração e ressonância plasmônica de superfície.[100,101] Essa classe de sensores vem sendo desenvolvida para detectar diferentes analitos de interesse agroambiental, incluindo: metais potencialmente tóxicos, resíduos de agroquímicos, entre outros.

Kim e colaboradores[102] desenvolveram um quimiossensor colorimétrico/fluorescente baseado em nanofibras de poliuretano (PU)/rodamina para detecção dos metais Al^{3+} em meio orgânico. A rodamina foi incorporada às fibras durante o processo de eletrofiação e, de acordo com os autores, a elevada área de superfície disponível forneceu alta sensibilidade e tempos de resposta rápidos. Para avaliar a capacidade de detecção do sensor foram utilizadas técnicas espectroscópicas na região do UV-vis e de fluorescência. O sensor apresentou variação linear do sinal de fluorescência para a faixa de concentração

de 0.05 – 2.5 mM e o limite de detecção foi de 8,5 nM. Além disso, o sensor demonstrou alta seletividade pelos íons Al^{3+} quando comparado a outros metais avaliados. Em outro trabalho, um sensor baseado em nanofibras de um polímero fluorescente foi empregado para detecção de Fe^{3+} com um limite de detecção de 10,63 µmol L^{-1}.[103] Em outro trabalho, Liang e colaboradores[104] produziram um sensor para detecção de Hg^{2+} baseado em nanofibras de (poli(N-isopropilacrilamida)-co-(N-metilol acrilamida)-co-(ácido acrílico)), nanopartículas de magnetita e uma sonda fluorescente comumente chamada de BNPTU (1-benzil-3-[2-(2-metil-1,3-oxo-2,3-dihidro-1Hbenzo[de]isoquinolina-6-ilamino)-etil]-tiourea). O sensor apresentou alta seletividade com emissão verde (centrada em 530 nm) para soluções sem a presença do metal, enquanto na presença do metal, a emissão azul (centrada em 450 nm) foi observada. Os autores discutiram o mecanismo de detecção do Hg^{2+} em função da redução dos elétrons deslocalizados da sonda fluorescente BNPTU oriunda da interação dos íons metálicos com a isoquinolina. É importante destacar que, as membranas de nanofibras também apresentam potencial para adsorção de metais pesados (maiores detalhes no Capítulo 10), podendo dessa forma atuar como plataforma multifuncional na detecção e remoção dessas espécies.

Recentemente, um biossensor reutilizável baseado em membranas de poli-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV) funcionalizadas com a enzima acetilcolinesterase (AChE) foi utilizado na detecção de pesticidas organofosforados.[105] O princípio de detecção se baseia na diminuição da atividade enzimática à medida que a concentração do pesticida aumenta, a qual foi monitorada opticamente usando o método colorimétrico de Ellman, que é baseado na reação de hidrólise da acetiltiocolina pela AChE.[106] Os autores empregaram Nafion 0,1% (v/v), BSA 5% (p/v) e glutaraldeído 1% (v/v) para imobilização da enzima, de forma a evitar/reduzir a lixiviação das mesmas da superfície das nanofibras. O biossensor foi capaz de analisar soluções padrão de paraoxon em uma faixa de concentrações entre 10 e 100 ppb, alcançando uma faixa linear de até 60 ppb e um limite de detecção de 10 ppb.

Sensores optoquímicos baseados em nanofibras eletrofiadas também têm sido desenvolvidos para detecção de micotoxinas em diferentes matrizes alimentares.[107–109] Nesse sentido, Guifang e colaboradores[110] desenvolveram um imunossensor para a detecção da aflatoxina B1 a partir da deposição de nanomaterial carbonáceo (*carbon horns*) em um eletrodo magnético. Em seguida, nanofibras magnéticas de PMMA/nanopartículas de Fe_3O_4, com alta área superficial e biocompatibilidade, foram depositadas sobre o nanomaterial de carbono para fornecer uma grande quantidade de sítios ativos para imobilização do anticorpo. Devido ao reconhecimento específico dos antígenos (AFB1) e a amplificação eletroquimioluminescente efetiva, o imunossensor foi capaz de detectar o AFB1 com uma faixa linear de detecção de 0,05 ng/mL a 200 ng/mL e um limite de detecção de 0,02 ng/mL. Além disso, a plataforma foi capaz de detectar a micotoxina em amostras de milho.

Atualmente, existe uma crescente demanda pelo desenvolvimento de sensores para aplicações biomédicas.[111] Uma abordagem simples, de baixo custo e rápida foi reportada para determinação de glicose empregando-se nanofibras fluorescentes de poli(álcool vinílico) (PVA) e pontos quânticos de grafeno (GQDs, do inglês *graphene quantum dots*).[112] As nanofibras de PVA/GQDs foram aplicadas como substrato para imobilização da enzima glucose oxidase. Para os ensaios de detecção, um espectrofotômetro foi utilizado para medir mudanças nos sinais de fluorescência nos biossensores após interação com o analito. Os ensaios evidenciaram que a intensidade de fluorescência foi inversamente proporcional à concentração de glicose na faixa de 1 mM a 10 mM, com um limite de detecção de 12 μM.

Wang e colaboradores[113] relataram a obtenção de um sensor para detecção de células HeLa, associadas a diversos tipos de câncer. O sensor foi baseado em nanofibras de poliestireno-co-ácido maleico (PSMA) dopadas com o corante (G_3SG), que atuou como marcador. A combinação resultou em uma elevada área superficial, contribuindo para melhorar a sensibilidade. As nanofibras foram empregadas como suporte para a ancoragem da sonda de dendrímero, e para a detecção foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência para medir a emissão do marcador na presença das células cancerosas. O limite de detecção foi de 1500 células mL^{-1} com faixa linear de trabalho de 1000 a 100000 células mL^{-1}, indicando o potencial do sensor para detectar analitos relacionadas a doenças em amostras biológicas. Em outro trabalho, Zhao e colaboradores[114] prepararam nanofibras fluorescentes com potencial para monitorar os níveis séricos de heparina em pacientes após cirurgia cardiovascular. Para isso, nanofibras de PMMA foram modificadas com um derivado do tetrafeniletileno (TPE) combinado com floxina B e, em seguida, a plataforma foi modificada com protamina para induzir a extinção estática de floxina B e emissão induzida por agregação do derivado de TPE (Fig. 12.4A). Os autores observaram o aumento da emissão da floxina B e diminuição da emissão de TPE com o aumento da concentração de heparina, devido à remoção de protamina das fibras. Esse mecanismo resultou em alterações de cor nas nanofibras, permitindo a detecção de heparina a olho nu. A faixa de concentração estudada foi de 0 a 1,5 µg mL^{-1} e o limite de detecção foi de 0,02 µg mL^{-1}. A reutilização do sensor foi avaliada por 8 ciclos, conforme mostrado na Figura 12.4B. O dispositivo proposto se mostrou seletivo e possibilitou análise em tempo real e a olho nu de substâncias bioativas, com potencial de aplicação em pacientes após procedimentos cirúrgicos.

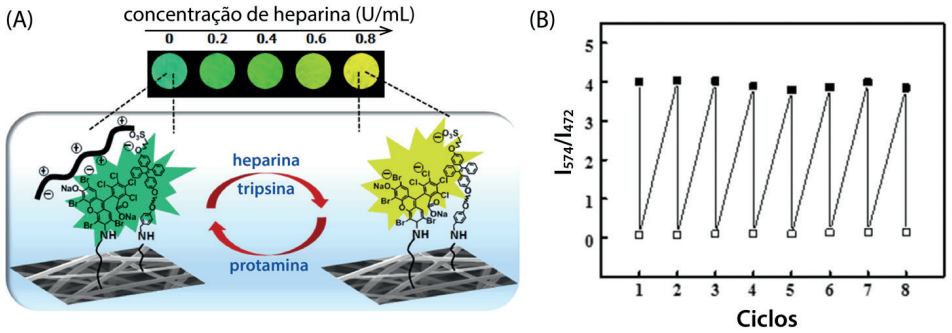
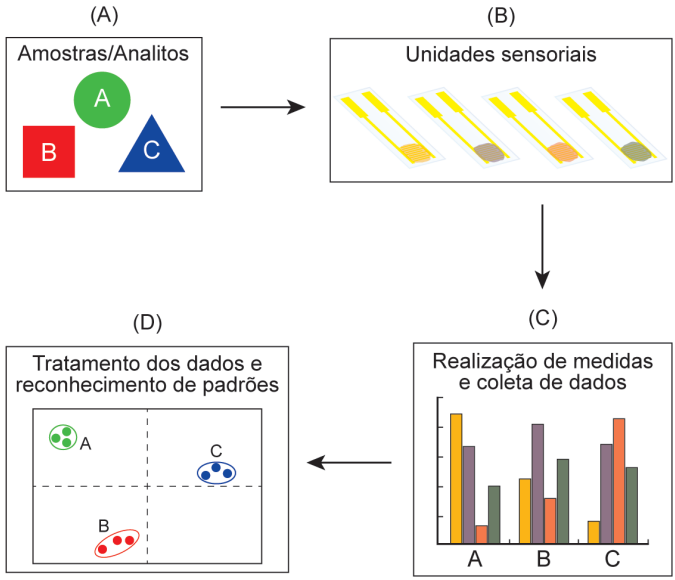


Figura 12.4. (A) Esquema ilustrativo do funcionamento do biossensor fluorescente baseado em nanofibras de PMMA modificadas com um derivado do tetrafeniletileno (TPE) combinado com floxina B e protamina. (B) Resposta do sensor na presença de heparina em diferentes ciclos. Adaptada com permissão da referência [114]. Copyrigth 2017 American Chemical Society.

12.4.4 Sistemas do tipo nariz e língua eletrônica

Nariz eletrônico e língua eletrônica são instrumentos analíticos desenvolvidos com a finalidade de reproduzir artificialmente os sistemas de olfato e paladar dos mamíferos, respectivamente. Para isso, um conjunto de sensores (*sensor array*) é utilizado juntamente com ferramentas analíticas de reconhecimento de padrões e processamento de dados.[115–117] Os sistemas podem ser utilizados na análise de moléculas ou analitos específicos e de forma isolada ou de misturas gasosas (nariz eletrônico) ou soluções complexas (língua eletrônica) (Esquema 12.3A). As unidades sensoriais (eletrodos modificados), que constituem a língua ou o nariz eletrônico, devem ser criteriosamente escolhidos para alcançar a sensibilidade cruzada característica destes sistemas (Esquema 12.3B). Assim, o conjunto de sensores deve ser capaz de responder distinta e simultaneamente aos diferentes componentes presentes na amostra gasosa ou na solução analisada. Desta maneira, é esperado que os eletrodos apresentem baixa seletividade, sem interações específicas com algum tipo de analito em particular, mas que possuam sensibilidade cruzada.[118,119] Diferentes técnicas analíticas podem ser utilizadas para realizar as medidas de sensoriamento (Esquema 12.3C) e os resultados são processados utilizando ferramentas estatísticas apropriadas na busca de reconhecimento de padrões obtidos nas medidas, e que possibilitem a diferenciação e identificação de cada uma das amostras ou analitos investigados (Esquema 12.3D). Os sistemas de nariz e a língua eletrônica são capazes de detectar componentes específicos em níveis muito inferiores ao limite humano.[118,120]



Esquema 12.3. Representação esquemática do funcionamento de sistemas do tipo língua e nariz eletrônico.

Ao passo que o nariz eletrônico permite a análise de gases inodoros, inflamáveis e tóxicos, em condições inviáveis para análise por humanos, como em altas temperaturas, a língua eletrônica possibilita a análise de soluções contendo componentes tóxicos, poluentes, com sabor desagradável, substâncias não comestíveis ou ainda para a avaliação da qualidade de alimentos, reduzindo o desperdício e evitando possíveis casos de intoxicação alimentar.[119,121]

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a detecção de analitos através do nariz eletrônico ou da língua eletrônica. Técnicas eletroquímicas, por exemplo, são amplamente utilizadas em línguas eletrônicas, especialmente potenciometria e voltametria.[115,118] Tais técnicas utilizam a medição do potencial elétrico ou da corrente elétrica no sistema e são altamente sensíveis. Porém, como desvantagem, as técnicas requerem a utilização de um eletrodo de referência e são geralmente limitadas às análises de espécies eletroativas.[118,122] A utilização da espectroscopia de impedância elétrica como um método de detecção, por sua vez, dispensa o uso de eletrodo de referência e é capaz de detectar espécies não eletroativas. A técnica consiste em coletar os valores de impedância elétrica através da variação da frequência e permite a representação do sistema através de circuitos elétricos equivalentes. Em geral, eletrodos interdigitados são utilizados nas unidades sensoriais de língua e nariz eletrônicos impedimétricos.[118,120] Além desses métodos, microbalança de cristal de quartzo, sensores baseados em ondas acústicas de superfície e transistores de efeito de campo também vêm sendo utilizados para se obter um sistema de nariz eletrônico.[123,124]

Conforme mencionado anteriormente, a escolha do material para modificação dos eletrodos de um nariz ou língua eletrônica é de fundamental importância para o desempenho desses sistemas. Diversos tipos de materiais já foram utilizados, como polímeros condutores,[125,126] nanopartículas metálicas,[127,128] materiais carbonáceos,[129–131] ftalocianinas,[132,133] entre outros.[120] Nesse sentido, um excelente desempenho pode ser obtido utilizando-se fibras eletrofiadas, uma vez que estes materiais apresentam uma alta área superficial, podem ser obtidos utilizando diferentes tipos de polímeros e podem ainda ser combinados com outros materiais de interesse para a detecção de analitos diversos. Kessick e Tepper[134] utilizaram fibras a partir da eletrofiação de dispersões contendo negro de fumo e os polímeros poli(epicloridrina), poli(óxido de etileno), poli(isobutileno) e polivinilpirrolidona (PVP) para detectar quatro compostos orgânicos voláteis: 1,5-dicloropentano, metanol, tolueno e tricloroetileno. Controlando as condições de eletrofiação, os autores produziram fibras alinhadas perpendicularmente a eletrodos interdigitados de ouro. A partir da aplicação de um potencial constante, a variação da resistência elétrica de cada unidade sensorial foi medida a partir da interação com os analitos investigados. A variação desta resistência se mostrou reversível e linear em função da concentração do composto analisado para todas as unidades sensoriais. A detecção dos compostos pôde ser realizada em concentrações abaixo de 1000 ppm com um tempo de resposta inferior a 1 min. A escolha dos materiais para a produção das nanofibras foi fundamental para fornecer a sensibilidade cruzada ao nariz eletrônico e, desta maneira, identificar e diferenciar cada um dos compostos.

Conti *et al.*[135] utilizaram nanofibras de TiO_2 (Fig. 12.5A) combinadas com três polímeros para obtenção de um nariz eletrônico para análise de compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volatile organic compounds*) utilizando espectroscopia de impedância elétrica. As propriedades das nanofibras de TiO_2 foram comparadas à de nanopartículas do mesmo material, sendo possível observar uma menor resistência elétrica para as plataformas à base de nanofibras, inclusive para os nanocompósitos sintetizados utilizando os polímeros. Os autores atribuíram a superior condutividade elétrica à redução de energia de barreira dos materiais 1D. Assim, o nariz eletrônico contendo três unidades sensoriais (todas utilizando nanofibras de TiO_2), foi capaz de discriminar os analitos formaldeído (160 ppm), etanol (400 ppm) e acetona (400 ppm) através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica e tratamento dos dados utilizando a técnica estatística Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principle Componente Analysis*).

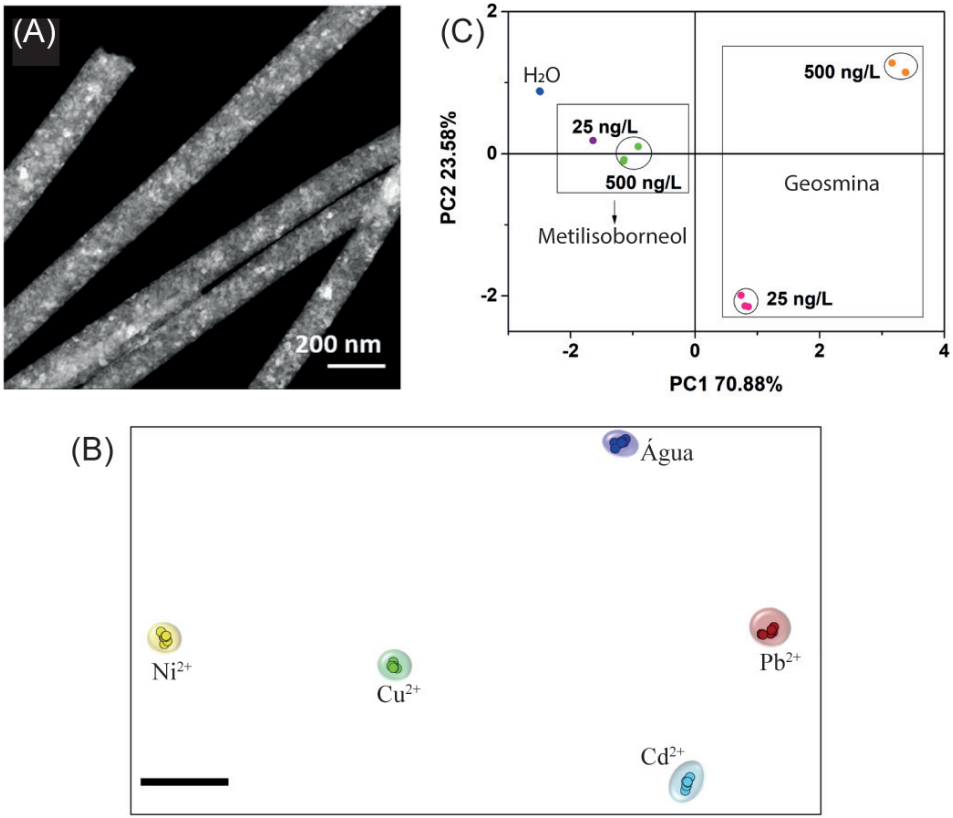


Figura 12.5. (A) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanofibras de TiO_2 empregadas em um nariz eletrônico para análise de VOCs. Reimpressa com permissão da referência [135]. Copyright 2021 Elsevier. (B) Gráfico obtido através da técnica de regressão parcial de mínimos quadrados para diferentes íons metálicos em solução em concentração de 1 mmol L^{-1} utilizando os dados de capacitância coletados pela língua eletrônica. Adaptada com permissão da referência [136] Copyright 2019 Elsevier. (C) Gráfico PCA obtido com as repostas de resistência elétrica mostrando a capacidade da língua eletrônica de separar amostras de água contaminadas com metilisoborneol e geosmina. Adaptada com permissão da referência [137]. Copyright 2020 John Wiley & Sons Ltd.

Lee *et al.*[138] eletrofiaram uma solução de PVP contendo $In(NO_3)_3$ e $Fe(NO_3)_3$ para obter nanofibras de In_2O_3 dopadas com Fe, as quais foram empregadas para detecção de VOCs. A proporção de Fe utilizado na dopagem (0,05, 0,1, 0,3 e 0,5%) proporcionou mudanças nos padrões de resposta, que possibilitaram a diferenciação dos gases analisados, além de provocar uma diminuição da resistência elétrica das nanofibras. Utilizando PCA, os gases xileno, tolueno, benzeno, etanol e formaldeído puderam ser diferenciados dentro de uma faixa de temperatura entre 250 e 450 ºC. Além disso, a interferência do NO_2 e diferentes humidades relativas foram testadas, mostrando que o sensor manteve o potencial de discriminar compostos orgânicos voláteis aromáticos de não-aromáticos.

Análise de metais pesados em água foi realizada por Teodoro *et al.*,[136] utilizando uma língua eletrônica composta por unidades sensoriais à base de nanofibras de PA6 combinadas com nanowhiskers de celulose (NWC) e nanopartículas de prata. As nanofibras

proporcionaram uma manta porosa com elevada área superficial, enquanto a celulose e as nanopartículas de prata serviram para aumentar a condutividade elétrica dos eletrodos. Através da técnica de regressão parcial de mínimos quadrados, a língua eletrônica foi capaz de diferenciar íons metálicos em solução em concentrações de 1 mmol L^{-1} (Fig. 12.5B) e detectar íons de chumbo numa faixa de concentração de 10^{-3} a 10^{-8} mol L^{-1}.

Para detectar pesticidas em água, Oliveira *et al.*[139] utilizaram uma língua eletrônica composta por eletrodos de grafite interdigitados em substratos de politereftalato de etileno (PET), os quais foram modificados com fibras de PA6 funcionalizadas (através da técnica de automontagem) com os polímeros condutores PPy e poli(o-etoxianilina). Através da técnica de PCA, o sistema foi capaz de identificar em grupos bem separados amostras de água contaminadas artificialmente com o pesticida paraoxon a 2,5, 5 e 7,5 ppb, amostras reais obtidas da lavagem de milho contaminado e não contaminado e água potável. Scagion *et al.*[140] também utilizaram nanofibras de PA6 e PANI para detecção do antibiótico tetraciclina em amostras de leite. Os sensores foram obtidos variando-se a concentração de PANI nas nanofibras, as quais foram depositadas em eletrodos interdigitados de ouro. Os dados de impedância coletados foram tratados com a técnica PCA. A língua eletrônica foi utilizada na análise de leite integral e desnatado contendo tetraciclina nas concentrações de 1 a 300 ppm, alcançando valores inferiores aos permitidos por agências reguladoras. Migliorini *et al.*[137] prepararam dois conjuntos de eletrodos para a detecção de geosmina (GSM) e 2-metilisoborneol (MIB) em água. Os eletrodos foram obtidos utilizando os seguintes materiais: PA6, PPy, PANI, NWC e nanopartículas de ouro e de prata. Em um dos conjuntos, os eletrodos interdigitados de ouro foram modificados com filmes dos polímeros através da técnica de *drop casting*, ao passo que o outro conjunto foi obtido a partir da eletrofiação dos polímeros. Na sequência, as nanofibras e os filmes foram funcionalizados com CNW:Ag e CNW:Au por imersão nas respectivas suspensões. Ambos os conjuntos proporcionaram a detecção dos analitos em concentrações de 25, 50, 100 e 500 ng L^{-1}. No entanto, o conjunto de eletrodos modificados com as nanofibras apresentou melhor performance com uma melhor correlação dos dados e maior reprodutibilidade. A Figura 12.5C mostra o resultado obtido utilizando a língua eletrônica à base de nanofibras, na qual é possível observar que o sistema foi capaz de diferenciar os analitos e diferentes concentrações. O melhor resultado utilizando as nanofibras foi atribuído à maior área superficial e estrutura porosa das nanofibras que proporciona maior interação dos materiais com os analitos. A língua eletrônica foi ainda capaz de detectar e diferenciar amostras de água destilada e água de rio contendo GSM e MIB. Em outro trabalho,[141] os autores utilizaram NWC, nanopartículas de prata e ouro e rGO para funcionalizar as nanofibras de nylon 6,6 com quitosana e compor as unidades de uma língua eletrônica para a detecção de isoborneol, um composto com estrutura similar ao MIB. Os dados de capacitância obtidos com a espectroscopia de impedância foram tratados com a técnica PCA. O sistema foi capaz de detectar o analito em amostras de água de rio em concentrações de 50, 500 e 1000 ng L^{-1}.

Embora trabalhos da literatura tenham reportado com sucesso o potencial de uso de fibras eletrofiadas como material sensorial em língua eletrônica e nariz eletrônico, a relativa baixa reprodutibilidade na fabricação das unidades sensoriais com nanofibras pode ser apontada como a principal limitação para sua utilização em maior escala nestes tipos de sensores.

12.4.5 Outros tipos de sensores

A estrutura porosa tridimensional (3D) interconectada que se forma em mantas de fibras e nanofibras eletrofiadas juntamente com a elevada área de superfície/volume e alta porosidade são propriedades que favorecem o seu uso como materiais ativos para sensores de variação de massa na detecção de analitos gasosos/voláteis.[27] Assim, a microbalança de cristal de quartzo (MCQ) tem sido empregada por sua flexibilidade na modificação da área de detecção, alta sensibilidade à variações de massa e rápida resposta, como ilustrado na Fig. 12.6A-C. Tais sensores usam o efeito gravimétrico para medir a concentração de massa dos gases adsorvidos na superfície ativa das fibras depositadas no eletrodo da microbalança de cristal de quartzo (Fig. 12.6C). De modo geral, as camadas sensíveis são compostas por grupos funcionais específicos para determinados analitos. Por exemplo, no caso do mecanismo de detecção de aminas (RNH), os grupos carboxila e hidroxila presentes na superfície das fibras e nanofibras interagem reversivelmente com as moléculas de aminas.[142] Já para o caso de detecção do aldeídos, grupos amina vão resultar em melhor interação com compostos como o formaldeído.[143] Além disso, certas nanofibras compostas por polímeros contendo grupos carbonilas podem interagir com o analito por interações polar ou mesmo por ligação de hidrogênio.[144] Outra composição que favorece a adsorção dos analítos por interações de hidrogênio são as nanofibras cerâmicas baseadas em SnO_2 e o CuO.[145,146]

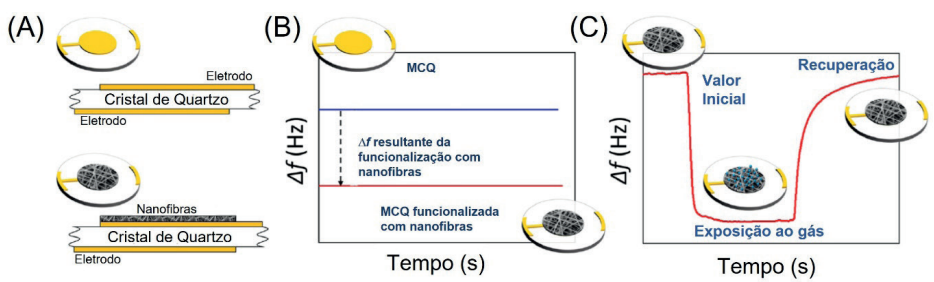


Figure 12.6. (A) Esquema representativo de sensores de microbalança de cristal de quartzo (QCM) não funcionalizado (superior) e funcionalizado com nanofibra (inferior). (B) Ilustração da mudança de frequência hipotética após a funcionalização com nanofibra e (C) durante a exposição ao analito de interesse em fase gasosa. Adaptada com permissão da referência [27]. Copyrigth 2021 American Chemical Society.

Sensores de pressão flexíveis têm recebido cada vez mais atenção devido à demanda crescente em diversas aplicações, como monitoramento de saúde personalizado, detecção de movimento, roupas inteligentes, entre outras[147,148] (maiores detalhes no Capítulo 17). O princípio de funcionamento dos sensores de pressão/deformação flexíveis é baseado na transformação do estimulo mecânico (deformação) em variação das resistências, incluindo resistência de contato, efeito de tunelamento e a própria resistência elétrica de um condutor, a qual é representada pela mudança na corrente elétrica a uma tensão constante.[149,150] Os materiais e métodos pelos quais esses sensores são obtidos têm uma influência crucial no seu desempenho.[149] Com isso, as nanofibras têm se destacado como potencial arquitetura para aplicação em sensores flexíveis de pressão/deformação devido à sua notável estabilidade estrutural perante deformações mecânicas do tipo tensão/flexão ou alongamento e excelentes propriedades elétrica/optoeletrônicas.[151] Além disso, as nanofibras eletrofiadas apresentam flexibilidade de organização podendo ser orientadas de diferentes maneiras de modo que favoreça o desempenho como sensor de pressão. Como exemplo, nanofibras eletrofiadas alinhadas de P3HT obtidas com diferentes orientações em relação ao par de eletrodos foram aplicadas como sensor de pressão (Fig. 12.7Ai).[152] As nanofibras produzidas com ordenação paralela aos eletrodos (tipo 2) puderam detectar mudanças de pressão em função da variação da resistência elétrica das nanofibras (Fig. 12.7Aii), enquanto as nanofibras orientadas perpendicularmente aos eletrodos não apresentaram variação significativa de corrente quando submetida à diferentes valores de pressão. Além de ser passível de produção em larga escala, os sensores apresentaram boa reprodutibilidade. A técnica de eletrofiação também possibilita o obtenção de fios helicoidais formados por fibras chamados de filamento (Fig. 12.7Bi), os quais podem ser aplicados como sensor, como é o caso do trabalho de Gao e colaboradores.[81] Os autores obtiveram nanofibras de poliuretano (PU) combinado com nanotubo de carbono (CNT) na forma de um filamento que, além de condutor, é também ultra elástico e altamente sensível ao estiramento (Fig. 12.7Bii). Os autores mostraram ainda que filamento suporta um estiramento de até 1300 % sem anular a sua condutividade elétrica.

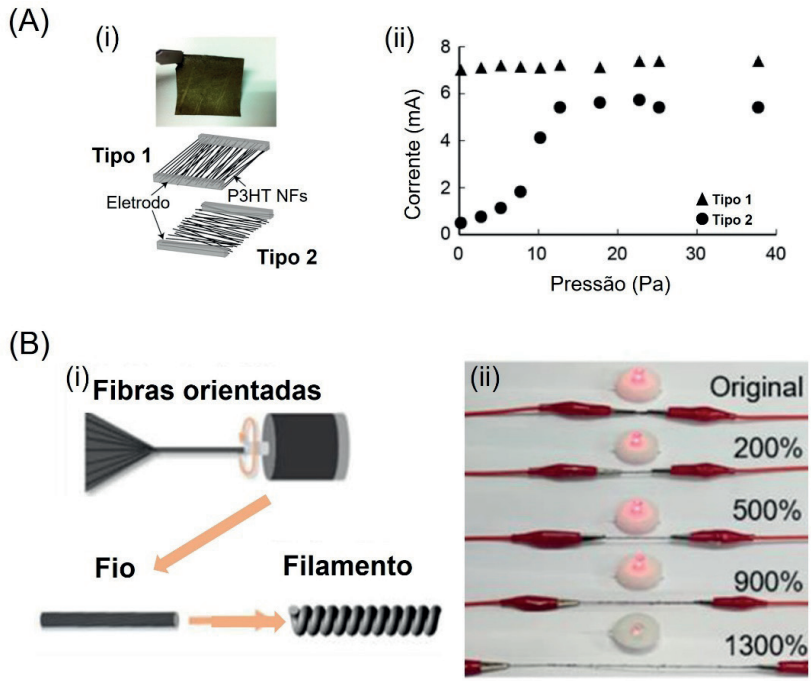


Figure 12.7. (A) (i) Fotografia digital da manta de nanofibras de P3HT alinhadas, seguida de esquema representativo de dois arranjos de eletrodos (tipos 1 e 2) testados, (ii) variação dos valores de corrente elétrica na manta de nanofibras de P3HT para cada um dos dois tipos de eletrodos em função da pressão aplicada. Adaptada com permissão da referência [152]. Copyrigth 2012 American Chemical Society. (B) (i) Esquema representativo de diferentes configurações para fios de nanofibras obtidos por eletrofiação, (ii) representação qualitativa da manutenção da condutividade elétrica do filamento de CNTs/PU demonstrada pelo LED aceso durante o processo de estiramento. Adaptada com permissão da referência [81]. Copyrigth 2020 American Chemical Society.

12.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nanofibras eletrofiadas tem grande potencial no desenvolvimento de (bio)sensores químicos, já que a elevada área superficial e alta porosidade das nanofibras otimizam a interação com os analitos investigados, resultando em dispositivos com maior sensibilidade e menor limite de detecção. Somado a isso, a versatilidade da técnica de eletrofiação permite modular a composição e morfologia das nanofibras e, consequentemente, a interação com os analitos de interesse. Além disso, diferentes mecanismos de transdução podem ser utilizados nos sensores, baseados nas especificidades das interações entre as nanofibras e os analitos, dando origem a sensores para uma ampla gama de aplicações. Olhando para o futuro, no entanto, o principal desafio enfrentado pelos sensores baseados em fibras eletrofiadas são as perspectivas de viabilidade comercial. Embora nanofibras eletrofiadas já possam ser produzidas em maior escala, o controle de qualidade das fibras produzidas e, consequentemente, a reprodutibilidade dos sensores é um desafio ainda

a ser superado. Contudo, as direções das pesquisas nessa área são interdisciplinares e repletas de oportunidades, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos para análise de uma diversidade de analitos de interesse ambiental, clínico, biológico e alimentício.

REFERÊNCIAS

1. Myasoedov, B. F. ;*Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem. Sci.* **1992**, *41*, 383.

2. Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. ;*Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247.

3. Peng, B.; Zhao, F.; Ping, J.; Ying, Y. ;*Small* **2020**, *16*, 1.

4. Lowdon, J. W.; Diliën, H.; Singla, P.; Peeters, M.; Cleij, T. J.; van Grinsven, B.; Eersels, K. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2020**, *325*, 128973.

5. Pullano, S. A.; Greco, M.; Bianco, M. G.; Foti, D.; Brunetti, A.; Fiorillo, A. S. ;*Theranostics* **2022**, *12*, 493.

6. Paolesse, R.; Nardis, S.; Monti, D.; Stefanelli, M.; Di Natale, C. ;*Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2517.

7. Meng, Z.; Stolz, R. M.; Mendecki, L.; Mirica, K. A. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 478.

8. Yang, T.; Zhan, L.; Huang, C. Z. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2020**, *124*, 115813.

9. Scognamiglio, V.; Arduini, F. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *120*, 115642.

10. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. ;*Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325.

11. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 91.

12. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Pereira, T. S.; Migliorini, F. L.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S. ;*Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, 100048.

13. Schoolaert, E.; Hoogenboom, R.; De Clerck, K. ;*Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1.

14. Choi, S.-J.; Persano, L.; Camposeo, A.; Jang, J.-S.; Koo, W.-T.; Kim, S.-J.; Cho, H.-J.; Kim, I.-D.; Pisignano, D. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1600569.

15. Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y. ;*Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1976.

16. Thenmozhi, S.; Dharmaraj, N.; Kadirvelu, K.; Kim, H. Y. ;*Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *217*, 36.

17. Suja, P. S.; Reshmi, C. R.; Sagitha, P.; Sujith, A. ;*Polym. Rev.* **2017**, *57*, 467.

18. Sapountzi, E.; Braiek, M.; Chateaux, J.-F.; Jaffrezic-Renault, N.; Lagarde, F. ;*Sensors* **2017**, *17*, 1887.

19. Kenry; Lim, C. T. ;*Prog. Polym. Sci.* **2017**, *70*, 1.

20. Joshi, N.; Hayasaka, T.; Liu, Y.; Liu, H.; Oliveira, O. N.; Lin, L. ;*Microchim. Acta* **2018**, *185*, 213.

21. Lee, S.; Choo, M.; Jung, S.; Hong, W. ;*Appl. Sci.* **2018**, *8*, 901.

22. Correa, D. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, J. E.; Riul Jr. Antonio *Chemical Sensors based on hybrid nanomaterials for food analysis*; 2017.

23. Long, G. L.; Winefordner, J. D. ;*Anal. Chem.* **1983**, *55*, 712A.

24. Yang, B.; Myung, N. V.; Tran, T. ;*Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7*, 2100271.

25. Chen, K.; Chou, W.; Liu, L.; Cui, Y.; Xue, P.; Jia, M. ;*Sensors* **2019**, *19*, 3676.

26. Terra, I.; Mercante, L.; Andre, R.; Correa, D. ;*Biosensors* **2017**, *7*, 61.

27. Rianjanu, A.; Fauzi, F.; Triyana, K.; Wasisto, H. S. ;*ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 9957.

28. Kailasa, S.; Reddy, M. S. B.; Maurya, M. R.; Rani, B. G.; Rao, K. V.; Sadasivuni, K. K. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2021**, *306*, 2100410.

29. Facure, M. H. M.; Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Fugikawa-Santos, L.; Oliveira, O. N.; Correa, D. S. *Fundamentals and applications of impedimetric electronic tongues*; 2021.

30. Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C. ;*J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 6509.

31. Chen, S.; Yuan, R.; Chai, Y.; Hu, F. ;*Microchim. Acta* **2013**, *180*, 15.

32. Tee, S. Y.; Teng, C. P.; Ye, E. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *70*, 1018.

33. Nunes, D.; Pimentel, A.; Gonçalves, A.; Pereira, S.; Branquinho, R.; Barquinha, P.; Fortunato, E.; Martins, R. ;*Semicond. Sci. Technol.* **2019**, *34*, 043001.

34. Wetchakun, K.; Samerjai, T.; Tamaekong, N.; Liewhiran, C.; Siriwong, C.; Kruefu, V.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *160*, 580.

35. Sinha, A.; Dhanjai; Jain, R.; Zhao, H.; Karolia, P.; Jadon, N. ;*Microchim. Acta* **2018**, *185*, 89.

36. Liu, M.-Y.; Hang, C.-Z.; Zhao, X.-F.; Zhu, L.-Y.; Ma, R.-G.; Wang, J.-C.; Lu, H.-L.; Zhang, D. W. ;*Nano Energy* **2021**, *87*, 106181.

37. Gan, X.; Zhao, H.; Schirhagl, R.; Quan, X. ;*Microchim. Acta* **2018**, *185*, 478.

38. Su, S.; Chen, S.; Fan, C. ;*Green Energy Environ.* **2018**, *3*, 97.

39. Li, Z.; Askim, J. R.; Suslick, K. S. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 231.

40. Xiao-wei, H.; Xiao-bo, Z.; Ji-yong, S.; Zhi-hua, L.; Jie-wen, Z. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *81*, 90.

41. Costa-Fernández, J. M.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 207.

42. Galstyan, V. ;*Anal. Chim. Acta* **2021**, *1152*, 238192.

43. Costa-Fernandez, J. M. ;*Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 37.

44. Koo, W.-T.; Jang, J.-S.; Kim, I.-D. ;*Chem* **2019**, *5*, 1938.

45. Wong, Y. C.; Ang, B. C.; Haseeb, A. S. M. A.; Baharuddin, A. A.; Wong, Y. H. ;*J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 037503.

46. Li, D.; Huang, J.; Kaner, R. B. ;*Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 135.

47. Wang, Y. ;*Polym. Int.* **2018**, *67*, 650.

48. Steffens, C.; Corazza, M. L.; Franceschi, E.; Castilhos, F.; Herrmann, P. S. P.; Oliveira, J. V. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *171–172*, 627.

49. Tanguy, N. R.; Thompson, M.; Yan, N. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *257*, 1044.

50. Aaryashree; Sahoo, S.; Walke, P.; Nayak, S. K.; Rout, C. S.; Late, D. J. ;*Nano Res.* **2021**, *14*, 3669.

51. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. ;*Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 1314.

52. Wang, C.; Xia, K.; Wang, H.; Liang, X.; Yin, Z.; Zhang, Y. ;*Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1801072.

53. Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S. *Springer Handbook of Nanomaterials*; Vajtai, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, Heidelberg, 2013.

54. Mao, X.; Simeon, F.; Rutledge, G. C.; Hatton, T. A. ;*Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1309.

55. Peng, S.; Li, L.; Kong Yoong Lee, J.; Tian, L.; Srinivasan, M.; Adams, S.; Ramakrishna, S. ;*Nano Energy* **2016**, *22*, 361.

56. Inagaki, M.; Yang, Y.; Kang, F. ;*Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2547.

57. Balusamy, B.; Senthamizhan, A.; Uyar, T. ;*Materials (Basel).* **2020**, *13*, 2421.

58. Schneider, R.; Facure, M. H. M.; Chagas, P. A. M.; Andre, R. S.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S. ;*Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100430.

59. Wu, H.; Pan, W.; Lin, D.; Li, H. ;*J. Adv. Ceram.* **2012**, *1*, 2.

60. Panda, P. K. ;*Trans. Indian Ceram. Soc.* **2007**, *66*, 65.

61. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4026.

62. Lin, T.; Lv, X.; Hu, Z.; Xu, A.; Feng, C. ;*Sensors* **2019**, *19*, 233.

63. Neri, G. ;*Chemosensors* **2015**, *3*, 1.

64. Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Sanfelice, R. C.; Fugikawa-Santos, L.; Swager, T. M.; Correa, D. S. ;*ACS Sensors* **2022**, *7*, 2104.

65. Barsan, N.; Weimar, U. ;*J. Electroceramics* **2001**, *7*, 143.

66. Abideen, Z. U.; Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Kim, J.-Y.; Mirzaei, A.; Kim, H. W.; Kim, S. S. ;*J. Korean Ceram. Soc.* **2017**, *54*, 366.

67. Kaur, N.; Singh, M.; Comini, E. ;*Langmuir* **2020**, *36*, 6326.

68. Dizon, A.; Orazem, M. E. ;*Electrochim. Acta* **2019**, *327*, 135000.

69. Mazlan, N. S.; Ramli, M. M.; Abdullah, M. M. A. B.; Halin, D. S. C.; Isa, S. S. M.; Talip, L. F. A.; Danial, N. S.; Murad, S. A. Z. In *AIP Conference Proceedings*; 2017; Vol. 1885, p. 020276.

70. Wu, H.; Hu, L.; Rowell, M. W.; Kong, D.; Cha, J. J.; McDonough, J. R.; Zhu, J.; Yang, Y.; McGehee, M. D.; Cui, Y. ;*Nano Lett.* **2010**, *10*, 4242.

71. Liu, Y.; Zhou, J.; Chen, L.; Zhang, P.; Fu, W.; Zhao, H.; Ma, Y.; Pan, X.; Zhang, Z.; Han, W.; Xie, E. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23515.

72. Asai, H. ;*Polym. J.* **2021**, *53*, 1083.

73. Facure, M. H. M.; Mercante, L. A.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 6376.

74. Li, X.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Xia, S.; Zhao, Y.; Yan, J.; Yu, J.; Ding, B. ;*Small* **2022**, *18*, 2106500.

75. Katoch, A.; Choi, S.-W.; Kim, S. S. ;*Met. Mater. Int.* **2015**, *21*, 213.

76. Khalil, A.; Singh Lalia, B.; Hashaikeh, R.; Khraisheh, M. ;*J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 171301.

77. Lim, S. K.; Hwang, S.-H.; Chang, D.; Kim, S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2010**, *149*, 28.

78. Shin, H.; Kim, D.-H.; Jung, W.; Jang, J.-S.; Kim, Y. H.; Lee, Y.; Chang, K.; Lee, J.; Park, J.; Namkoong, K.; Kim, I.-D. ;*ACS Nano* **2021**, *15*, 14207.

79. Bai, H.; Shi, G. ;*Sensors* **2007**, *7*, 267.

80. Pinto, N. J. ;*J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *421*, 012004.

81. Gao, Y.; Guo, F.; Cao, P.; Liu, J.; Li, D.; Wu, J.; Wang, N.; Su, Y.; Zhao, Y. ;*ACS Nano* **2020**, *14*, 3442.

82. Farea, M. A.; Mohammed, H. Y.; Shirsat, S. M.; Sayyad, P. W.; Ingle, N. N.; Al-Gahouari, T.; Mahadik, M. M.; Bodkhe, G. A.; Shirsat, M. D. ;*Chem. Phys. Lett.* **2021**, *776*, 138703.

83. Barhoum, A.; Pal, K.; Rahier, H.; Uludag, H.; Kim, I. S.; Bechelany, M. ;*Appl. Mater. Today* **2019**, *17*, 1.

84. Tripathy, S.; Bhandari, V.; Sharma, P.; Vanjari, S. R. K.; Singh, S. G. ;*Biosens. Bioelectron.* **2019**, *133*, 24.

85. Bandodkar, A. J.; Wang, J. ;*Trends Biotechnol.* **2014**, *32*, 363.

86. Sun, Q.; Qian, B.; Uto, K.; Chen, J.; Liu, X.; Minari, T. ;*Biosens. Bioelectron.* **2018**, *119*, 237.

87. Correa, D. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, J. E.; Riul, A. *Chemical sensors based on hybrid nanomaterials for food analysis*; 2017.

88. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Steffens, J.; Steffens, C.; Correa, D. S. ;*Microchim. Acta* **2017**, *184*, 1077.

89. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Appl. Surf. Sci.* **2018**, *443*, 18.

90. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Iwaki, L. E. O.; Scagion, V. P.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4784.

91. Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Pena, R. B.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 431.

92. Li, P.; Zhang, M.; Liu, X.; Su, Z.; Wei, G. ;*Nanomaterials* **2017**, *7*, 236.

93. Li, L.; Liu, D.; Wang, K.; Mao, H.; You, T. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *252*, 17.

94. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S. ;*Carbohydr. Polym.* **2019**, *207*, 747.

95. Jahromi, Z.; Mirzaei, E.; Savardashtaki, A.; Afzali, M.; Afzali, Z. ;*Microchem. J.* **2020**, *157*, 104942.

96. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S. ;*Mater. Res. Express* **2020**, *7*, 015601.

97. Kim, S. G.; Jun, J.; Kim, Y. K.; Kim, J.; Lee, J. S.; Jang, J. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 20613.

98. Choi, S.-J.; Savagatrup, S.; Kim, Y.; Lang, J. H.; Swager, T. M. ;*ACS Sensors* **2019**, *4*, 2593.

99. Mercante, L. A.; Iwaki, L. E. O.; Scagion, V. P.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Electrochem* **2021**, *2*, 41.

100. Yan, X.; Li, H.; Su, X. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2018**, *103*, 1.

101. Sabri, N.; Aljunid, S. A.; Salim, M. S.; Ahmad, R. B.; Kamaruddin, R. ;*J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *423*, 012064.

102. Kim, C.; Hwang, J. Y.; Ku, K. S.; Angupillai, S.; Son, Y. A. ;*Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *228*, 259.

103. Zhou, C.; Zhang, Y.; Liu, H. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *29*, 457.

104. Liang, F.-C.; Luo, Y.-L.; Kuo, C.-C.; Chen, B.-Y.; Cho, C.-J.; Lin, F.-J.; Yu, Y.-Y.; Borsali, R. ;*Polymers (Basel).* **2017**, *9*, 136.

105. Cacciotti, I.; Pallotto, F.; Scognamiglio, V.; Moscone, D.; Arduini, F. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *111*, 110744.

106. Ellman, G. L.; Courtney, K. D.; Andres, V.; Featherstone, R. M. ;*Biochem. Pharmacol.* **1961**, *7*, 88.

107. Richard, J. L. ;*Int. J. Food Microbiol.* **2007**, *119*, 3.

108. Kępińska-Pacelik, J.; Biel, W. ;*Toxins (Basel).* **2021**, *13*, 822.

109. Reddy, K.; Salleh, B.; Saad, B.; Abbas, H.; Abel, C.; Shier, W. ;*Toxin Rev.* **2010**, *29*, 3.

110. Xu, G.; Zhang, S.; Zhang, Q.; Gong, L.; Dai, H.; Lin, Y. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2016**, *222*, 707.

111. Rovina, K.; Nurul Shaeera, S.; Merrylin Vonnie, J.; Xin Yi, S. In *Mycotoxins and Food Safety*; IntechOpen, 2020.

112. Cabral, T. S.; Sgobbi, L. F.; Delezuk, J.; Pessoa, R. S.; Lobo, A. O.; Rodrigues, B. V. M. ;*Mater. Today Proc.* **2019**, *14*, 694.

113. Wang, H.; Tang, W.; Wei, H.; Zhao, Y.; Hu, S.; Guan, Y.; Pan, W.; Xia, B.; Li, N.; Liu, F. ;*J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 3541.

114. Zhao, L.; Wang, T.; Wu, Q.; Liu, Y.; Chen, Z.; Li, X. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3400.

115. Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Di Natale, C.; D'Amico, A. ;*Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1965.

116. Persaud, K.; Dodd, G. ;*Nature* **1982**, *299*, 352.

117. Facure, M. H. M.; Braunger, M. L.; Mercante, L. A.; Paterno, L. G.; Riul, A.; Correa, D. S. In *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*; Elsevier, 2023; Vol. 1, pp. 567–590.

118. Riul Jr., A.; Dantas, C. A. R.; Miyazaki, C. M.; Oliveira Jr., O. N. ;*Analyst* **2010**, *135*, 2481.

119. Ampuero, S.; Bosset, J. O. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2003**, *94*, 1.

120. Shimizu, F. M.; Braunger, M. L.; Riul, A.; Oliveira, O. N. In *Smart Sensors for Environmental and Medical Applications*; Hallil, H.; Heidari, H., Eds.; Wiley Online Books; Wiley, 2020; pp. 61–80.

121. Kirsanov, D.; Correa, D.; Gaal, G.; Riul, A.; Braunger, M.; Shimizu, F.; Oliveira, O.; Liang, T.; Wan, H.; Wang, P.; Oleneva, E.; Legin, A. ;*Sensors* **2019**, *19*, 5113.

122. Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A. ;*Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 136.

123. Tan, J.; Xu, J. ;*Artif. Intell. Agric.* **2020**, *4*, 104.

124. Sanaeifar, A.; ZakiDizaji, H.; Jafari, A.; Guardia, M. de la ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, *97*, 257.

125. Daikuzono, C. M.; Dantas, C. A. R.; Volpati, D.; Constantino, C. J. L.; Piazzetta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Taylor, D. M.; Oliveira, O. N.; Riul, A. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *207*, 1129.

126. Riul, A.; Malmegrim, R. R.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C. ;*Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 1365.

127. Coatrini-Soares, A.; Coatrini-Soares, J.; Popolin Neto, M.; Mello, S. S. de; Pinto, D. D. S. C.; Carvalho, W. A.; Gilmore, M. S.; Piazzetta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Brandão, H. de M.; Paulovich, F. V.; Oliveira Jr, O. N.; Mattoso, L. H. C. ;*Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138523.

128. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Pavinatto, A.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1.

129. Facure, M. H. M.; Schneider, R.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S. ;*Talanta* **2020**, *217*, 121039.

130. Facure, M. H. M.; Mercante, L. A.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Talanta* **2017**, *167*, 59.

131. Oliveira, J. E.; Grassi, V.; Scagion, V. P.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G. M.; Medeiros, E. S. ;*IEEE Sens. J.* **2013**, *13*, 759.

132. Braunger, M. L.; Fier, I.; Rodrigues, V.; Arratia, P. E.; Riul, A. ;*Chemosensors* **2020**, *8*, 13.

133. Fukushima, K. L.; Scagion, V. P.; Moreira Facure, M. H.; Marques Pinheiro, A. C.; Correa, D. S.; Nunes, C. A.; Oliveira, J. E. ;*IEEE Sens. J.* **2021**, *21*, 1250.

134. Kessick, R.; Tepper, G. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2006**, *117*, 205.

135. Conti, P. P.; Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Fugikawa-Santos, L.; Correa, D. S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *344*, 130124.

136. Teodoro, K. B. R.; Shimizu, F. M.; Scagion, V. P.; Correa, D. S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *290*, 387.

137. Migliorini, F. L.; Teodoro, K. B. R.; dos Santos, D. M.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31*, 2075.

138. Lee, C.-S.; Li, H.; Kim, B.; Jo, Y.; Byun, H.; Hwang, I.; Abdel-Hady, F.; Wazzan, A. A.; Lee, J.-H. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *285*, 193.

139. Oliveira, J. E.; Scagion, V. P.; Grassi, V.; Correa, D. S.; Mattoso, L. H. C. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *171–172*, 249.

140. Scagion, V. P.; Mercante, L. A.; Sakamoto, K. Y.; Oliveira, J. E.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C.; Ferreira, M. D.; Correa, D. S. ;*RSC Adv.* **2016**, *6*, 103740.

141. Migliorini, F. L.; Teodoro, K. B. R.; Scagion, V. P.; dos Santos, D. M.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Surfaces* **2019**, *2*, 432.

142. Ayad, M. M.; Salahuddin, N. A.; Minisy, I. M.; Amer, W. A. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *202*, 144.

143. Huang, W.; Wang, X.; Jia, Y.; Li, X.; Zhu, Z.; Li, Y.; Si, Y.; Ding, B.; Wang, X.; Yu, J. ;*RSC Adv.* **2013**, *3*, 22994.

144. Aria, M. M.; Irajizad, A.; Astaraei, F. R.; Shariatpanahi, S. P.; Sarvari, R. ;*Measurement* **2016**, *78*, 283.

145. Kang, Z.; Zhang, D.; Li, T.; Liu, X.; Song, X. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *345*, 130299.

146. Horzum, N.; Tascioglu, D.; Özbek, C.; Okur, S.; Demir, M. M. ;*New J. Chem.* **2014**, *38*, 5761.

147. Wang, Y.; Yokota, T.; Someya, T. ;*NPG Asia Mater.* **2021**, *13*, 22.

148. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; Mattoso, L. H. C. ;*Chem. Eng. J.* **2023**, *465*, 142847.

149. Veeramuthu, L.; Venkatesan, M.; Benas, J.-S.; Cho, C.-J.; Lee, C.-C.; Lieu, F.-K.; Lin, J.-H.; Lee, R.-H.; Kuo, C.-C. ;*Polymers (Basel).* **2021**, *13*, 4281.

150. Wang, Z.; Wu, S.; Wang, J.; Yu, A.; Wei, G. ;*Nanomaterials* **2019**, *9*, 1045.

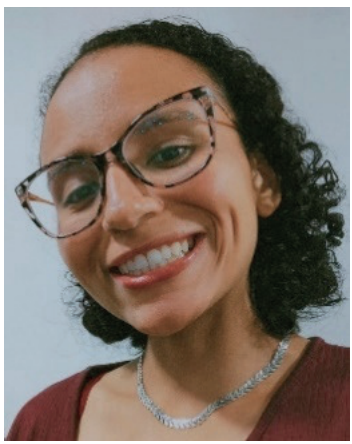
151. Wang, D.; Wang, L.; Shen, G. ;*J. Semicond.* **2020**, *41*, 041605.

152. Gao, Q.; Meguro, H.; Okamoto, S.; Kimura, M. ;*Langmuir* **2012**, *28*, 17593.

SOBRE OS AUTORES

RAFAELA DA SILVEIRA ANDRE: Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Connecticut (UConn – Storrs). Atualmente realiza pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. No período de 2019-2020 realizou pós-doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT – Cambridge). Tem experiência na área de química e ciências dos materiais, especialmente em síntese e processamento de nanopartículas e nanofibras poliméricas e cerâmicas para aplicação em sensores.
http://lattes.cnpq.br/4843978824084924

MURILO HENRIQUE MOREIRA FACURE: Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) e mestre em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente é aluno de doutorado no mesmo programa de pós-graduação e desenvolve seu projeto no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA) da Embrapa Instrumentação sob a orientação do prof. Dr. Daniel S. Correa. Seus interesses de pesquisa são na síntese e caracterização de nanomateriais, com foco em materiais à base de grafeno, para aplicação em sensores e remediação ambiental.
http://lattes.cnpq.br/4173216607463824



TAMIRES DOS SANTOS PEREIRA: Licenciada em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em 2017. Mestre em Ciências com ênfase em Engenharia e Ciência de Materiais (PPG EnCiMat - FZEA/USP). Atualmente é doutoranda em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e atua no desenvolvimento de sensores vestíveis baseados em nanomateriais visando à detecção de doenças fúngicas em plantas, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicado ao Agronegócio (LNNA -Embrapa).
http://lattes.cnpq.br/8140406570277041

FERNANDA LANZONI MIGLIORINI: Graduada em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2008). Fez Mestrado e Doutorado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores (2015). Tem experiência na área de física, química e desenvolvimento de novos materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: filmes finos, filmes semicondutores, diamante CVD, nanofibras poliméricas, desenvolvimento e caracterização de nanomateriais, sensores químicos, métodos eletroquímicos e armazenamento de energia.
http://lattes.cnpq.br/0855395981464500

LUIZA AMIM MERCANTE: Possui graduação (2008) e doutorado (2013) em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez estágio de pesquisa (visiting scholar) durante o doutorado na Universidade de Massachussetts (UMASS – Amherst/USA). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona/Espanha). É professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) desde 2019. Desenvolve pesquisas na área de química de (nano)materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.
http://lattes.cnpq.br/4746829076971556

DANIEL SOUZA CORRÊA: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/0461451015026948

CAPÍTULO 13

FIBRAS ELETROFIADAS PARA BIOFIXAÇÃO DE CO_2 EM CULTIVOS DE MICROALGAS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131213

Michele Greque de Morais
Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

Bruna da Silva Vaz
Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

Bruna Barcelos Cardias
Laboratório de Engenharia Bioquímica, Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba – PR

Allana Arcos Comitre
Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

Thays Arpino Rasia
Laboratório de Microbiologia e Bioquímica (MiBi), Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

Jorge Alberto Vieira Costa
Laboratório de Engenharia Bioquímica, Escola de Química e Alimentos (EQA), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande – RS

13.1 INTRODUÇÃO

O aumento da concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) passou de 1,6 ppm/ano (1980) para 2,4 ppm/ano (2011-2020). O CO_2 é responsável por 66% da "força climática" (termo definido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) como "uma perturbação imposta externamente ao sistema climático natural") dos gases de efeito estufa. Os ciclos naturais já não conseguem utilizar todo o CO_2 acumulado ao longo dos anos, havendo excesso de 83% nos oceanos e 17% na atmosfera.[1] Essas informações evidenciam a necessidade de otimização e investimentos em potenciais fontes de energias renováveis e, principalmente, em tecnologias de captura, armazenamento e utilização do CO_2.

As tecnologias de captura e estocagem de carbono (CCS, do inglês *carbon capture and storage*) envolvem sua captação antes de chegar à atmosfera.[2] A adsorção é uma alternativa promissora para controle do nível de CO_2 liberado para a atmosfera, por meio da fixação física de CO_2 na superfície de um adsorvente sólido através de interações moleculares. A adsorção apresenta vantagens frente a outros métodos utilizados para captura de CO_2, pois vários tipos de materiais podem ser aplicados, entre eles zeólitos, redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*) e materiais porosos a base de carbono.[3] Além disso, os materiais adsorventes podem ser reutilizados sem perda de eficiência, são altamente seletivos ao CO_2 e apresentam elevada capacidade de armazenamento do gás.[3,4] Materiais porosos, como as nanofibras, apresentam-se também como alternativa viável de material adsorvente. Nanofibras são promissoras para CCS devido à sua temperatura de regeneração (dessorção do gás) relativamente baixa, acessibilidade, capacidade de reutilização, além de porosidade e área superficial elevadas.[2] Além disso, para captura e armazenamento de CO_2, o material adsorvente deve ter baixa resistência para o transporte do gás através da estrutura e cinética de adsorção rápida, o que torna as nanofibras potenciais para esta aplicação.[5]

A eletrofiação é um sistema versátil para a produção das nanofibras de forma contínua a partir de diferentes materiais, podendo criar diferentes *designs* e otimizar as funções das nanoestruturas. As características físicas e químicas desejadas das nanofibras eletrofiadas são obtidas pela escolha adequada do material precursor e das condições do processo de desenvolvimento.[4,5] Ainda, a adição de compostos na solução polimérica, ativação da estrutura fibrosa por carbonização, entre outras modificações, têm sido estudadas a fim de aumentar a capacidade de adsorção dos nanomateriais.[6] O desenvolvimento desses nanomateriais é acompanhado por técnicas de caracterização para definir as condições ideais de produção e determinar seu potencial de adsorção. A caracterização é realizada principalmente por análises de morfologia, porosidade, área superficial, estrutura química, hidrofobicidade, resistência térmica e eficiência de adsorção (maiores detalhes no Capítulo 4).[7]

Outra proposta para remoção do CO_2 é a biofixação por microalgas. Esses microrganismos são capazes de utilizar o CO_2 atmosférico como fonte de carbono e, através da fotossíntese, convertem o gás em biomassa que, por sua vez, pode ser utilizada para diversas aplicações. As microalgas podem contribuir para o aumento da sustentabilidade ao produzir biocombustíveis,[8,9] além de outros produtos, como biopolímeros [10] e superalimentos.[11] Além disso, as microalgas têm maior capacidade de fixação de CO_2 quando comparadas às plantas terrestres, e podem ser cultivadas perto de usinas termoelétricas para utilizar o CO_2 produzido por essas usinas como fonte de carbono.[12] A estratégia de utilizar as nanofibras no cultivo microalgal é alternar entre a CCS e a captura e utilização do CO_2, convertendo o carbono em biomassa rica que pode ser utilizada, por exemplo, na produção de biocombustíveis. Após o Acordo de Paris em 2015,

as tecnologias de captura e utilização do CO_2 são consideradas melhores estratégias para redução das emissões de CO_2.[13]

Os estudos que abordam a utilização de nanofibras associadas ao cultivo microalgal são recentes.[14-17] Baseado nisso, o objetivo desse capítulo é abordar as condições de produção das nanofibras eletrofiadas para adsorção de CO_2 e sua aplicação no cultivo microalgal. Dados científicos de resultados já obtidos no tema são apresentados, bem como as necessidades e perspectivas futuras em relação a essa tecnologia emergente de captura do CO_2.

13.2 FIBRAS ELETROFIADAS PARA ADSORÇÃO DE CO_2

Diferentes técnicas já foram propostas visando a captação de CO_2 como a absorção química, destilação criogênica e separação por membrana.[18,19] Entretanto, a captura do CO_2 por adsorção apresenta vantagens frente aos outros processos, como o baixo consumo de energia, fácil regeneração do adsorvente, além de não produzir subprodutos poluentes ao meio ambiente.[3,19] As nanofibras apresentam características que as tornam ideais como adsorventes de CO_2, incluindo elevada área superficial com locais ativos na superfície, microporos e mesoporos bem definidos, excelente resistência química e estabilidade térmica.[20,21]

Fatores que envolvem os parâmetros do processo, características da solução polimérica e condições ambientais, podem afetar a técnica de eletrofiação (maiores detalhes no Capítulo 2). A correta manipulação desses fatores favorece a obtenção de nanofibras com morfologia e diâmetros desejados. Os parâmetros do processo incluem potencial elétrico, distância entre o coletor e o capilar e taxa de alimentação da solução. Concentração e viscosidade do polímero, condutividade da solução e tensão superficial são os parâmetros da solução. Os parâmetros ambientais compreendem a umidade relativa e a temperatura.[4,22]

Diversos polímeros vêm sendo utilizados para produção de nanofibras, entretanto, para adsorção de gases, as nanofibras de carbono recebem destaque. Isso porque essas nanofibras apresentam elevada área superfícial específica, estruturas porosas que favorecem o processo adsortivo, microporos e mesoporos bem definidos, elevada resistência química, estabilidade térmica e maior afinidade e atração com as moléculas de gases.[4,23,24] Fluoreto de polivinilideno (PVDF),[6] polivinilpirrolidona (PVP),[21] celulose,[25] poliestireno, polietilenoimida[26] são alguns polímeros utilizados para produção de nanofibras com foco na adsorção de CO_2 atmosférico, visando a redução deste composto poluente que é responsável pelo fenômeno de efeito estufa e consequente aquecimento global. A Tabela 13.1 apresenta alguns exemplos de nanofibras eletrofiadas aplicadas para adsorção de CO_2 atmosférico.

Tabela 13.1. Nanofibras eletrofiadas produzidas a partir de diferentes polímeros para aplicação na adsorção de CO_2 atmosférico.

Polímero	Ativação	Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)	Adsorção de CO_2 ($mmol\ g^{-1}$)	Ref.
Celulose	Ftalimida	335	5,2	[25]
PVDF e PVP	-	1084	5,1	[27]
Grafite	Hidróxido de potássio e carbonização	567	1,3	[28]
PAN	Ni, Co e aquecimento	40	1,5	[29]
Polipropileno	Radiação e aminação	2	2,9	[30]
PAN	Nanopartículas de Fe_2O_3	14	3,7	[14]

Os principais grupos com forte afinidade com o CO_2 são COO^-, CO, OH e NH_2.[25] Dentre os precursores poliméricos utilizados para produção de nanofibras de carbono, a poliacrilonitrila (PAN) vem sendo mais utilizada por apresentar alto rendimento de carbono (56%).[15,31] Além disso, a PAN possui em sua composição elevada quantidade de nitrogênio, o que aumenta sua afinidade com o CO_2 e favorece a adsorção do gás.[20] Chiang *et al.*[20] produziram nanofibras eletrofiadas de carbono ativado com o polímero PAN para captura de CO_2. Nanofibras sólidas, ocas e porosas foram preparadas utilizando o poli(metacrilato de metila) (PMMA) para gerar os poros ou núcleos. Os resultados mostraram que as nanofibras de carbono ativado com PAN ocas e porosas apresentaram maiores áreas superficiais específicas do que as sólidas e, consequentemente, maior é a capacidade de adsorção de CO_2 nas nanoestruturas ativadas com PMMA.

Heo *et al.*[6] sintetizaram nanofibras de PAN e PVDF para aplicação na adsorção de CO_2. Os autores realizaram processo de carbonização das nanofibras a 900 °C e posterior ativação a vapor e obtiveram desempenho de captação de CO_2 na ordem de 2,2 mmol g^{-1}, a 25 °C e 1 bar. Vaz *et al.*[14] desenvolveram nanofibras de PAN contendo 4% m m^{-1} de nanopartículas de óxido de ferro ($NPsFe_2O_3$). Ao determinar a isoterma de adsorção de CO_2 pelas nanofibras, os autores obtiveram capacidade de 26,1 mmol g^{-1} de adsorção máxima desse gás a 20 °C e 1 bar.

13.3 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CO_2 DE FIBRAS ELETROFIADAS

Existem diferentes métodos de avaliar a capacidade de adsorção e dessorção do CO_2 por materiais porosos. Zainab *et al.*[21] investigaram o desempenho de adsorção de CO_2 de nanofibras de PAN e PVP produzidas por eletrofiação e carbonizadas para ativação, utilizando TGA. Os testes de adsorção foram realizados em várias temperaturas (25, 45, 60 e 80 °C) utilizando gás CO_2 puro, enquanto o processo de dessorção foi realizado a 105 °C utilizando N_2. As nanofibras desenvolvidas apresentaram capacidade de adsorção de CO_2 superior a 3,11 mmol g^{-1} a 25 °C, sem perder eficiência por até 50 ciclos de adsorção/

dessorção, revelando estabilidade a longo prazo. O aumento de temperatura nos testes reduziu a capacidade de adsorção devido à interação mais fraca de moléculas de CO_2 e redução de locais de nitrogênio disponíveis, devido ao processo de fisissorção exotérmico.

Chiang *et al.*[20] utilizaram reator de leito para realizar as curvas de adsorção de CO_2 em nanofibras de PAN de acordo com o método ASTM D5160-95. A mistura de CO_2/N_2 com 15% v v^{-1} de CO_2 foi injetada no reator, baseada nas composições típicas de gases de combustão não-tratados de usinas de energia com queima de carvão mineral, a 25, 40 e 55 °C. A quantificação do CO_2 não adsorvido na saída do reator foi realizada por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. A regeneração do adsorvente foi realizada em atmosfera de N_2 a 150 °C e testes cíclicos de adsorção/dessorção foram realizados. Os autores observaram que a maior adsorção de CO_2 (2,95 mmol g^{-1}) ocorre a 25 °C. Após 10 testes cíclicos de adsorção/dessorção os adsorventes mantiveram a eficiência sem degradação significativa do material.

Vaz *et al.*[14] avaliaram a capacidade de adsorção/dessorção de nanofibras poliméricas mantendo-as em frascos com solução aquosa contendo 350 mg L^{-1} de CO_2 dissolvido, em agitador termostático por até 210 min. Em intervalos constantes, as nanofibras foram retiradas da solução aquosa onde era realizada titulação com NaOH e indicador ácido-básico fenolftaleína, para determinar a concentração de CO_2 não-adsorvida. A partir desses dados foram construídas curvas cinéticas de adsorção com modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, de Freundlich e Langmuir para ajustar os dados cinéticos. A dessorção do CO_2 e o reaproveitamento das nanofibras, foram avaliados por testes consecutivos em solução eluente a pH 5. Definiu-se a possibilidade de reutilização das nanofibras de PAN por até 3 ciclos sem perder a eficiência de adsorção.[14] As curvas de adsorção de CO_2 independentemente do método utilizado, mostram que as nanofibras de PAN são adsorventes promissores. As nanofibras apresentam elevada afinidade com o gás e alto desempenho em vários ciclos de operação, podendo ser reutilizadas, o que é ponto chave para aplicação industrial das nanoestruturas na captura de CO_2.[20]

13.4 TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM FIBRAS ELETROFIADAS

O fenômeno de adsorção é baseado na aderência de gases ou líquidos à superfície de um sólido (maiores detalhes nos Capítulos 9 e 10, respectivamente), sendo um processo utilizado para purificação de efluentes, recuperação de solutos ou separação de componentes de uma mistura, como por exemplo para captura de CO_2 de gases de combustão.[32] Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície do sólido, quanto maior a superfície maior a capacidade de adsorção. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato e a superfíce sólida na qual o adsorvato se acumula, é denominada de adsorvente ou adsorbente.[33] Durante a adsorção, dois processos principais estão envolvidos: adsorção física, ou

fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção. A fisissorção é o resultado de forças de atração fracas (van der Waals), enquanto a quimissorção envolve ligação forte entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, que pode envolver a transferência de elétrons.[34] Sendo assim, as estruturas químicas e físicas de um adsorvente determinam sua eficiência. As forças envolvidas na adsorção e a capacidade de dessorção são determinadas pelos grupos funcionais das estruturas químicas. As estruturas físicas, principalmente, a área superficial específica e o tamanho dos poros, determinam a acessibilidade do adsorvente para as moléculas de adsorvato.[35] Além disso, o adsorvente ideal para captura de CO_2 deve ter alta capacidade de adsorção de CO_2, alta seletividade, rápida cinética de adsorção e dessorção; estabilidade química, térmica e mecânica; e reciclabilidade.[36] Neste contexto, o uso de nanofibras que possuem elevada área superficial e porosidade e, consequentemente, alta capacidade de adsorção e dessorção de gases, bem como a presença de grupos funcionais que podem aumentar a seletividade ao gás CO_2, tem sido alvo de intensas pesquisas nessa área.[14,32]

13.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção determina a taxa de retenção ou liberação de um soluto em meio aquoso para a interface de um sólido.[34] Além disso, envolve o estudo do equilíbrio, que determina a capacidade máxima de adsorção de moléculas sobre a superfície de um sólido, e o estudo da cinética ou dinâmica do processo de adsorção. A capacidade de adsorção (q_x), seja no equilíbrio (q_e) ou em qualquer tempo t (q_t), é definida pela Equação 1, onde C_0, C_e e C_t são as concentrações inicial, no equilíbrio e ao longo do tempo do adsorbato (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

$$q_x = \frac{(C_0 - C_x)V}{m} \quad (1)$$

O princípio da cinética de adsorção envolve primeiramente a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa do material adsorvente por intermédio da camada de fluido que envolve a partícula. Esta etapa é a mais rápida durante o processo de adsorção. Em seguida, ocorre a difusão através da transferência de moléculas do fluido para o interior dos poros, sendo esta etapa mais lenta. A última etapa envolve a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo das superfícies dos poros.[33]

Os modelos mais utilizados para avaliar a cinética de adsorção são os de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO).[37] A equação diferencial para o modelo PPO é definida de acordo com a Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

sendo q_t e q_e as capacidades de adsorção no instante 't' e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}), e k_1 é a constante da taxa de adsorção cinética do modelo PPO (min^{-1}). Após

integrar a equação 2, a cinética de PPO pode ser representada pela Equação 3:[37]

$$q_t = q_1\left(1 - exp(k_1 t)\right) \quad (3)$$

onde q_1 é o valor da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo PPO.

O modelo cinético PSO inclui na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa, e assume que a taxa de adsorção do soluto é proporcional aos locais disponíveis no adsorvente. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

onde k_2 é a taxa constante do modelo PSO (g $mg^{-1}min^{-1}$). Após integração em função do tempo, a cinética de PSO pode ser representada pela Equação 5:[34]

$$q_t = \frac{t}{\left({}^{1}/_{k_2 q_2^2}\right) + \left({}^{t}/_{q_2}\right)} \quad (5)$$

13.4.2 Isotermas de equilíbrio

Isotermas de adsorção são curvas e/ou equações matemáticas utilizadas para descrever o comportamento da adsorção de solutos por sólidos, a temperatura constante. Essas isotermas fornecem a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, mostrando a quantidade de soluto adsorvida pela superfície adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto. A forma dessas isotermas está relacionada à porosidade do adsorvente sólido.[37] Conforme proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET),[38] as isotermas podem ser classificadas em cinco classes que representam o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (Fig. 13.1).

A isoterma do tipo I apresenta um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada monomolecular em adsorventes não porosos ou microporosos. As isotermas do tipo II e III descrevem a adsorção em multicamadas geralmente em adsorventes com grande variedade de tamanho de poros (macroporos). As do tipo IV são relativas à adsorção em multicamadas via condensação em mesoporos. As curvas do tipo V descrevem comportamento similar ao tipo IV, considerando interações fortes e/ou fracas entre o adsorvente e o adsorbato.[39]

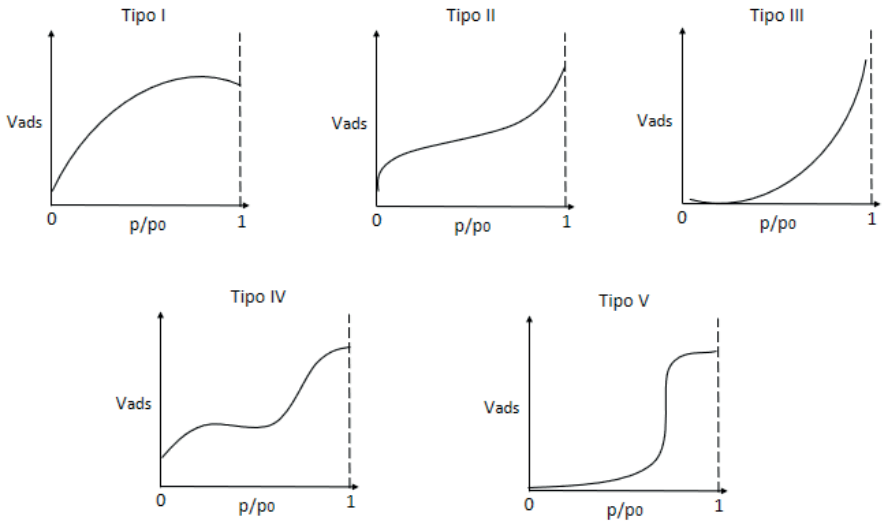


Figura 13.1. Tipos de isotermas de adsorção (Vads: volume adsorvido em $cm^3\ g^{-1}$; p/po: pressão relativa).

Os modelos mais utilizados para descrever as isotermas de adsorção são os modelos de Langmuir e de Freundlich, devido ao potencial para predizer a capacidade máxima de adsorção e descrever a dinâmica dos dados experimentais.[39] A isoterma de Freundlich é utilizada para descrever processos de adsorção em multicamadas com distribuição energética heterogênea de sítios ativos, acompanhado de interações entre moléculas adsorvidas.[39] A heterogeneidade é caracterizada pelo fator 1/n, e a forma linear da isoterma de adsorção de Freundlich é representada pela Equação 6, onde q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio da solução de adsorvato (mg L^{-1}), k_F é a constante de Freundlich ((mg g^{-1})(L $mg^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{6}$$

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em locais específicos, homogêneos e energeticamente idênticos, e baseia-se na hipótese física de que a capacidade máxima de adsorção consiste da adsorção em monocamada, na qual não há interação entre as moléculas adsorvidas.[37] A forma linearizada da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 7, onde q_m é a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg g^{-1}), k_L a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Outra característica importante da isoterma de adsorção de Langmuir é o fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L), representado pela Equação 8, utilizado para descrever a natureza favorável do processo de adsorção. Valores de R_L>1 indicam que o processo é desfavorável, R_L =1 indicam uma isoterma linear, 0<R_L<1 indicam que o processo é favorável e R_L=0 indica que o processo é irreversível.[37,39]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

13.4.3 Análise termodinâmica

A termodinâmica de adsorção é determinada em diferentes temperaturas e concentrações através dos coeficientes de equilíbrio termodinâmico. Assim, as características de adsorção do material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos pelos valores de mudança da energia livre de Gibbs (ΔG^0, kJ mol^{-1}), mudança de entalpia de adsorção (ΔH^0, kJ mol^{-1}) e mudança da entropia de adsorção (ΔS^0, kJ mol^{-1} K^{-1}). Estes parâmetros determinam se o processo é espontâneo e endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.[37] A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) pode ser calculada através da Equação 9.

$$\Delta G^0 = -RT ln(\rho K_e) \quad (9)$$

sendo K_e a constante de equilíbrio termodinâmico (L g^{-1}), que pode ser obtida graficando C_e/q_e versus C_e e extrapolando C_e para zero (com base nos parâmetros do modelo isotérmico de melhor ajuste); p é a densidade da solução (g L^{-1}); T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ideais (8,31x10^{-3} kJ mol^{-1} K^{-1}).

A energia livre de Gibbs corresponde à diferença entre a entalpia e a entropia de adsorção, a temperatura constante, conforme a Equação 10:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \quad (10)$$

Assim, os parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff, ajustando os dados das equações 9 e 10 à Equação 11 e obtendo-se um coeficiente angular ΔH^0/RT e uma intercepção ΔS^0/R:[39]

$$ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

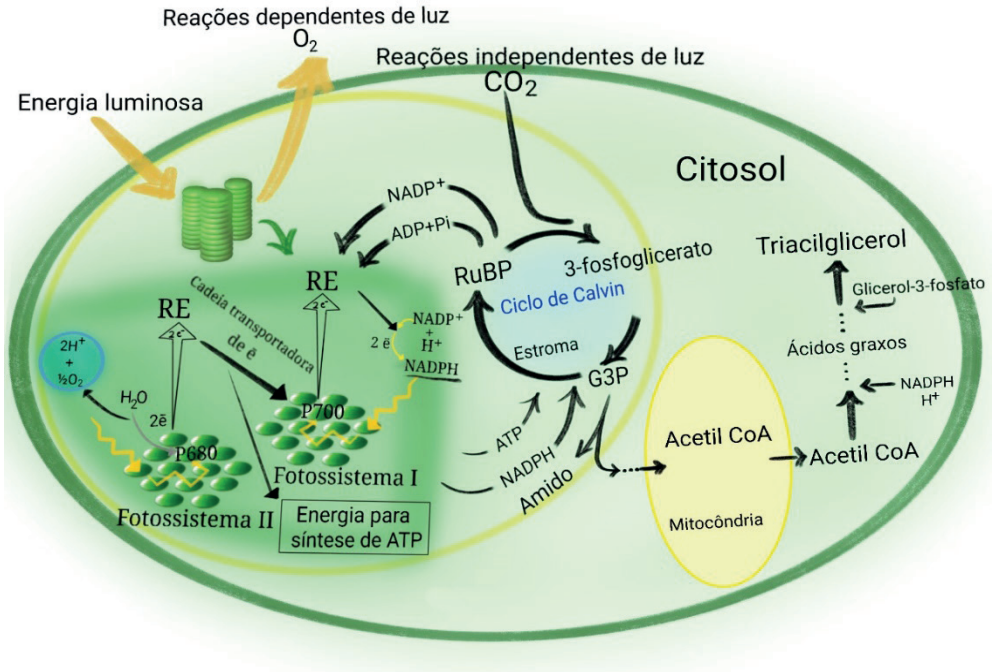
O processo de adsorção é espontâneo e favorável quando o valor de ΔG^0 é negativo. Valores positivos de ΔH^0 e ΔS^0 confirmam a natureza endotérmica dos processos de adsorção e, o aumento da aleatoriedade e/ou rearranjos na interface sólido e líquido, respectivamente.[37]

13.5 MICROALGAS E BIOFIXAÇÃO DE CO_2

Microalgas são microrganismos fotossintéticos, com extensa diversidade de espécies, que são capazes de crescer em diferentes locais na natureza, sendo encontradas em fontes de água doce ou salgada.[40] As microalgas, em condições adequadas, apresentam altas taxas de crescimento, necessitando de luz e CO_2 para realizar o processo de fotossíntese, além de alguns macronutrientes e micronutrientes.[41] Na fotossíntese, além de utilizarem grandes quantidades de CO_2, chegam a produzir aproximadamente 50% do oxigênio atmosférico.[42] A biomassa resultante do cultivo microalgal apresenta ampla aplicação por ser composta por lipídios, carboidratos e proteínas.[15]

As microalgas podem ser cultivadas de acordo com a necessidade de obtenção de compostos específicos, com potenciais aplicações para produção de pigmentos,[43] cosméticos,[44] biocombustíveis,[9] ácidos graxos,[45] alimentos[11] e ração animal.[46] O cultivo microalgal também vem sendo utilizado como solução ambiental em processos de biorremediação.[47] No entanto, um dos papéis mais importantes exercido pelas microalgas é a captura e utilização de CO_2 atmosférico.[17] Esses microrganismos são significativamente eficientes na fixação de CO_2 pois utilizam aproximadamente 1,7 kg de CO_2 para produzir 1 kg de biomassa seca microalgal.[48]

Através do processo de fotossíntese, as microalgas utilizam CO_2, água e energia luminosa para conversão em O_2 e biomassa. A fotossíntese possui reações que necessitam de luz, realizadas na fase clara, e outras que independem de luz, que ocorrem na fase escura (Fig. 13.2). No processo fotossintético, as microalgas quando utilizam a energia da luz, transportam elétrons da água para o $NADP^+$ (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) e promovem a redução deste a NADPH, no fotossistema I (complexo proteico onde ocorrem reações da fotossíntese). Concomitantemente, o O_2 é gerado no fotossistema II, através da oxidação da água. A síntese de ATP (adenosina trifosfato) é vinculada ao transporte de elétrons nessa cadeia. O ATP e o NADPH obtidos nas reações da fase clara, fornecem energia para que na fase escura ocorra a conversão enzimática do CO_2 atmosférico em carboidratos.[49,50]



*RE: Receptor de elétrons

RuBP: Rubisco

G3P: gliceraldeído-3-fosfato

Figura 13.2. Fotossíntese e ciclo de Calvin que ocorrem na célula microalgal.

No ciclo de Calvin é onde ocorre a fixação do CO_2. A via completa da reação é cíclica, e nesta, seis moléculas de CO_2 se convertem em uma molécula de glicose ($C_6H_{12}O_6$). Essa reação requer que seis moléculas de um intermediário com 5 carbonos (ribulose-1,5-bifosfato) sejam carboxiladas para gerar seis moléculas de um intermediário instável com seis carbonos, que se rompe para originar doze moléculas de 3-fosfatoglicerato. Dentre as doze moléculas, duas reagem entre si para produzir $C_6H_{12}O_6$. Com isso, as dez moléculas restantes são direcionadas para regenerar as seis moléculas de ribulose-1,5-bisfosfato.

A condensação da ribulose-1,5-bifosfato com CO_2 gera um intermediário com seis carbonos (2-carboxi-3-cetorribitol1,5-bifosfato), sendo este hidrolisado rapidamente e origina duas moléculas de 3-fosfoglicerato (a reação é catalisada pela enzima ribulose-1,5-bifosfato - rubisco). O processo de fixação ocorre com a incorporação do CO_2 à molécula de 3-fosfoglicerato. As demais reações que ocorrem promovem a redução do 3-fosfatoglicerato para gerar gliceraldeído-3-fosfato. O gliceraldeído-3-fosfato pode levar à formação de $C_6H_{12}O_6$ com seis carbonos ou a regeneração da enzima rubisco.[51] No cultivo de microalgas, o CO_2 não absorvido pelo microrganismo reage com água e forma ácido carbônico (H_2CO_3). Então, o H_2CO_3 é dissociado em bicarbonato (HCO_3^-) e íons H^+, onde é

possível ocorrer a dissociação do bicarbonato em íons carbonato (CO_3^{2-}) ou CO_2, fato que depende do pH do meio de cultivo.[52]

Tendo em vista as perdas do CO_2 nos cultivos microalgais, tem-se estudado maneiras de retê-lo por mais tempo no meio líquido para que a microalga consiga absorvê-lo e realizar suas funções metabólicas. Alguns estudos propõem métodos químicos de fixação de CO_2,[53] porém, recentemente, alguns métodos físicos têm sido propostos.[54] Vaz *et al*.[15] avaliaram métodos físicos para o aumento de fixação de CO_2 no cultivo da microalga *Chlorella fusca* LEB 111, adicionando nanofibras eletrofiadas de PAN, onde obtiveram taxa de biofixação 45% maior (89,2 mg L^{-1} d^{-1}) e acúmulo de aproximadamente 300% em carbono no meio (46,6 mg L^{-1}). As microalgas do gênero *Chlorella* são potenciais biofixadoras de CO_2 devido ao elevado desempenho em termos de eficiência da utilização do gás como fonte de carbono e altas taxas de crescimento.[55] Em especial, a espécie *Chlorella fusca* LEB 111 foi isolada de lagoas alcalinas de estabilização de usina termelétrica, o que justifica sua adaptação a elevadas concentrações de CO_2, quando relacionada à outras espécies do mesmo gênero.[56,57]

13.5.1 Condições para o cultivo microalgal

O metabolismo das microalgas é influenciado pelas condições de crescimento, sendo importante otimizar os parâmetros dos cultivos dependendo da espécie. Contudo, para se obter o acúmulo de biomoléculas desejadas, a microalga deve ser exposta a condições de estresse, promovidas por alterações na luminosidade, pH, temperatura, limitação ou privação de nutrientes e injeção de CO_2.[58,59] Esses fatores podem ser afetados significativamente pela configuração do fotobiorreator (FBR) utilizado, podendo alterar a produtividade de biomassa e crescimento celular.[60,61] A configuração do FBR precisa ser considerada, principalmente em cultivos que visam a utilização do CO_2 como fonte de carbono, pois afeta a transferência do gás para o meio líquido e, consequentemente, a eficiência de fixação de CO_2 pelas microalgas.[62]

Os FBR tubulares possibilitam maior distribuição da luz, e assim, maior eficiência no processo de fotossíntese quando comparados, por exemplo, aos FBR abertos do tipo *raceway* (Fig. 13.3).[63] FBRs tubulares devem ser construídos com materiais transparentes como vidro, plástico ou acrílico, facilitando a distribuição da luz por toda sua extensão. Esses FBRs podem alcançar 20 cm de diâmetro, visando uma elevada razão superfície/volume, resultando em produtividade de biomassa e eficiência de fixação de CO_2, significativamente maiores que em outros modelos de reatores.[64] A injeção de ar através de aerador, que gere bolhas gasosas menores e boa mistura, beneficia a transferência do CO_2 para o interior do FBR e de O_2 para fora do meio líquido.[65] Com relação ao oxigênio dissolvido, é importante ressaltar que reatores em sistemas *outdoor* normalmente operam em supersaturação de O_2 durante o dia devido a elevada taxa de fotossíntese. Durante a noite, devido ao processo de respiração a concentração de O_2 diminui.[66]

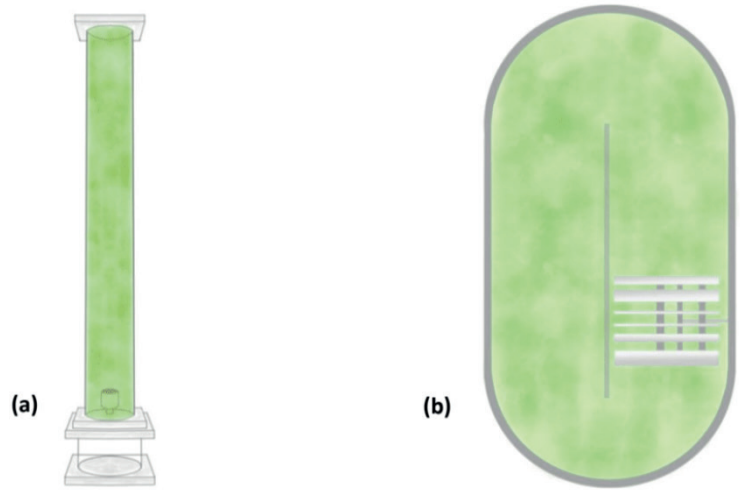


Figura 13.3. Ilustração dos modelos de fotobiorreatores: (a) tubular vertical e (b) *raceway*.

O meio de cultivo ideal para o crescimento de microalgas necessita de diversos macronutrientes e micronutrientes. Determinados macronutrientes são constituintes estruturais de membranas, biomoléculas e do meio intracelular, sendo essenciais às microalgas. Dentre estes estão o carbono, oxigênio, cálcio, enxofre, fósforo, hidrogênio, magnésio, potássio e nitrogênio. Além de serem constituintes estruturais, também regulam diversas atividades metabólicas e participam de processos que envolvem trocas de energia. Outro fator importante a se considerar são as diferentes enzimas que se encontram presentes em múltiplas vias metabólicas das microalgas. Estas necessitam de micronutrientes como o ferro, cobalto, molibdênio, zinco, manganês e cobre que participam da sua atividade e estrutura.[58,59]

O carbono é o principal nutriente necessário para o meio de cultivo, pois está diretamente relacionado a fotossíntese e à biossíntese de macromoléculas.[45] Com isso, uma concentração ideal deste nutriente promove maior produtividade de biomassa e crescimento microalgal. A fonte de carbono presente no meio de cultivo deve estar na concentração ideal para que não ocorra a limitação no crescimento das microalgas. Contudo, é necessário que a fonte de carbono seja eficientemente dissolvida no meio de cultivo, evitando perdas e sendo ao máximo absorvida pelo microrganismo.[67,68] Além disso, juntamente com o carbono (C), a concentração de nitrogênio (N) e a relação C/N no meio são fundamentais para a taxa de crescimento do microrganismo e geração de biocompostos desejáveis.

Cultivos heterotróficos e mixotróficos podem ser realizados com carbono proveniente de fontes como resíduos industriais, o que torna as microalgas alternativa de produção sustentável. Esses microrganismos são capazes de captar nutrientes inorgânicos e tratar águas residuais, ao promover a retirada de nitrogênio e fósforo, auxiliando também na

redução da eutrofização.[69] Em relação aos custos com nutrientes, 60% destes são representados pela fonte de carbono. Sendo assim, diversos estudos observaram o potencial nutricional dos resíduos industriais (ricos em C e N) quando adicionados aos meios de cultivo. Observou-se que sua utilização, além de reduzir problemas ambientais, também fornece os nutrientes que os cultivos microalgais exigem, diminuindo os custos de produção.[64]

A temperatura é um dos parâmetros essenciais aos cultivos microalgais para biofixação de CO_2, afetando a dissolução do carbono e mitigação de CO_2, a fisiologia celular, morfologia e concentração de biomoléculas de interesse.[68] O mecanismo de fixação de carbono e as atividades metabólicas são afetados por temperaturas de 16 °C ou abaixo, resultando em redução no crescimento das microalgas.[70] Contudo, temperaturas elevadas causam a redução na solubilidade de CO_2 e inibição no metabolismo do microrganismo. Acima de 35 °C, a temperatura pode ser letal para diversas espécies por diminuir a taxa de crescimento e aumentar a fotorrespiração.[55,68] Temperaturas maiores que 25 °C na fase clara aumentam a taxa de crescimento, favorecendo a fotossíntese. Por outro lado, no período da noite as temperaturas mais baixas são importantes pois há aumento na taxa de respiração que gera elevado gasto de energia celular.[68]

A luminosidade é outro fator com impacto significativo no cultivo de microalgas, afinal a energia indispensável à fotossíntese é proveniente da luz. A fonte de luz pode ser natural (luz solar) ou artificial.[71] Caso a luminosidade esteja abaixo da ideal, ocorrerá menor fixação de CO_2 e, consequentemente, baixa produção de biomassa microalgal. Contudo, o excesso de luz gera espécies reativas de oxigênio que resulta em estresse oxidativo, causando reações fisiológicas anormais que danificam proteínas importantes durante a fotossíntese, reduzindo a fixação de CO_2.[72,73]

O pH é o fator mais importante para a elevada eficiência de biofixação de CO_2 pelas microalgas. O pH altera a dissolução dos nutrientes presentes no meio de cultivo e o modo como serão absorvidos pelos microrganismos. O valor de pH tem impacto direto na disponibilidade de elementos químicos como o carbono, que pode estar presente na forma de diversas espécies inorgânicas, como CO_2, HCO_3^- e CO_3^{2-}.[74,75] O CO_2 livre é predominante em pH menor que 5,0, a faixa de 7,0 a 9,0 favorece que o HCO_3^- seja mais abundante e em pH maior que 9,5 o meio contém maior concentração de CO_3^{2-}.[52] Além disso, valor ideal de pH também é essencial para evitar a contaminação do meio de cultivo por outros microrganismos indesejáveis.[76] As microalgas do gênero *Chlorella*, por exemplo, possuem pH ideal entre 6,5 e 7,5, mas a cepa *Chlorella fusca* LEB 111 pode ser cultivada em pH mais básico, por ser isolada de lagoas alcalinas de estabilização de cinzas de usina termelétrica. Esse pH mais básico do meio evita a contaminação por bactérias ou microalgas eucarióticas que crescem em meios mais ácidos abaixo de 6.[56,57]

13.5.2 Adsorção de CO_2 em nanofibras poliméricas para o cultivo de microalgas

Nanomateriais produzidos por eletrofiação têm sido utilizados na biorrefinaria microalgal com função no acúmulo de compostos na biomassa,[77] processos de extração e conversão de biomoléculas,[78] suporte para o crescimento celular,[79] recuperação da biomassa,[80] entre outros. Nanofibras podem proporcionar maior tempo de residência do CO_2 no cultivo potencializando a transferência de carbono, minimizando as perdas para a atmosfera e aumentando a biofixação pelas microalgas. Em consequência, pode ocorrer o incremento na produtividade de biomassa e biomoléculas de interesse comercial como lipídios e proteínas.[16,17] Poucos são os estudos que relatam a aplicação das nanofibras como adsorventes de CO_2 no cultivo de microalgas. No entanto, os resultados descritos na literatura até o momento apresentam respostas positivas na aplicação desses nanomateriais na área de bioprocessos (Fig. 13.4).

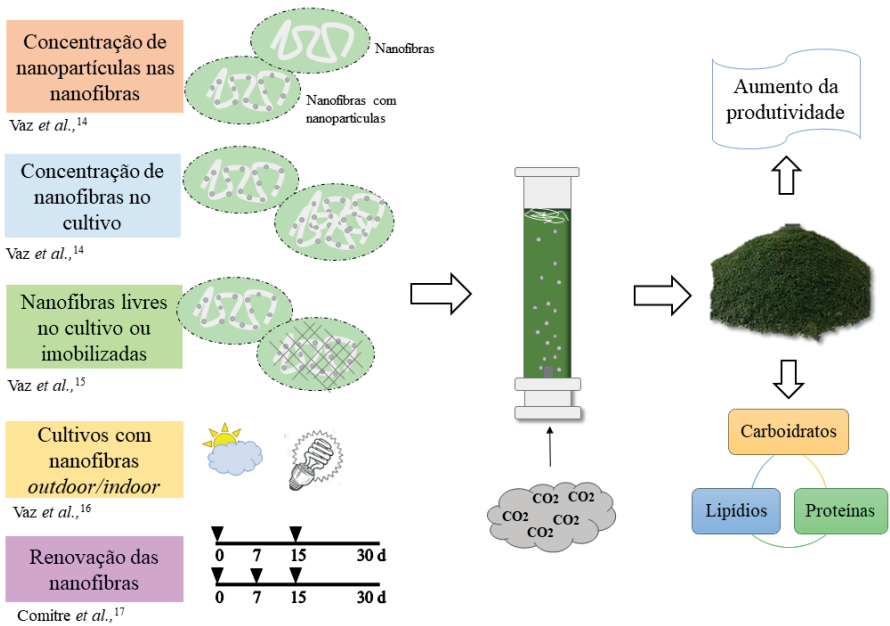


Figura 13.4. Estudos aplicando nanofibras eletrofiadas em cultivos de microalgas.

Vaz *et al.*[14] desenvolveram pela técnica de eletrofiação nanofibras de PAN contendo nanopartículas de Fe_2O_3 ($NPsFe_2O_3$) com potencial de aumentar a biofixação de CO_2 pela microalga *Chlorella fusca* LEB 111. Os autores avaliaram a concentração de PAN em DMF (5, 10 e 15% m v^{-1}) ideal para a produção das nanofibras, além da concentração de NPs de Fe_2O_3 adicionada na solução (0 a 10 % m v^{-1}). Utilizando a técnica de eletrofiação, os autores avaliaram o diâmetro do capilar (0,45 a 0,80 mm), distância do capilar ao coletor (entre 100 e 140 mm), potencial elétrico (entre 15 e 25 kV) e taxa de alimentação da solução

polimérica (entre 100 e 2000 μL h^{-1}). A temperatura ambiente foi mantida entre 20 e 23 °C e a umidade relativa do ar entre 50 e 58%. As condições ideais de produção das nanofibras foram: 10% m v^{-1} PAN/DMF, potencial elétrico de 25 kV, taxa de alimentação da solução de 500 μL h^{-1}, distância de 140 mm entre capilar e coletor e diâmetro do capilar de 0,70 mm, obtendo-se diâmetro médio das nanofibras de 689 nm. A adição de 2 e 4% m m^{-1} de NPs de Fe_2O_3 reduziu o diâmetro das nanofibras para 480 nm e 434 nm, respectivamente, sem formação de grânulos. A adição de 6% m m^{-1} de NPs de Fe_2O_3 ou mais, resultou no aumento do diâmetro devido à aglomeração das nanopartículas ao longo da estrutura das nanofibras. A adição de 4% m m^{-1} de NPs de Fe_2O_3 aumentou a área superficial das nanofibras de 4,9 para 13,8 m^2 g^{-1}, formando mais sítios de adsorção no nanomaterial, e incrementou 33% o número de poros comparado às nanofibras sem nanopartículas. As nanofibras com 4% m m^{-1} de NPs de Fe_2O_3 apresentaram capacidade de adsorção de CO_2 de 164,2 mg g^{-1} e, de acordo com o modelo de Langmuir, pode atingir uma capacidade máxima de adsorção de 1149,3 mg g^{-1}. Essas nanofibras podem ser reutilizadas por até três ciclos de adsorção/dessorção com mínima perda da eficiência, sendo que no quarto ciclo a redução é de 81,8%.[14] Sendo assim, nanofibras de PAN com 4% m m^{-1} de NPs de Fe_2O_3 (0,5 g L^{-1}) foram adicionadas em cultivos de *Chlorella fusca* LEB 111 realizados em fotobiorreatores (*erlenmeyers*) de 0,5 L com 15% v v^{-1} de CO_2 comercial injetado durante 1 min h^{-1}, na fase clara. A taxa de biofixação de CO_2, concentração e produtividade de biomassa aumentaram em relação aos cultivos sem nanofibras (58, 37 e 57%, respectivamente). A concentração de carbono dissolvido nos cultivos com nanofibras foi menor (7,2 mg L^{-1}) em relação ao cultivo sem nanofibras (21,7 mg L^{-1}) devido à adsorção do CO_2 nas nanoestruturas. A retenção do gás nas nanofibras minimiza as perdas para a atmosfera tornando-o disponível por mais tempo para a microalga que apresenta aumento no crescimento.[14]

Em outro trabalho, Vaz *et al.*[15] avaliaram a adição de mantas de nanofibras de PAN/NPs de Fe_2O_3 livres e imobilizadas em suporte de tela de aço inoxidável de malha 200. Os cultivos foram realizados com a microalga *Chlorella fusca* LEB 111 em fotobiorreatores (*erlenmeyers*) de 0,5 L com adição de 15% v v^{-1} de CO_2 injetado por 1 min h^{-1}, na fase clara, durante 5 dias. A concentração de 0,3 e 0,5 g L^{-1} de nanofibras não imobilizadas apresentaram melhores resultados de taxa de biofixação de CO_2 (175 e 216 mg L^{-1} d^{-1}, respectivamente) e concentração de biomassa (671 e 794 mg L^{-1}, respectivamente), em comparação com os cultivos com 0 e 0,1 g L^{-1} de nanofibras. Ainda, segundo os autores, os parâmetros cinéticos obtidos para os testes com 0,5 g L^{-1} de nanofibras livres foram melhores que os obtidos na mesma concentração para nanofibras imobilizadas. Isso porque a malha de aço dificulta o contato entre as nanofibras e a microalga, reduzindo o acesso ao CO_2 adsorvido. No cultivo com as nanofibras livres, a concentração de carbono inorgânico dissolvido foi maior (14,5 mg L^{-1}) do que o valor observado no cultivo com as nanofibras imobilizadas (7,4 mg L^{-1}), mostrando que o contato direto entre o microrganismo e as nanoestruturas facilita a dessorção do CO_2 e sua subsequente utilização. Neste

estudo, os autores também realizaram cultivos com mantas não imobilizadas nas mesmas condições dos cultivos anteriores, durante 15 dias. Nos cultivos com 0,1 e 0,3 g L^{-1} de nanofibras, a microalga apresentou maior concentração de biomassa (883 e 943 mg L^{-1}, respectivamente) e taxa de biofixação de CO_2 (89 e 92 mg L^{-1} d^{-1}, respectivamente). Como os resultados não apresentaram diferença estatística significativa, os autores optaram por utilizar a concentração de 0,1 g L^{-1} de nanofibras nos cultivos microalgais, considerada economicamente mais viável.[15]

Em escala industrial, para redução de custos ou para facilitar a instalação, os cultivos microalgais são realizados geralmente em ambiente externo (*outdoor*). Esse tipo de instalação não tem custos com iluminação e controle de temperatura pois utiliza as condições ambientais. No entanto, a variação dessas condições pode afetar os cultivos microalgais e a utilização do CO_2 pelo microrganismo.[74] Assim, Vaz *et al.*[16] compararam a utilização de nanofibras com NPs de Fe_2O_3 para adsorção de CO_2 em cultivos *indoor* (condições controladas) e *outdoor* (com luz e temperaturas não controladas) em fotobiorreatores tubulares de 1,8 L. As nanofibras foram adicionadas nas concentrações de 0,1, 0,3 e 0,5 g L^{-1} com injeção de 15% v v^{-1} de CO_2 durante 1 min h^{-1} na fase clara, por 15 dias. Tanto nos cultivos *indoor* quanto *outdoor* a concentração de 0,1 g L^{-1} de nanofibras apresentou melhores resultados de crescimento e biofixação de CO_2, de modo que a concentração de material adsorvente utilizada pode ser reduzida. Os cultivos *outdoor* apresentaram maior produção de biomassa devido à maior irradiância e, consequente, maior taxa de fotossíntese. De acordo com os autores, o decréscimo do pH e aumento do carbono inorgânico dissolvido após o 8° dia nos cultivos *outdoor* indicam exaustão da capacidade de adsorção das nanofibras que começam a dessorver mais gás que a demanda do cultivo.

Baseado na limitação da capacidade de adsorção do CO_2 pelas nanofibras de PAN/NPs de Fe_2O_3, Comitre *et al.*[17] avaliaram a renovação das nanoestruturas no cultivo de *Chlorella fusca* LEB 111. As nanofibras (0,1 g L^{-1}) foram adicionadas no primeiro dia de cultivo e mantidas até o final, renovadas uma única vez no 7° ou 15° dias de cultivo, ou renovadas duas vezes, no 7° e 15° dias de cultivo. A renovação foi realizada removendo-se as nanofibras adicionadas no início dos cultivos com auxílio de pinça e substituindo-as por novas nanofibras com a mesma concentração inicial. A taxa de biofixação de CO_2 aumentou quase 60% nos cultivos com renovação no 7° dia e mais de 90% nos cultivos com dupla renovação, em relação aos cultivos sem nanofibras. Os autores observaram que a renovação de nanofibras também possibilita maior concentração de biomassa final em relação ao cultivo sem nanofibras, chegando a aumentar 86% com renovação dupla. A adição de nanofibras aumenta a disponibilidade de CO_2 devido à adsorção do gás pelas nanofibras e dessorção gradual, aumentando o tempo que o carbono está disponível para a microalga. Além disso, a dupla renovação das nanofibras promove o incremento na concentração de proteínas, carboidratos e lipídios da biomassa de *Chlorella fusca* LEB 111, que pode ser utilizada na produção de biocombustíveis como biogás, bioetanol e biodiesel.

A utilização de nanofibras poliméricas como adsorventes de CO_2 no cultivo microalgal é alternativa para aumentar a transferência de gás para o meio líquido, o tempo de contato entre a microalga e o CO_2 e o consumo de carbono pelos microrganismos. O gás adsorvido pode ser gradativamente dessorvido no meio, conforme a demanda das microalgas, através dos gradientes de pH, minimizando perdas para a atmosfera. Em adição, as nanofibras podem ser facilmente separadas do cultivo microalgal e podem ser reutilizadas.[16,17,54]

13.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

As nanofibras poliméricas eletrofiadas são materiais adsorventes potenciais para a captura e armazenamento de CO_2, devido às suas características estruturais como elevada área de superfície em relação ao volume, estrutura porosa ideal, propriedades mecânicas e térmicas aceitáveis, funcionalidade ajustável e potencial para aumento de escala do processo de produção. Além disso, esse nanomateriais apresentam alta difusão e interação com o gás CO_2 em função do polímero e mudança dos grupos funcionais nas nanofibras pela adição de nanopartículas. Dessa forma, o desenvolvimento e aplicação dessa nova tecnologia de nanofibras poliméricas com nanopartículas como adsorventes de CO_2 no cultivo de microalgas tem potencial promissor para maximizar a transferência do gás na interface gás-líquido. Assim, o aumento da quantidade de carbono inorgânico dissolvido e do tempo de contato entre o CO_2 e as microalgas promovido pelas nanofibras resulta em maior biofixação de CO_2 por estes microrganismos. Esses materiais adsorventes, além de aumentarem a fixação do gás, também promovem o aumento da produção de biomassa e/ou biocompostos de alto valor agregado (por exemplo, carboidratos e lipídios) que podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como para produção de biocombustíveis e/ou biopolímeros. Além disso, há a redução dos problemas associados ao aumento de gases na atmosfera, como o efeito estufa e o aquecimento global. No entanto, estudos sobre a utilização dessas nanoestruturas como materiais adsorventes de CO_2 no cultivo de microalgas são recentes, sendo necessárias mais pesquisas sobre a utilização e/ou interação dessas nanoestruturas com os microrganismos, com produtos obtidos da biomassa microalgal e/ou bioprocessos a longo prazo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Código Financeiro 001, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação (MCTIC), a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Projeto CAPES-PRint FURG pelo apoio a este estudo.

REFERÊNCIAS

1. http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/, accessed in September 2021.

2. Iugai, I. A.; Steksova, Y. P.; Vedyagin, A. A.; Mishakov, I. V.; Bauman, Y. I.; Belyy, V. A.; Daniloviche, D. P.; Krivoshapkinaad, E. F.; Krivoshapkin, P. V.; *Surf. Coat. Technol*. **2020**, 400, 126208.

3. Fouladi, N., Makarem, M. A., Sedghamiz, M. A., Rahimpour, H. R. In Advances in Carbon Capture; Rahimpour, M. R.; Farsi, M.; Makarem, M. A. eds.; Woodhead Publishing, 2020.

4. Awad, R.; Mamaghani, A. H.; Boluk, Y.; Hashisho, Z.; *Chem. Eng. J*. **2021**, *410*, 128412.

5. Wang, X.; Li, B. In *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications;* Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 249.

6. Heo, Y. J.; Zhang, Y.; Rhee, K. Y.; Park, S. J.; *Compos. B. Eng*. **2019**, 156, 95.

7. Širc, J.; Hobzova, R.; Kostina, N.; Munzarová, M.; Juklíčková, M.; Lhotka, M.; Kubinová, S.; Zajícová, A.; Michálek, J.; *J. Nanomater*. **2012**, 2012, 1.

8. Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Bioresour. Technol*. **2011**, *102*, 2.

9. Maia, J. L.; Cardoso, J. S.; Mastrantonio, D. J. S.; Bierhals, C. K.; Moreira, J. B.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Int. J. Biol. Macromol*. **2020**, 165, 2739.

10. Cassuriaga, A. P. A.; Moraes, L.; Morais, M. G.; Costa, J. A. V.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *158*, 875.

11. Lucas, B. F.; Costa, J. A. V.; Brunner, T. A.; *J. Food Prod. Mark*. **2021**, 27, 1.

12. Valdovinos-García, E. M.; Barajas-Fernández, J.; Olán-Acosta, M. D. L. Á.; Petriz-Prieto, M. A.; Guzmán-López, A.; Bravo-Sánchez, M. G.; *Energies*. **2020**, 13, 413.

13. Kanjilal, B., Nabavinia, M., Masoumi, A., Savelski, M., Noshadi, I. In Advances in Carbon Capture; Rahimpour, M. R.; Farsi, M.; Makarem, M. A. eds.; Woodhead Publishing, 2020.

14. Vaz, B.S.; Costa, J.A.V.; Morais, M.G.; *Bioresour. Technol*. **2019**, 273, 592.

15. Vaz, B. S.; Mastrantonio, D. J. S.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Bioresour. Technol*. **2019**, 287, 121406.

16. Vaz, B. S.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Int. J. Biol. Macromol*. **2020**, 151, 1332.

17. Comitre, A. A.; Vaz, B. S.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G.; *Bioresour. Technol.* **2021**, *321*, 124452.

18. Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W.; *Chem. Inform*. **2009**, *2*,796.

19. Petrovic, B.; Gorbounov, M.; Soltani, S. M.; *Micropor. Mesopor. Mat*. **2020**, 110751.

20. Chiang, Y. C.; Huang, C. C.; Chin, W. T.; *Appl. Sci.* **2021**, *11,* 7724.

21. Zainab, G.; Babar, A. A.; Ali, N.; Aboalhassan, A. A.; Wang, X.; Yu, J.; Ding, B.; (2020). *J. Colloid Interf. Sci*. **2020**, 561, 659.

22. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C.; *Biotechnol. Adv*. **2010**, *28*, 325.

23. Gracia-Espino, E., López-Urías, F., Terrones, H., Terrones, M. In: Novel Carbon Adsorbents. Elsevier Ltd, p. 3-34, 2012.

24. Hong, S. M.; Kim, S. H.; Jeong, B. G.; Jo, S. M.; Lee, K. B.; *RSC Advances*, **2014**, 4, 58956.

25. Sepahvand, S.; Jonoobi, M.; Ashori, A.; Gauvin, F.; Brouwers, H. J. H.; Oksman, K.; Yu, Q.; *Carbohydr. Polym.* **2020**, 230, 115571.

26. Dolanský, J.; Demel, J.; Mosinger, J.; *J. Mater. Sci.* **2019**, 54, 2740.

27. Ma, S.; Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, M.; Yang, H.; Xu, Z. L.; *Chem. Eng. Sci*. **2019**, 205, 181.

28. Meng, L. Y.; Park, S. J.; *J. Colloid Interf. Sci*. **2010**, 352, 498.

29. Iqbal, N.; Wang, X.; Babar, A. A.; Yu, J.; Ding, B.; *J. Colloid Interf. Sci*. **2016**, 476, 87-93.

30. Abbasi, A.; Nasef, M. M.; Kheawhom, S.; Faridi-Majidi, R.; Takeshi, M.; Abouzari-Lotf, E.; Choong, T.; *Radiat. Phys. Chem*. **2019**, *156*, 58.

31. Nataraj, S. K.; Yang, K. S.; Aminabhavi, T. M.; *Prog. Polym. Sci*. **2012**, 37, 487.

32. Gargiulo, N.; Pepe, F.; Caputo, D.; *J. Nanosci. Nanotechnol*. **2014**, 14, 1811.

33. Ruthven, D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Process, New York: John Wiley & Sons, 1984.

34. Kajjumba, G. W.; Emik, S.; Ongen, A.; Ozcan, H. K.; Aydın, S.; *Adv. Sorption Process. Appl*. 2019, 1.

35. Li, W.; Bingnan, M.; Yang, Y.; *Bioresour. Technol*. **2019**, 277, 157.

36. Wilcox, J.; Haghpanah, R.; Rupp, E. C.; He, J.; Lee, K. *Annu. Ver. Chem. Biomol. Eng*. **2014**, 5, 479.

37. Patel, S.; Hota, G.; *RSC Adv*. **2016,** 6, 15402.

38. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J.; *Am. Chem. Soc*. **1938**, *60*, 309.

39. Edet, U. A.; Ifelebuegu, A. O.; *Process*. **2020**, 8, 665.

40. Linares, L. C. F.; Montoya, J. M.; Oropeza, A. M.; Corona, J.A. B. *Revista Ra Ximhai*. **2012**, 8, 101.

41. Nigam, P. S.; Singh, A.; *Prog. Energy Combust. Sci*. **2011**, 37, 52.

42. Singh, A.; Nigam, P. S.; Murphy, J. D.; *Bioresour. Technol*. **2011**, 102, 26.

43. Duarte, J. H.; Souza, C. O.; Druzian, J. I.; Costa, J. A. V.; *Bioresour. Technol*. **2019**, 280, 511.

44. Morocho-Jácome, A. L.; Ruscinc, N.; Martinez, R. M.; de Carvalho, J. C. M.; Santos de Almeida, T.; Rosado, C.; Costa, J. G.; Velasco, M. V. R.; Baby, A. R.; *Appl. Microbiol. Biotechnol*. **2020**, 104, 9513.

45. Rosa, A. P. C.; Moraes, L.; Morais, E. G.; Costa, J. A. V.; *Braz. Arch. Biol. Technol*. **2020**, 63, e20180534.

46. Molino, A.; Iovine, A.; Casella, P.; Mehariya, S.; Chianese, S.; Cerbone, A.; Musmarra, D. *Int. J. Environ.*, **2018**, *15*, 2436.

47. Cardoso, L. G.; Duarte, J. H.; Costa, J. A. V.; Assis, D. J.; Lemos, P. V. F.; Druzian, J. I.; Souza, C. O.; Nunes, I. L.; Chinalia, F. A.; *Bioenergy. Res.*, **2021**, *14*, 254.

48. Ghayal, M. S.; Pandya, M. T.; *Energy Procedia*. **2013**, 32, 242.

49. Perrine, Z.; Negi, S.; Sayre, R. T.; *Algal Res*. **2012**, 1, 134.

50. Xu, X.; Gu, X.; Wang, Z.; Shatner, W.; Wang, Z.; *Renew. Sust. Energ. Rev*. **2019**, 110, 65.

51. Yang, B.; Liu, J.; Ma, X.; Guo, B.; Liu, B.; Wu, T.; Jiang, Y.; Chen, F.; *Biotechnol. Biofuels*. **2017**, 10, 229.

52. Teramura, K.; Hori, K.; Terao, Y.; Huang, Z.; Iguchi, S.; Wang, Z.; Asakura, H.; Hosokawa, S.; Tanaka, T.; *J. Phys. Chem. C.* **2017**, 121, 8711.

53. Rosa, G. M.; Morais, M. G.; Costa, J. A. V.; *Bioresour. Technol*. **2019**, 273, 627.

54. Morais, M. G.; Vargas, B. P.; Vaz, B. S.; Cardias, B. B.; Costa, J. A. V.; *Clean Technol. Environ. Policy.,* **2021**, 1, 1.

55. Zhao, B.; Su, Y.; *Renew. Sust. Energ. Rev*. **2014**, 31, 121.

56. Duarte, J. H.; Morais, E. G.; Radmann, E. M.; Costa, J. A. V.; *Bioresour. Technol*, **2017**, *234*, 472-475.

57. Radmann, E. M.; Camerini, F. V.; Santos, T. D.; Costa, J. A. V.; *Energy Conver. Manag*, **2011**, *52*, 3132-3136.

58. Daneshvar, E.; Santhosh, C.; Antikainen, E.; Bhatnagar, A.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6, 1848.

59. Morais, M. G.; Vaz, B. S.; Morais, E. G.; Costa, J. A. V.; *Biomed Res. Int*. **2015**, 2015, 1.

60. Cañedo, J. C. G.; Lizárraga, G. L. L. In *Algae - Organisms For Imminent Biotechnology*, Nooruddin T.; Dharumadurai D., eds.; IntechOpen, 2016.

61. Kumar, A.; Ergas, S.; Yuan, X.; Sahu, A.; Zhang, Q.; Dewulf, J.; Malcata, F. X.; Langenhove, H.; *Trends Biotechnol*. **2010,** 28, 371.

62. Li, S.; Luo, S.; Guo, R.; *Bioresour. Technol*. **2013**, 136, 267.

63. Bezerra, R. P.; Matsudo, M. C.; Sato, S.; Perego, P.; Converti, A.; Carvalho, J. C. M.; *Biomass Bioenergy*, **2012**, *37*, 309.

64. Eboka, A. C. E.; Inambao, F. L.; *Appl. Energy*. **2017**, 195, 1100-1111.

65. Morweiser, M.; Kruse, O.; Hankamer, B.; Posten, C.; *Appl. Microbiol. Biotechnol*. **2010**, 87, 1291.

66. Rossi, S.; Casagli, F.; Mantovani, M.; Mezzanotte, V.; Ficara, E.; *Bioresour. Technol*. **2020**, 305, 122995.

67. Lee, E.; Jalalizadeh, M.; Zhang, Q.; *Algal Res*. **2015**, 12, 497.

68. Okoro, V.; Azimov, U.; Munoz, J.; Hernandez, H. H.; Phan, A. N.; *Renew. Sust. Energ. Rev*. **2019**, 115, 109364.

69. Yang, J.; Xu, M.; Zhang, X.; Hu, Q.; Sommerfeld, M.; Chen, Y.; *Bioresour. Technol*. **2011**, 102, 159.

70. Ras, M.; Steyer, J. P.; Bernard, O.; *Rev. Environ. Sci. Biotechnol*. **2013**, 12, 153.

71. Wang, S. K.; Stiles, A. R.; Guo, C.; Liu, C. Z.; *Eng. Life Sci*. **2014**, 14, 550.

72. Morales, M.; Sánchez, L.; Revah, S.; *FEMS Microbiol. Lett*. **2018**, 365, 1.

73. Seo, S-H.; Há, J-S.; Yoo, C.; Srivastava, A.; Ahn, C-Y.; Cho, D-H.; La, H-J.; Han, M-S.; Oh, H-M. *Bioresour. Technol*. **2017**, 244, 621.

74. Moraes, L.; Rosa, G. M.; Cara, I. M.; Santos, L. O.; Morais, M. G.; Grima, E. M.; Costa J. A. V.; Fernández, F. A. *Bioprocess Biosyst. Eng*. **2020**, 43, 1823.

75. Kassim, M. A.; Meng, T. K.; *Sci. Total Environ*. **2017**, 584, 1121.

76. Luche, D. E. D.; Gonçalves, B. C. M.; Silva, M. B.; *Rev. Biociênc*. **2019,** 25, 31.

77. Pham, T. L.; *J. Chem*. **2019**, 2019, 1.

78. Bai, R.; Silaban, A. G.; Gutierrez-Wing, M. T.; Benton, M. G.; Negulescu, I. I.; Rusch, K. A.; *Chem. Eng. J*. **2013**, *225*, 100.

79. Großerhode, C.; Wehlage, D.; Grothe, T.; Grimmelsmann, N.; Fuchs, S. C.; Hartmann, J.; Mazur, P.; Reschke, V.; Siemens, H.; Rattenholl, A.; Homburg, S. V.; Ehrmann, A.; *AIMS Bioeng*. **2017**, 4, 376.

80. Nawi, N. I. M.; Halim, N. S. A.; Lee, L. C.; Wirzal, M. D. H.; Bilad, M. R.; Nordin, N. A. H.; Putra, Z. A.; *Polymers*. **2020**, 12, 252.

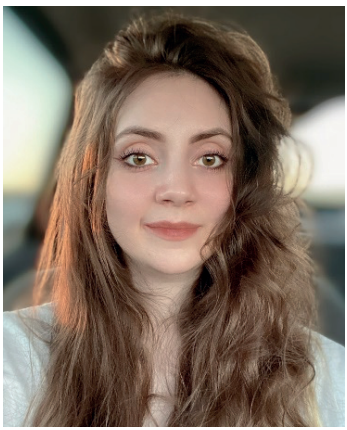
SOBRE OS AUTORES

MICHELE GREQUE DE MORAIS: Engenheira de Alimentos (2003) pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), mestre (2006) e doutora (2008) em Engenharia e Ciência de Alimentos pela FURG. Desenvolveu parte de sua Tese no Desenvolvimento de Nanofibras na Philipps-Universität Marburg, na Alemanha. Realizou Pós-Doutorado no Scripps Institution of Oceanography (SIO) na University of California - San Diego (UCSD). Atualmente é professora na FURG ministrando as disciplinas de Microbiologia e Nanobiotecnologia do curso de Engenharia Bioquímica. Está como Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos (2021-2022) e docente permanente, onde ministra as disciplinas de Microbiologia de Alimentos e Engenharia de Nanofibras. Publicou artigos em periódicos especializados, patenteou processos e produtos, capítulos de livro e trabalhos em anais de eventos nos temas nanobiotecnologia, microalgas e bioprodutos extraídos da biomassa. Atua na área de Ciência de Alimentos com ênfase em Engenharia de Alimentos/ Biotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/8432100863170177

BRUNA DA SILVA VAZ: Engenheira de Alimentos formada pela Universidade Federal do Pampa (2012), Mestre (2014) e Doutora (2019) em Engenharia e Ciência de Alimentos pelo Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Rio Grande (FURG). Foi Professora Substituta no curso de Engenharia Bioquímica da FURG, onde ministrou as disciplinas de Biomateriais, Introdução a Bioprocessos Industriais e Reatores Bioquímicos. Atualmente é Professora voluntária na Escola de Química e Alimentos, e Pesquisadora, junto ao Laboratório de Engenharia Bioquímica e Laboratório de Microbiologia e Bioquímica, na FURG. Tem experiências nas áreas de Engenharia, Ciência e Tecnologia de Alimentos com ênfase em Bioprocessos, trabalhando em temas como biopolímeros, biofixação de dióxido de carbono, cultivo de microalgas e nanotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/1578252684672926

BRUNA BARCELOS CARDIAS: Engenheira Bioquímica (Universidade Federal do Rio Grande-FURG). Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Doutora em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia (Universidade Federal do Paraná - UFPR). Período de doutorado sanduíche (CNPq) com o grupo de Biotecnologia de Microalgas Marinas na Universidad de Almería-Espanha (2020/2021). Experiência com cultivo de microalgas para biofixação de CO_2 e obtenção de bioprodutos a partir de diferentes tecnologias (uso de absorvente químicos, aplicação de campos magnéticos, desenvolvimento e adição de nanofibras poliméricas).
http://lattes.cnpq.br/8947042734845470

ALLANA ARCOS COMITRE: Engenheira Bioquímica (Universidade Federal do Rio Grande-FURG) contemplada com bolsa do Santander Universidades no projeto de mobilidade acadêmica, a qual cursou período sanduíche da graduação em Portugal durante 6 meses. Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Experiência em bioprocessos, ciência de alimentos, cultivo microalgal, e nanotecnologia aplicada a adsorção de CO_2 e biossíntese de nanopartículas
http://lattes.cnpq.br/6508445855779289



THAYS ARPINO RASIA: Engenheira Bioquímica (Universidade Federal do Rio Grande-FURG). Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Atualmente doutoranda no programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos (FURG). Experiência com cultivo de microalgas para biofixação de CO_2 e geração de macromoléculas a partir de campos magnéticos e diodos emissores de luz com diferentes comprimentos de onda.
http://lattes.cnpq.br/7764398382753165

JORGE ALBERTO VIEIRA COSTA: Engenheiro de Alimentos (1984) pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e Doutor em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas em 1996. Realizou Pós-Doutorado no Scripps Institution of Oceanography (SIO) na University of California - San Diego (UCSD). Atualmente é Professor Titular da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), orientador no programa de pós-graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Federal do Paraná, e bolsista produtividade em pesquisa 1-B. Foi coordenador do Programa de pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos e coordenador dos cursos de Engenharia de Alimentos, Engenharia Química e Engenharia Bioquímica. Publicou mais de 300 artigos em periódicos especializados, capítulos de livro, patenteou processos e produtos, e publicou mais de 800 trabalhos em anais de eventos nas áreas de Ciência e Tecnologia de Alimentos com ênfase no cultivo de microalgas.
http://lattes.cnpq.br/4902886245155081

CAPÍTULO 14

FIBRAS ELETROFIADAS APLICADAS EM EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES PARA ALIMENTOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131214

Estefani Tavares Jansen
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Capão do Leão – RS

Igor Henrique de Lima Costa
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Capão do Leão – RS

Alvaro Renato Guerra Dias
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Capão do Leão – RS

Elessandra da Rosa Zavareze
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Capão do Leão – RS

14.1 INTRODUÇÃO

A produção e a conservação de alimentos são temas recorrentes nas políticas públicas para a segurança alimentar e o desenvolvimento sustentável da humanidade. Nos últimos anos, visando melhorar a conservação e a redução de perdas dos alimentos, grande importância tem se dado ao papel da embalagem nesse processo. A embalagem, que já apresentava uma série de finalidades como conter, proteger, vender e informar, passou a desempenhar outras funções como monitorar e interagir com o produto e/ou consumidor. Nessa nova perspectiva, surgiram as embalagens ativas e as embalagens inteligentes. As embalagens ativas são aquelas que possuem agentes capazes de interagir com o alimento ou com o espaço livre no interior da embalagem, desencadeando um mecanismo para aumentar as funções de proteção da embalagem, como inibir o crescimento de microrganismos, retardar o amadurecimento de frutos, prevenir a oxidação de lipídios, entre outras funções.[1] Já as embalagens inteligentes são capazes de comunicar ao consumidor as reais condições de um produto ou do ambiente em que ele se encontra,[2] podendo ser aplicadas as mais diferentes técnicas de monitoramento e detecção, que normalmente são simples, mas com o avanço da pesquisa e de ciências como

eletrônica, computação e nanotecnologia, embalagens mais elaboradas com melhor espectro de detecção e maior sensibilidade já são uma realidade, apresentando o custo como fator limitante.[2]

As fibras eletrofiadas apresentam características interessantes para aplicação em embalagem ativas e inteligentes para alimentos, como alta eficiência de encapsulamento de compostos ativos, alta porosidade e área superficial e podem ser elaboradas a partir de vários polímeros, tanto sintéticos quanto naturais.[3] Os compostos que apresentam bioatividade normalmente são sensíveis a condições do meio como calor, umidade entre outros. Além disso, a sua liberação deve ser controlada, para que quantidades suficientes de bioativos sejam fornecidas ao longo do tempo no interior da embalagem, mantendo-se assim a qualidade e aumentando-se o período de conservação dos produtos alimentícios.

Nesse capítulo, abordaremos os polímeros mais utilizados para produção de fibras eletrofiadas para aplicações em embalagens ativas e inteligentes para alimentos, dando ênfase aos agentes bioativos e outros compostos utilizados, assim como, os mecanismos de atuação e os resultados obtidos pela aplicação dessa tecnologia em diferentes matrizes alimentares.

14.2 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES

Fibras eletrofiadas para aplicação em embalagens ativas e/ou inteligentes podem ser produzidas com polímeros sintéticos ou naturais. No processo de eletrofiação, os principais biopolímeros utilizados são polissacarídeos (alginato, amido, pululano, acetato de celulose, quitosana e xantana) e proteínas (zeína, proteína de soro de leite, proteína de soja e gelatina), que são macromoléculas de alto peso molecular).[3,4,5] Polímeros de alto peso molecular não são um pré-requisito para eletrofiação, considerando que moléculas de baixo peso molecular podem se reunir em estruturas supramoleculares de forma a aumentar substancialmente a viscoelasticidade da solução polimérica.[6] Exemplos dessas moléculas são as ciclodextrinas, que são oligossacarídeos cíclicos constituídos por seis, sete ou oito unidades de glicose unidas por meio de ligações α-(1-4), denominadas de α-, β-, e γ-ciclodextrina, respectivamente. As ciclodextrinas são comumente utilizadas em conjunto com outros polímeros na produção de fibras eletrofiadas para embalagens ativas visando à proteção/encapsulamento de compostos ativos, como os óleos essenciais.[7] As ciclodextrinas formam um complexo de inclusão, estabilizando os compostos bioativos e permitindo uma liberação gradual na embalagem.

A eletrofiação de polissacarídeos (maiores detalhes no Capítulo 5) é extremamente dependente de seu peso molecular, grupos funcionais, grau de modificação, entre outros fatores.[8] De modo geral, a concentração da solução polimérica é frequentemente aumentada a um nível onde os raios hidrodinâmicos moleculares começam a se sobrepor para induzir emaranhamentos suficientes de cadeias de polímero para estabilizar o jato de polímero.[9]

Souza *et al.*[4] realizaram uma extensa revisão sobre o uso de polissacarídeos para proteção de óleos essenciais e aplicações direta em alimentos ou como embalagens ativas. Os autores reportaram que um fator crucial é a escolha do polissacarídeo, uma vez que este deve ser compatível, química e estruturalmente, com as propriedades estruturais do carreador, sendo muitas vezes necessária uma modificação química, física ou enzimática no polímero. Outro fator que deve ser considerado na escolha do polímero é o tempo de liberação dos agentes bioativos, considerando que deve ser compatível com o tempo de armazenamento de um alimento perecível.

As proteínas possuem várias propriedades conformacionais, físico-químicas e biológicas únicas, que podem ser exploradas para a encapsulação de compostos bioativos utilizando a técnica de eletrofiação. No entanto, soluções poliméricas elaboradas com proteínas têm alta tensão superficial.[10] Além disso, os polipeptídeos são polieletrolíticos e têm emaranhados de cadeia limitados em soluções aquosas. Essas propriedades tendem a dificultar a formação do jato, formando fibras frisadas e gotículas ao invés de fibras contínuas.[11] A desnaturação das proteínas e a adição de um polímero auxiliar de fiação são estratégias comuns para viabilizar os processos eletrohidrodinâmico.[11] A eletrofiação das proteínas globulares, tais como, proteínas do soro de leite e proteínas de soja, é bastante desafiador, devido às estruturas globulares das proteínas e à alta condutividade elétrica das soluções poliméricas.[6] Outros desafios encontrados no desenvolvimento de fibras a base de proteínas são as características como baixa resistência mecânica e instabilidade em meio aquoso, no entanto, essas propriedades são dependentes da aplicação das fibras eletrofiadas. Se as fibras eletrofiadas forem utilizadas na forma de um sachê, contendo um composto volátil com ação antimicrobiana, estas fibras não necessitam de uma alta resistência mecânica. No entanto, se as fibras bioativas forem utilizadas como parte integrante da embalagem, por exemplo, como membranas entre fatias de queijos ou cobertura de um alimento, precisam ter uma maior resistência mecânica, a fim de evitar sua desintegração. Além da adição de polímeros à matriz das fibras a base de proteínas, a resistência mecânica e a estabilidade dessas fibras podem ser melhoradas por reticulação,[8] utilizando reagentes como glutaraldeído. No entanto, a maioria dos reticulantes são tóxicos, dificultando o uso para aplicações em embalagens de alimentos.

Polímeros com ação bioativa também têm sido investigados para aplicação como embalagens ativas, como é o caso da quitosana, que possui propriedade bactericida.[12] Outros polímeros, tais como as poliamidas (Nylon-6, Nylon-11), também têm sido utilizados na produção de fibras eletrofiadas para aplicação em embalagens ativas. Agarwal *et al.*[13] utilizaram a técnica de eletrofiação para depositar nanofibras de Nylon-6 e montmorilonita sobre filmes de polipropileno e aplicaram essas embalagens para proteção de batatas fritas e pães. Os autores reportaram que o uso desses filmes melhorou as propriedades de barreira ao oxigênio e à umidade. No armazenamento de batatas fritas, a redução da peroxidação lipídica foi mais acentuada do que a redução da absorção de umidade.

Também foi observada uma redução da deterioração microbiana do pão, que pode ser atribuída à redução da transferência de oxigênio.

14.3 FIBRAS ELETROFIADAS EM EMBALAGENS ATIVAS PARA ALIMENTOS

A embalagem ativa é um sistema alternativo ao modelo de embalagem convencional, uma vez que ela é constituída de agentes ativos que interagem, de forma desejável, com o produto embalado e o ambiente interno da embalagem. Essa interação permite uma maior proteção ao alimento, prolonga, ainda mais, sua vida útil, preserva suas características sensoriais (aparência, aroma e textura) e mantém sua integridade e qualidade.[14]

As embalagens ativas podem ser classificadas de duas formas, de acordo com sua ação ativa: i) como absorvedora, na qual remove substâncias que irão promover alterações indesejáveis no produto e ii) emissora, na qual incorpora substâncias que irão ser liberadas gradativamente e promover alterações desejáveis no produto.[14] A nanotecnologia é uma estratégia que vem sendo adotada como tecnologia emergente no campo de estudo de embalagens para alimentos.[15] Essa tecnologia vem sendo adotada na elaboração de fibras obtidas por eletrofiação. Esses materiais possuem uma relação superfície/massa ou superfície/volume superior, que permitem uma maior eficácia no encapsulamento de agentes ativos. Uma vez encapsulado, esses agentes podem ser liberados gradativamente, possibilitando uma ampla variedade de aplicações.[16] Os agentes ativos podem: apresentar natureza antioxidante, inibindo radicais livres e evitando a oxidação dos alimentos; propriedade antimicrobiana, para combater microrganismos indesejáveis, como bactérias, bolores e leveduras, que podem deteriorar e infectar os produtos alimentícios, ocasionando perdas econômicas e doenças nos consumidores; absorver etileno, para retardar o amadurecimento de frutos; produzir aromas, entre outras ações. Um esquema ilustrativo com as possibilidades de aplicações de fibras eletrofiadas em embalagens ativas está apresentada na Figura 14.1.

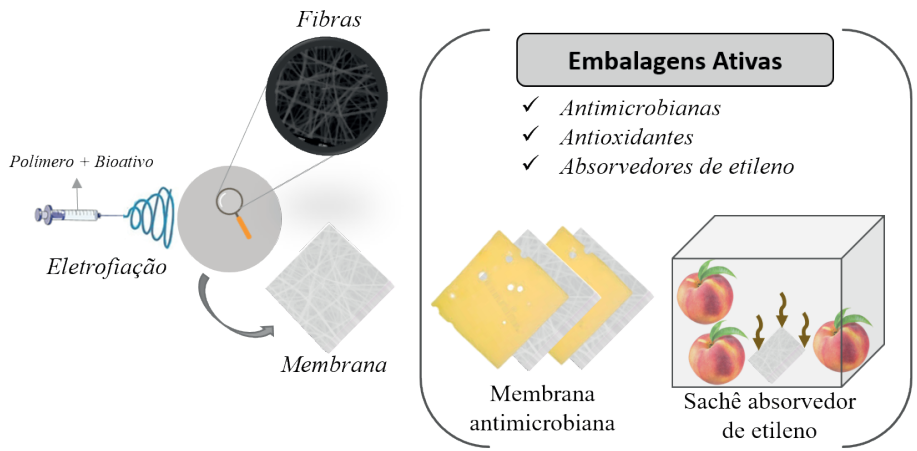


Figura 14.1. Representação gráfica da aplicação de fibras eletrofiadas em embalagens ativas.

Compostos bioativos como óleos essenciais e compostos isolados (por exemplo, curcumina, carvarol, eugenol, ácido gálico) têm sido encapsulados em nanofibras para o desenvolvimento de embalagens ativas de alimentos, com os objetivos de proteger suas ações bioativas (antimicrobiana, antifúngica e/ou antioxidante), aumentar a estabilidade térmica e permitir uma liberação gradual.[17–20] Para aplicação dos compostos que possuem alta volatilidade muitas vezes é necessária a obtenção de um complexo de inclusão do agente ativo com ciclodextrinas, antes do processo de eletrofiação, visando aumentar a proteção desses compostos e garantir uma liberação gradual na embalagem. A encapsulação de um complexo de inclusão de ciclodextrina e eugenol em nanofibras de poli(vinil álcool) (PVA) foi estudada por Kayaci *et al.*,[21] a fim de alcançar alta estabilidade térmica e liberação lenta do eugenol com potencial aplicação em embalagens ativas de alimentos. O eugenol é um composto com propriedades antimicrobianas que pode ser facilmente oxidado quando exposto ao oxigênio, luz ou calor e, por esse motivo, a encapsulação em fibras eletrofiadas permitem sua proteção contra a degradação e, consequentemente, a preservação de sua ação antimicrobiana.

A incorporação de dióxido de titânio em nanofibras eletrofiadas tem sido utilizada como agente ativo visando a absorção de etileno em embalagens de frutas na forma de sachê fixado na parede da embalagem.[22] Compostos aromáticos também têm sido encapsulados em fibras eletrofiadas, permitindo a liberação gradual do aroma no interior da embalagem.[23]

14.3.1 Ação antimicrobiana

Os estudos que reportam a encapsulação de agentes ativos com ação antimicrobiana via eletrofiação para aplicação como embalagem ativa em alimentos, no geral, realizam a aplicação *in vitro*, com microrganismos, ou *in situ*, com o alimento. Na Tabela 14.1 são apresentados alguns estudos sobre o encapsulamento via eletrofiação de agentes ativos antimicrobianos para aplicação como embalagem ativa de alimentos.

Tabela 14.1. Fibras eletrofiadas com atividade antimicrobiana para embalagens ativas em alimentos.

Agente encapsulante	Agente ativo	Aplicação *in vitro*	Aplicação *in situ*	Referência
Zeína	Antocianina	*E. coli*	-	[24]
Pululano e quitina	Antocianina e curcumina	*E. coli* e *S. aureus*	Filé de *Plectorhynchus cinctus*	[25]
Gelatina	Curcumina	*E. coli* e *S. aureus*	-	[26]
Amido	Carvacrol	*Penicillium sp.* e *A. flavus*	Pão / massa de pão	[18]
Poli(ácido lático) e poli(vinil álcool)/poli (etilenoglicol)	Óleo essencial de tomilho	*E. coli* e *S. aureus*	Morangos	[27]
Zeína e β-ciclodextrina	Óleo essencial de eucalipto	*S. aureus e L. monocytogenes*	-	[7]
Poli(óxido de etileno), zeína e proteína isolada de soja	Óleo essencial de gengibre	*L. monocytogenes*	Queijo tipo Minas	[28]

E. coli: Escherichia coli; *S. aureus: Staphylococcus aureus; A. flavus: Aspergillus flavus; L. monocytogenes: Listeria monocytogenes*.

As antocianinas têm sido muito utilizadas em embalagens ativas, uma vez que demonstram atividade antimicrobiana ao estimular danos celulares através de uma série de mecanismos e, como consequência, desencadeiam a destruição celular.[29] É importante mencionar que esses compostos possuem atividade frente à bactérias Gram positivas e Gram negativas e, quanto menor o peso molecular das antocianinas, mais fácil será sua penetração na célula bacteriana.[30] Esses pigmentos pertencem ao grupo dos compostos fenólicos e, em geral, possuem algum efeito significativo contra células microbianas, o qual é dependente da concentração. Quando em baixas concentrações, estes compostos afetam a atividade enzimática, em especial, as que promovem a produção de adenosina trifosfato (ATP). Seu efeito inibitório no crescimento microbiano e produção de toxinas é associado à sua capacidade de reagir com as proteínas de membrana e alterar suas funções. Esses compostos podem afetar a resposta fisiológica de microrganismos, causar distúrbios em enzimas responsáveis pelo crescimento de esporos e interferir em aminoácidos necessários ao crescimento celular.[31]

As antocianinas podem inibir a expressão de genes de virulência das bactérias, afetando sua estabilidade e adaptação ao ambiente e promover o rompimento da parede celular. Como consequência disso, ocorre a perda de íons, como sódio (Na^+) e potássio (K^+), inibição do crescimento e destruição da estrutura celular.[32,33] Em bolores, as antocianinas têm ação significativa contra o crescimento de hifas e germinação de conídios, ocasionando modificações estruturais, como perda de integridade e ruptura da parede celular, e tem sua função básica de reprodução inibida, contudo, essa ação depende da dose e tempo de exposição.[34]

Avila *et al.*[24] encapsularam cianidina-3-glicosídeo, uma antocianina glicosilada, extraída da casca de jabuticaba (*Plinia cauliflora*), em fibras ultrafinas de zeína via eletrofiação. Os autores avaliaram a atividade antibacteriana desses materiais frente a *E. coli* (bactéria Gram negativa) e constataram uma inibição de 22,21% do crescimento dessa bactéria na concentração de extrato da casca de jabuticaba de 50 mg mL^{-1}. Este resultado indica que o extrato de jabuticaba encapsulado em fibras eletrofiadas tem potencial ser aplicado em embalagens ativas com ação antimicrobiana.

A curcumina possui ação antimicrobiana frente a bactérias Gram positivas e Gram negativas. Tratamentos de isolados bacterianos com esse polifenol restringem o crescimento de bactérias ao ocasionar peroxidação lipídica e fragmentação de ácido desoxirribonucleico (DNA), características essas de indícios de estresse oxidativo. A geração de espécies reativas de oxigênio intracelular, em função da peroxidação lipídica, pode ocasionar danos aos componentes da célula, como ácidos nucléicos, proteínas e lipídeos e, consequentemente, induz à apoptose (morte celular programada). As bactérias Gram positivas não possuem a parede celular externa de lipopolissacarídeo das bactérias Gram negativas e, devido a isso, parecem demonstrar maior sensibilidade ao estresse oxidativo induzido pela curcumina. Outro fator limitante ao crescimento de bactérias é a diminuição da concentração do aminoácido L-triptofano, um nutriente essencial para esses microrganismos.[35] Em bolores, a curcumina possui efeito inibitório significativo. Sua ação na membrana celular ocasiona perda de íons intracelular essenciais para a homeostase da célula, como o K^+. A perda desse componente compromete as funções da membrana e pode ocasionar a morte da célula. O dano à membrana também promove a dissipação do potencial de membrana da célula e perturba sua integridade. Foi sugerido que a curcumina interage com a bicamada de fosfolipídios da célula, resultando na ruptura da organização da membrana e causando danos físicos e inibição de genes relacionados a membrana de bolores.[36] Nas leveduras, a curcumina penetra nas células, concentrando-se nas membranas do retículo endoplasmático e atuando na redução de ferro intracelular, ocasionando um atraso no crescimento desses microrganismos.[37]

A curcumina também tem sido muito utilizada como agente antimicrobiano em embalagens ativas, inclusive podem ser utilizadas combinadas, conforme o estudo de Duan *et al.*,[25] que encapsularam antocianinas e curcumina comerciais em pululano e quitina pela técnica de eletrofiação, obtendo nanofibras bioativas com potencial para aplicação como embalagem ativa e inteligente. A ação antibacteriana das nanofibras foi avaliada pelo método de disco difusão frente às bactérias *E. coli* e *S. aureus* (Gram positiva). As zonas de inibição obtidas com as fibras puras (ausentes de agente bioativo) foram de 16,17 e 14,5 mm de diâmetro para *E. coli* e *S. aureus*, respectivamente. Com a adição de curcumina, os diâmetros aumentaram para 22,83 e 23,67 mm, respectivamente. Quando compararam a ação antibacteriana das fibras puras com as fibras contento antocianinas, a atividade destas últimas foi maior, apresentando zona de inibição com diâmetros de

17,83 e 20,33 mm, respectivamente. Em outra etapa do estudo, as fibras contendo os dois agentes bioativos apresentaram diâmetros da zona de inibição de 22,83 e 22,67 mm, respectivamente. *In situ,* as nanofibras apresentaram mudança de coloração em função da mudança de pH resultante da decomposição de filé de pescado (*Plectorhynchus cinctus*) que ocorreu, em parte, pela atividade de microrganismos que elevou a quantidade de nitrogênio volátil e, consequentemente, aumentou o pH do ambiente (ver seção 14.4.1). Os resultados indicaram que a adição de curcumina melhorou a atividade antimicrobiana das fibras e, portanto, esses materiais podem ser utilizados para inibir o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis em embalagens de alimentos e estender a vida útil dos produtos.

Deng *et al.*[26] também estudaram o potencial de aplicação da curcumina como agente antimicrobiano em embalagens de alimentos, através de sua encapsulação em nanofibras eletrofiadas de gelatina. Os autores avaliaram a influência de surfactantes (Tween 80, dodecilsulfonato de sódio aniônico (SDS) e brometo de cetiltrimetil amônio catiônico (CTAB)) na ação antimicrobiana da curcumina encapsulada contra *E. coli* e *S. aureus*. Como resultado, obteve-se uma zona de inibição para *E. coli* com diâmetro de 11,99 mm apenas com as nanofibras contendo curcumina/CTAB. Frente à *S. aureus,* foram obtidas zonas de inibição de 11,30 mm, 14,96 mm e 20,73 mm para nanofibras contendo curcumina e Tween 80, SDS e CTAB, respectivamente. Portanto, esses materiais foram mais efetivos em inibir o crescimento de *S. aureus*, principalmente com o uso do CTAB.

A ação dos óleos essenciais é dependente de sua composição química, arranjo espacial e cepa microbiana ao qual é exposto. Vários estudos demonstraram que as bactérias Gram positivas são mais susceptíveis aos óleos essenciais comparadas as Gram negativas, pois esses microrganismos não possuem a membrana externa, rígida e mais complexa (rica em lipopolissacarídeo) das bactérias Gram negativas. As Gram positivas possuem uma parede espessa, composta por peptidoglicano, mas, não o suficiente para impedir que pequenas moléculas antimicrobianas tenham acesso à membrana celular. Outro fator que contribui para a maior susceptibilidade dessa classe de bactérias aos óleos essenciais é a presença de extremidades lipofílicas do ácido lipoteicoico na membrana celular.[38–40]

Além disso, a ação antibacteriana parece estar intrinsicamente relacionada com a hidrofobicidade do óleo essencial. Essa característica permite com que o óleo essencial interaja com a membrana celular lipofílica, induzindo à sua perda de integridade e aumento da permeabilidade, penetre as cadeias de ácidos graxos da bicamada lipídica da célula e ocasione lesões intracelulares. Com a quebra da membrana ocorre a interrupção de várias atividades da célula, incluindo a produção de ATP (acoplado à membrana), o transporte da membrana e outras funções regulatórias relacionadas ao metabolismo. Além disso, reduz o potencial de membrana, afeta a comunicação com outras bactérias (*quorum sensing*), causa distúrbios nas bombas de prótons e íons até interromper sua função e ocasiona

o esgotamento de ATP. Pode gerar ainda um efeito cascata que afeta várias organelas da célula.[40,41] Nos bolores, ocorre basicamente o mesmo. Em geral, os óleos essenciais penetram e rompem a parede celular fúngica e as membranas citoplasmáticas, lesionando as mitocôndrias ao desintegrar suas membranas, ocasionado por alterações no fluxo de elétrons dentro da cadeia transportadora de elétrons e, consequentemente, diminuindo o potencial de membrana, afetando a produção de ATP na célula, o funcionamento dos canais iônicos e bombas de prótons. As alterações na fluidez da membrana ocasionam perda de eletrólitos e inviabiliza as vias do citocromo C e metabolismo das proteínas. Por fim, o processo de permeabilização das membranas mitocondriais pode induzir a célula fúngica a apoptose ou necrose celular (morte celular em decorrência de uma lesão), e também pode ser observada a inibição de esporos.[40,42,43]

Os óleos essenciais encapsulados em fibras eletrofiadas possuem diversos efeitos antimicrobianos, tais como: ação contra *Clostridium perfringens* quando aplicado em embutidos de carne bovina;[44] como material de embalagem para champignon (*Agaricus bisporus*) fresco, prolongando a vida útil dos cogumelos e mantendo sua propriedade sensorial durante o armazenamento;[45] eficácia antimicrobiana em carne fresca contaminada com *Listeria monocytogenes;*[46] atividade antifúngica contra *Alternaria alternata*, isolada de maçãs infectadas;[1]Origanum vulgare L. e atividade antifúngica contra o patógeno *Botrytis* da romã, minimizando as perdas pós-colheita na fruta,[47] entre outras.

Min *et al*.[27] encapsularam óleo essencial de tomilho em nanofibras de poli(ácido lático) poroso eletrofiadas ou revestidas com misturas de poli(vinil álcool)/poli(etilenoglicol). Os autores avaliaram a taxa de inibição *in vitro* de *E. coli* e *S. aureus* ao produzir filmes contendo as nanofibras. Como resultado, foi obtido inibição superior a 99% de UFC/mL, indicando elevada atividade antibacteriana, mas, este resultado foi dependente do tempo de exposição às nanofibras. Ao aplicar o filme em bandejas contendo morangos, foi observado que os frutos recobertos com os filmes contendo nanofibras e óleo essencial preservaram bem o seu frescor, diferentemente do grupo controle (filme contendo nanofibras sem óleo essencial) que demonstraram deterioração fúngica após 3 dias de armazenamento. Por fim, esses materiais foram considerados eficazes contra bactérias e fungos deteriorantes.

Tavares *et al*.[28] aplicaram óleo essencial de gengibre (12% v/v) em fibras ultrafinas eletrofiadas de poli(oxido de etileno) (PEO), zeína e proteína isolada de soja. Os autores demonstraram o potencial de aplicação das nanofibras em embalagens ativas para armazenamento de queijo Minas frescal, uma vez que o óleo essencial de gengibre encapsulado nas fibras eletrofiadas reduziu significativamente a proliferação de *L. monocytogenes* durante o armazenamento refrigerado por 12 dias.

Compostos isolados de óleos essenciais também podem ser utilizados como compostos ativos para embalagem de alimentos, conforme estudado por Fosenca *et al*.,[18] que avaliaram a susceptibilidade *in vitro* de bolores (*Penicillium sp*. e *Aspergillus flavus*) às nanofibras eletrofiadas de amido contendo carvacrol (composto majoritário presente

em óleo essencial). Esses materiais foram incorporados à massa de pão e utilizados no desenvolvimento de sachês ativos com a finalidade de mitigar a deterioração do pão pela ação dos bolores. Em ensaios de difusão em ágar e micro-atmosfera, as nanofibras com diferentes concentrações de carvacrol (30% ou 40%, v/m) apresentaram zonas de inibição com baixo crescimento de bolores e foram eficazes em inibir ambos os fungos. Além disso, os autores avaliaram a Concentração Inibitória Mínima (MIC, sigla em inglês de *Minimum Inhibitory Concentration*) e a Concentração Fungicida Mínima (MFC, sigla em inglês de *Minimum Fungicidal Concentration*). Os MIC's para nanofibras com 30% de carvacrol foram de 0,098 e 9,8 $mg.mL^{-1}$ contra *Penicillium sp.* e *Aspergillus flavus*, respectivamente; e para nanofibras com 40% de carvacrol, o MIC foi de 19,6 $mg.mL^{-1}$ contra *Aspergillus flavus*. Para o MFC, apenas as nanofibras com 30% de carvacrol exerceram efeito fungicida significativo. Para as aplicações *in situ,* a massa de pão demonstrou baixa unidade formadora de colônias por grama de alimento (UFC/g) de 8,3, 13,0 e > 150,0 para os dias 0, 3 e 7 a 25 °C. As embalagens bioativas contendo sachê com 30% de carvacrol foram eficazes na prevenção da deterioração do pão. Portanto, essas nanofibras são uma excelente alternativa aos aditivos químicos utilizados na indústria de alimentos e uma alternativa para aplicação como embalagens ativas.

As fibras eletrofiadas representam um avanço na nanotecnologia aplicada a embalagem de alimentos. Esses materiais, como visto anteriormente, apresentam elevado potencial antimicrobiano, contribuindo para a preservação de produtos embalados e com alimentos seguros, evitando a veiculação de doenças de origem alimentar.

14.3.2 Ação antioxidante

Uma das principais causas de deterioração dos alimentos é a reação de oxidação, catalisada por fatores como calor, luz, enzimas, metais e microrganismos. Essa reação ocorre através da presença de radicais livres, que são moléculas que geralmente apresentam um átomo de oxigênio com elétron desemparelhado, sendo instáveis e altamente reativas. Assim, de modo a retornarem a um estado mais estável, essas moléculas capturam elétrons de moléculas vizinhas, formando outros radicais livres e propagando a reação em cadeia de oxidação.[48,49]

O processo de oxidação é responsável por alterações indesejadas em características sensoriais do alimento, como textura, cor, sabor e aroma. Adicionalmente, reduz o valor nutricional dos produtos, pois causa a perda de aminoácidos essenciais, vitaminas, ácidos graxos e outras moléculas bioativas.[48,50] A fim de limitar os efeitos prejudiciais da oxidação, a solução mais utilizada atualmente é a adição de agentes antioxidantes diretamente nos alimentos. Todavia, essa técnica apresenta consequências indesejáveis, como a redução da atividade antioxidante desses compostos devido a interação com o alimento e a rápida deterioração do mesmo após o consumo de todo o agente oxidante adicionado

durante o processamento.[51] À vista disso, diversos pesquisadores tem se dedicado ao desenvolvimento de embalagens ativas com agentes antioxidantes, pois esses sistemas são capazes de realizar, de forma controlada durante todo o armazenamento, a liberação ou absorção de substâncias ativas dos alimentos e do espaço interno da embalagem, inibindo ou retardando a ocorrência de oxidação e rancidez.[52,53]

Uma variedade de agentes antioxidantes já foi estudada para o desenvolvimento de embalagens ativas, como, por exemplo, os antioxidantes sintéticos BHT (*Butylated Hydroxytoluene*, em português, Butil Hidroxi Tolueno) e o BHA (*Butylated Hydroxytanisole*, em português, Butil Hidroxi Anisol). No entanto, devido aos possíveis prejuízos que essas substâncias podem causar à saúde humana, alternativas naturais estão sendo estudadas, como os óleos essenciais e os extratos aquosos e alcoólicos obtidos de diversas fontes biológicas.[49,53]

Embora, a capacidade antioxidante total desses extratos ou óleos essenciais seja dependente do método de extração utilizado e das características químicas de cada extrato obtido, eles são considerados eficazes para interagir com os alimentos e prevenir as reações de oxidação, evitando danos às moléculas do alimento, quando aplicados a embalagens de alimentos.[53] Os agentes antioxidantes utilizam dois mecanismos para interferir nas reações de oxidação, conforme a Figura 14.2.

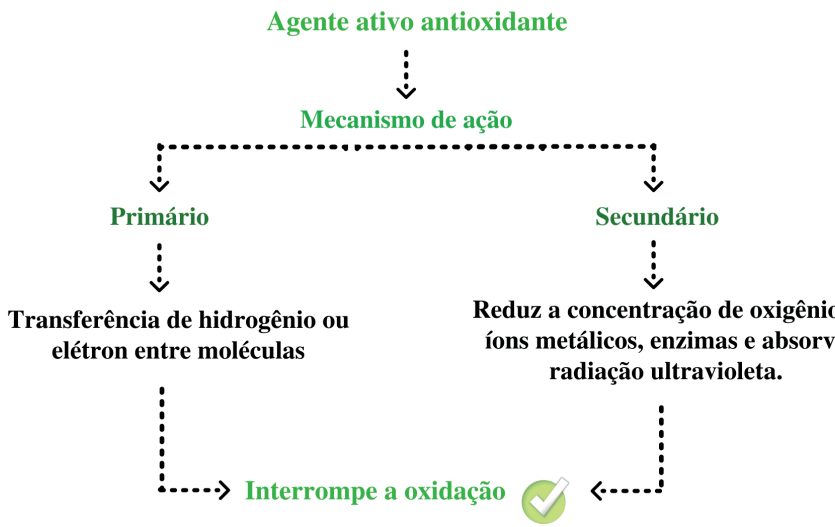


Figura 14.2. Mecanismos de interferência dos agentes ativos antioxidantes nas reações de oxidação.

No mecanismo denominado como primário, o antioxidante age transferindo um de seus hidrogênios para a molécula oxidante ou recebendo um elétron desemparelhado da mesma, que após essa reação se tornará um composto estável. Isso ocorre devido à possibilidade de ressonância na estrutura química das moléculas antioxidantes, que

conseguem se estabilizar mesmo após a reação com uma molécula instável e evitam a propagação da reação de oxidação e a formação de outros radicais livres.[50,54] No mecanismo secundário, os antioxidantes previnem ou retardam a oxidação por meio da eliminação de espécies promotoras de reação. Assim, agem reduzindo concentrações localizadas de oxigênio, de íons metálicos, de enzimas pró-oxidativas e de outras moléculas oxidantes. Os agentes antioxidantes podem também absorver a radiação ultravioleta, minimizando a foto-oxidação. Todas essas formas de interação dos dois mecanismos de ação dos antioxidantes impedem a formação ou a manutenção da reação em cadeia de oxidação e protegem o alimento.[50,54]

A avaliação da atividade antioxidante total desses agentes pode ser realizada por ensaios *in vitro*, que mensuram a capacidade dos mesmos de eliminarem radicais livres em análises padronizadas. São exemplos de métodos comumente empregados: eliminação do radical DPPH (1,1-difenil-2-picrihidrazil), capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC, sigla em inglês de *Trolox equivalent antioxidant potential*), capacidade de absorção do radical oxigênio (ORAC, sigla em inglês de *Oxygen radical absorbance capacity*), determinação do poder redutor do íon férrico (FRAP, sigla em inglês de *Ferric reducing antioxidant power*) e capacidade de eliminação do radical hidroxila (HRSCA, sigla em inglês de *Hydroxyl radical scavenging capacity assay*). Ensaios *in situ* também são empregados para a avaliação direta em amostras de alimentos, como a análise de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS, sigla em inglês de *Thiobarbituric acid reactive substance*).[54,55]

Em virtude da sensibilidade dos agentes antioxidantes a fatores ambientais e da necessidade de uma liberação controlada ao longo de toda a vida útil do gênero alimentício embalado, a técnica de eletrofiação se torna adequada para a produção de fibras eletrofiadas para embalagens ativas de alimentos com ação antioxidante.[56] A Tabela 14.2 apresenta alguns exemplos, abordando os compostos ativos encapsulados, a composição polimérica do material de parede e o método de avaliação utilizado (*in vitro* e/ou *in situ*) para mensurar a capacidade antioxidante das fibras eletrofiadas.

Tabela 14.2. Fibras eletrofiadas com ação antioxidante em embalagens ativas.

Agente antioxidante	Material empregado	Avaliação	Referência
Ácido gálico	Hidroxipropilmetilcelulose e poli(óxido de etileno)	*In vitro*: DPPH *In situ*: TBARS em embalagem para nozes	57
Ácido gálico	Zeína	*In vitro*: DPPH	58
Antocianinas e curcumina	Pululano e quitina	*In vitro*: DPPH	25
Carvacrol	Zeína e poli(ácido lático)	*In vitro*: DPPH	59
Extrato de *Aloe vera*	poli(óxido de etileno)	*In vitro*: DPPH, TEAC e FRAP	60
Óleo essencial de louro e de alecrim	Poli(vinil álcool)	*In situ*: TBARS em filé de peito de frango	55
Óleo essencial de zenian	Zeína, poli(ácido lático) e hidroxipropilmetilcelulose	*In vitro*: DPPH	61

As fibras produzidas por eletrofiação podem ser utilizadas, por exemplo, para a encapsulação de ácido gálico, um composto fenólico que possui sabor amargo e adstringente, encontrado em diversas fontes botânicas e que apresenta atividades antimicrobiana, anti-inflamatória e antioxidante.[57,58] Os polímeros hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e poli(óxido de etileno) (PEO) foram utilizados para a formação de fibras eletrofiadas visando à encapsulação de ácido gálico em concentrações iguais a 2, 5 e 10 % (p/p, em relação as fibras sólidas).[57] A maior concentração de ácido gálico na solução polimérica acarretou em uma queda na viscosidade (em razão de maior quantidade de solvente etanólico para garantir a concentração desejada de ácido gálico) e aumento da condutividade (devido a dissociação do ácido gálico em espécies iônicas). Em todas as concentrações encapsuladas, as fibras eletrofiadas de HPMC:PEO com ácido gálico apresentaram-se homogêneas, lisas, sem *beads* (desuniformidade na continuidade da fibra com formato arredondado) e com tamanho uniforme. No entanto, o diâmetro médio foi afetado pela presença do composto ativo. As fibras eletrofiadas com 10% (p/p) de ácido gálico tiveram o menor diâmetro (267 nm) e, em contraste, as fibras sem o composto ativo apresentaram o maior diâmetro (301 nm). As fibras com maior concentração de ácido gálico também demonstraram a melhor eficiência de encapsulação (69,0%) e a maior atividade antioxidante em relação ao radical DPPH (50,35% de inibição do radical), quando comparada ao ácido gálico livre. Os resultados da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, sigla em inglês de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) indicaram que o ácido gálico e os polímeros interagiram em nível molecular, evidenciando a eficiência de encapsulação e a estabilidade do composto bioativo carregado nas fibras eletrofiadas.[57] Em uma avaliação *in situ*, as fibras de HPMC:PEO com ácido gálico (10%, p/p) foram utilizadas como embalagem para nozes inteiras. As análises que avaliaram a oxidação das amostras durante o armazenamento (40 ºC por 21 dias) demonstraram diferença significativa entre as nozes embaladas com e sem a presença de fibras eletrofiadas ativas. Esse fato evidencia que as fibras de HPMC:PEO com ácido gálico podem ser utilizadas de forma eficaz como embalagem ativa antioxidante de alimentos com alto teor de lipídeos.[57]

O biopolímero zeína, uma proteína hidrofóbica derivada do milho, também foi utilizado para encapsular o ácido gálico pela técnica de eletrofiação em concentrações iguais a 5, 10 e 20% (p/p, teor de ácido gálico em relação às fibras sólidas).[58] A presença do composto ativo alterou as propriedades reológicas da solução polimérica, aumentando a viscosidade e reduzindo a condutividade da mesma. Também influenciou a morfologia das fibras formadas, pois os diâmetros médios aumentaram conforme o aumento da concentração de ácido gálico. Para as fibras eletrofiadas formadas apenas com polímero, o diâmetro médio foi igual a 290 nm e as fibras com 20% (p/p) de ácido gálico apresentaram diâmetro médio de 387 nm. A análise por FTIR do material apontou uma interação molecular entre a zeína e o ácido gálico, demonstrando que ambos são compatíveis e que o ácido gálico

se mantém estável nas fibras eletrofiadas. Os autores também reportaram que a eficiência de encapsulação do composto ativo nas fibras, para as três concentrações de ácido gálico, foi próxima a 100%, evidenciando que a eletrofiação é uma metodologia adequada para o encapsulamento deste agente ativo. As fibras eletrofiadas com 20% (p/p) de ácido gálico apresentaram a maior atividade antioxidante em relação ao radical DPPH com inibição de 88,6%. O ácido gálico livre na mesma concentração dessas fibras não apresentou diferença significativa em reação com o radical DPPH, sugerindo que a encapsulação em zeína por eletrofiação não afeta a atividade antioxidante do composto ativo, apesar de existirem interações entre o mesmo e o material de parede.[58]

Fibras eletrofiadas também podem ser produzidas a partir de blendas, como a mistura de pululano e quitina. A adição desse último polímero se faz necessária para melhorar as propriedades mecânicas insatisfatórias do pululano puro, visto que a quitina é um agente de reforço que apresenta elevada resistência mecânica. Portanto, a união dos dois polímeros permitiu produzir fibras eletrofiadas mais estáveis em relação às propriedades mecânicas.[25] Assim, uma solução polimérica contendo pululano e quitina foi utilizada para encapsular antocianinas e curcumina em concentrações individuais iguais a 3,8 e 0,2 % (p/v), respectivamente. As fibras após encapsulação dos agentes ativos não apresentaram diferenças morfológicas significativas em relação às fibras sem os mesmos compostos. Todavia, o diâmetro médio das fibras aumentou devido à encapsulação dos compostos ativos. Para as fibras eletrofiadas puras, com antocianinas e com curcumina (encapsuladas individualmente), e com os dois compostos ativos encapsulados, os diâmetros médios foram iguais a 176, 271, 284 e 379 nm, respectivamente. A análise FTIR mostrou interações do tipo ligações de hidrogênio entre o pululano, a quitina e os compostos ativos, indicando que esses foram adequadamente encapsulados pelas fibras eletrofiadas.[25] Em relação à capacidade de eliminação do radical DPPH, as fibras com os compostos antocianinas e curcumina apresentaram resultados iguais a 49,06 e 51,29% de inibição, respectivamente, ou seja, as fibras com curcumina foram mais efetivas para eliminar radicais livres. Porém, a capacidade antioxidante das fibras que continham simultaneamente antocianinas e curcumina foi superior a esses dois valores, apresentando resultado igual a 61,72 %, sugerindo que há um sinergismo entre os dois agentes ativos que melhora a capacidade antioxidante das fibras eletrofiadas frente ao radical DPPH.[25]

Outro composto com atividade antioxidante que tem sido utilizado para embalagens ativas é o carvacrol, que foi encapsulado em fibras de zeína e de poli(ácido lático) (PLA) em níveis de 5, 10 e 20% (p/p, em relação ao teor de polímero).[59] As fibras de zeína apresentaram morfologia na forma de fita e a adição de concentrações mais altas do composto ativo reduziu o diâmetro médio das mesmas. Assim, as fibras de zeína contendo carvacrol nas concentrações 0, 5, 10 e 20% (p/p) apresentaram diâmetros médios iguais a 604, 647, 539 e 553 nm, respectivamente. As fibras de PLA apresentaram morfologia lisa e uniforme. Em relação ao diâmetro médio, foi observado comportamento inverso ao da zeína, pois a adição

de carvacrol ao PLA aumentou o diâmetro médio das fibras, resultando em valores iguais a 1899, 822, 1914 e 2268 nm para as concentrações 0, 5, 10 e 20 % (p/p), respectivamente. Os espectros FTIR de ambos os materiais de parede indicam interações do tipo ligações de hidrogênio entre ambos os polímeros e o carvacrol e evidenciam uma encapsulação adequada do composto ativo nos materiais de parede.[59] No ensaio com DPPH, ambas as fibras eletrofiadas apresentaram capacidade de eliminar esse radical e a ação antioxidante das duas fibras foi maior para a concentração mais alta de carvacrol encapsulado. Assim, as fibras de zeína e PLA com 20% (p/p) de carvacrol apresentaram atividades antioxidantes frente ao radical DPPH iguais a 65 e 75% de inibição, respectivamente.[59]

Fibras eletrofiadas com morfologia lisa e sem *beads* foram obtidas com extrato de *Aloe vera* encapsulado pelo polímero PEO em concentrações de 0, 5, 10 e 20% (p/p, em relação ao teor de polímero na solução).[60] O diâmetro médio das fibras sem extrato foi maior em relação às fibras com 5% de extrato de *Aloe vera*, exibindo valores iguais a 234 e 185 nm, respectivamente. Esse decréscimo no diâmetro pode ser relacionado com a menor viscosidade e maior condutividade elétrica da solução polimérica com extrato. As fibras eletrofiadas com maiores teores de extrato (10 e 20%, p/p) apresentaram comportamento diferenciado, com distribuição de diâmetro bimodal, produzindo fibras mais finas e outras mais espessas em ambas as concentrações de extrato. Esse fenômeno pode ser explicado em relação à diferenças na eficiência de encapsulação do extrato, levando a formação de fibras com diferentes diâmetros.[60] Os resultados obtidos por FTIR demonstraram que o extrato interage com matriz polimérica por meio de ligações de hidrogênio e que o mesmo foi encapsulado eficientemente dentro das fibras eletrofiadas. Os resultados das três metodologias empregadas na avaliação *in vitro* da capacidade antioxidante (DPPH, TEAC e FRAP) mostraram resultados semelhantes entre si e apontam uma tendência crescente na ação antioxidante das fibras eletrofiadas com o aumento da quantidade de extrato encapsulado.[60]

Os óleos essenciais também podem ser empregados como agentes antioxidantes em fibras eletrofiadas. Um exemplo é a encapsulação dos óleos essenciais de especiarias como o louro (*Laurus nobilis*) e o alecrim (*Rosmarinus officinalis*) em fibras de PVA.[55] Devido à alta solubilidade desse polímero em água, o ácido cítrico foi adicionado à solução polimérica como agente de reticulação e as fibras eletrofiadas passaram por um processo térmico a 170 ºC por 10 min para uma reticulação eficaz.[55] A adição do ácido cítrico não apresentou efeito significativo na viscosidade da solução polimérica, mas aumentou a condutividade elétrica da mesma, provavelmente devido à ionização do ácido em solução. Quando os óleos essenciais foram adicionados à solução polimérica, ocorreu um aumento da condutividade e da viscosidade da mesma. Em relação aos diâmetros médios das fibras, a adição simultânea de ácido cítrico e dos óleos essenciais reduziu o diâmetro das fibras puras de 235 nm para 171 e 210 nm para as fibras com os óleos essenciais de louro e alecrim, respectivamente.[55] Essas fibras eletrofiadas foram aplicadas em um ensaio *in*

situ com filés de peito de frango armazenados sob refrigeração (4 ºC) por sete dias. Ao final desse período, as amostras embaladas com as fibras eletrofiadas demonstraram redução da oxidação dos lipídeos, segundo análise TBARS, em relação aos filés de peito de frango embalados sem as fibras. Os resultados foram iguais a 42,95 e 64,90% de inibição da oxidação para as amostras avaliadas com as fibras de óleos essenciais de alecrim e louro, respectivamente. Esses resultados demonstram que, embora o tratamento térmico com alta temperatura, empregado durante o processo de reticulação, tenha degradado os compostos presentes nos óleos essenciais, conforme demonstrado pela análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*). Uma parte desses compostos ainda permaneceu nas fibras e foi capaz de apresentar atividade antioxidante quando aplicado a carne de frango como embalagem antioxidante.[55]

Uma blenda formada por três polímeros, zeína, PLA e HPMC, foi utilizada para encapsulação de óleo essencial de zenian (*Carum copticum*).[61] A análise FTIR dessas fibras mostrou a interação entre os polímeros e a óleo essencial por ligações de hidrogênio. A proporção de cada polímero na solução polimérica influenciou o diâmetro médio das fibras obtidas. As fibras zeína:PLA:HPMC nas proporções de 40:50:10 e 50:40:10 apresentaram morfologia semelhante a fita, devido a rápida vaporização dos solventes, apresentando diâmetros médio iguais a 1213 e 1098 nm, respectivamente. Quando a concentração de zeína na solução polimérica aumentou, as fibras zeína:PLA:HPMC 60:30:10 exibiram morfologia uniformes e sem *beads*, provavelmente devido à maior condutividade dessa solução, levando à formação de fibras com menor diâmetro médio (718 nm). A adição do óleo essencial não afetou a morfologia e reduziu ainda mais o diâmetro médio das fibras eletrofiadas, sendo que as fibras zeína:PLA:HPMC 60:30:10 com 30% (p/p, em relação aos polímeros) de óleo essencial de zenian apresentaram diâmetro médio igual a 335 nm.[61] As fibras com 15 e 30% de óleo essencial de zenian exibiram alta capacidade de eliminação do radical DPPH iguais a 63,9 e 68,8%, respectivamente.[61]

Os exemplos supracitados demonstram que as fibras eletrofiadas com ação antioxidante são adequadas para compor embalagens ativas para gêneros alimentícios e inibir/retardar as reações de oxidação. Além disso, essas fibras eletrofiadas ativas proporcionam vantagens ao alimento, como redução da quantidade de aditivos sintéticos adicionados para conservação, prevenção de alterações nas características sensoriais, como cor e sabor, e desaceleração do metabolismo, propiciando extensão da vida útil, maior segurança e qualidade ao produto embalado.

14.3.3 Absorvedor de etileno

Absorvedores de etileno na forma de embalagens ativas têm sido utilizados para preservação de frutas e hortaliças. O etileno é um hormônio vegetal natural que desempenha um papel importante no amadurecimento e senescência de frutas e hortaliças. O acúmulo

desse vapor pode acelerar a deterioração e reduzir o tempo de armazenamento desses produtos. Uma vez que esses produtos são frequentemente expostos à luz fluorescente em supermercados e outros locais de comercialização, a energia da luz pode ser aproveitada para remover ativamente o vapor de etileno acumulado no *headspace* da embalagem por reação fotocatalítica.[62] Compostos fotocatalisadores de etileno, como o dióxido de titânio (TiO_2), podem ser utilizados devido à sua atividade de fotodegradação frente ao etileno quando exposto à luz ultravioleta (UV) por meio da geração de elétrons. Esses elétrons reagem com o etileno, promovendo sua degradação completa em dióxido de carbono e água.[63] Ao contrário do sequestrador de etileno convencional, onde a capacidade de sequestro é limitada pelo carregamento do sequestrador, a abordagem catalítica de TiO_2 tem capacidade ilimitada[1]. A alta área superficial do TiO_2 em nanofibras eletrofiadas é crucial para promover as reações de fotocatálise do etileno em função da maior adsorção e decomposição do etileno e um maior número de fótons espalhados.[64]

Böhmer-Maas *et al.*[22] produziram nanofibras de zeína carregadas com dióxido de titânio para aplicação como absorvedor de etileno em embalagens de tomate cereja. Soluções de zeína com uma concentração de 30% (p/v) de polímero e 0, 1, 2, 3, 4 ou 5% (p/v) de TiO_2 foram eletrofiadas levando à formação de nanofibras com diâmetros na faixa de 63 a 95 nm. As nanofibras demonstraram atividade fotocatalítica frente ao etileno durante os 22 dias de armazenamento dos frutos, devido à sua elevada área superficial, que otimiza a fotocatálise do etileno, reduzindo sua concentração na embalagem.

14.4 FIBRAS ELETROFIADAS EM EMBALAGENS INTELIGENTES PARA ALIMENTOS

Embalagens inteligentes podem fornecer informações sobre o estado de qualidade e segurança dos alimentos por meio de suas capacidades de detecção e comunicação.[65] O monitoramento e a comunicação das informações sobre o conteúdo e o ambiente do interior da embalagem são transmitidos ao consumidor, varejista e/ou fabricante normalmente por uma etiqueta ou rótulo. Existem diversas categorias de embalagens inteligentes, tais como, indicadores de frescor, de gases (oxigênio e dióxido de carbônico), de tempo-temperatura, de temperatura-localização, de rastreabilidade, de tempo de uso, de umidade, de maturação, de presença de determinados microrganismos, de antiviolação, de antifurto, de antifalsificação, nariz eletrônico, entre outras.[66] Esses sistemas de embalagem podem proteger os consumidores contra potenciais doenças transmitidas por alimentos.

Para produção desses indicadores é necessário a incorporação de materiais responsivos, como exemplo de um corante sintético ou natural com propriedades ativas, no material de embalagem, no rótulo ou etiqueta. Este material responsivo deve ser acionado por uma influência externa (por exemplo, pH, temperatura, oxigênio, umidade) para liberar o composto bioativo e sinalizar possíveis alterações microbiológicas e bioquímicas.[67]

Dentre as categorias de embalagens inteligentes existentes, as fibras eletrofiadas têm sido empregadas na produção de indicadores colorimétricos, tais como, indicadores de mudança de pH, indicadores de oxigênio e indicadores de tempo-temperatura.[68] Na área de embalagens inteligentes, muitas substâncias químicas que possuem a ação ativa, são sensíveis ao calor, por isso a técnica de eletrofiação apresenta vantagens na produção desses materiais, uma vez que não se faz necessário o uso de processos térmicos. Nanofibras com uma estrutura altamente porosa são importantes para produção de indicadores de embalagens inteligentes, uma vez que permite a difusão de compostos voláteis em um curto período de tempo, melhorando a interação entre o composto bioativo e o alimento e/ou a interação entre o ativo e o meio ambiente da embalagem.[69]

De acordo com Forghani *et al.*,[70] as principais vantagens do uso de nanofibras eletrofiadas para a obtenção de embalagens inteligentes são: (i) tamanho submicrométrico e nanométrico; (ii) alta porosidade e resposta rápida aos metabólitos alvo; (iii) alta razão área de superfície/volume e detecção eficiente de mudanças ambientais; (iv) morfologia customizável e alto nível de versatilidade; (v) produtos não processados termicamente; (vi) encapsulamento eficiente de corantes; (vii) estabilidade de agentes corantes; e (viii) polímeros/biopolímeros de grau alimentício. Como desvantagens, os autores citam: (i) solventes tóxicos frequentemente usados; (ii) propriedades autossustentáveis deficitárias; (iii) baixa resistência mecânica das nanofibras; e (iv) perda rápida de compostos bioativos voláteis. No entanto, algumas desvantagens citadas pelos autores, como a perda de voláteis nas nanofibras podem ser superadas pelo uso de complexos de inclusão, como a β-ciclodextrina, visando proteger compostos voláteis inseridos nas nanofibras.

Nas seções 14.4.1 a 14.4.3, serão detalhados os indicadores de mudança de pH, de oxigênio e de tempo-temperatura e estudos sobre o desenvolvimento de fibras eletrofiadas utilizando polímeros/biopolímeros com substâncias sintéticas e naturais aplicadas em embalagens inteligentes para alimentos. A representação gráfica da aplicação de fibras eletrofiadas em embalagens inteligentes está apresentada na Figura 14.3.

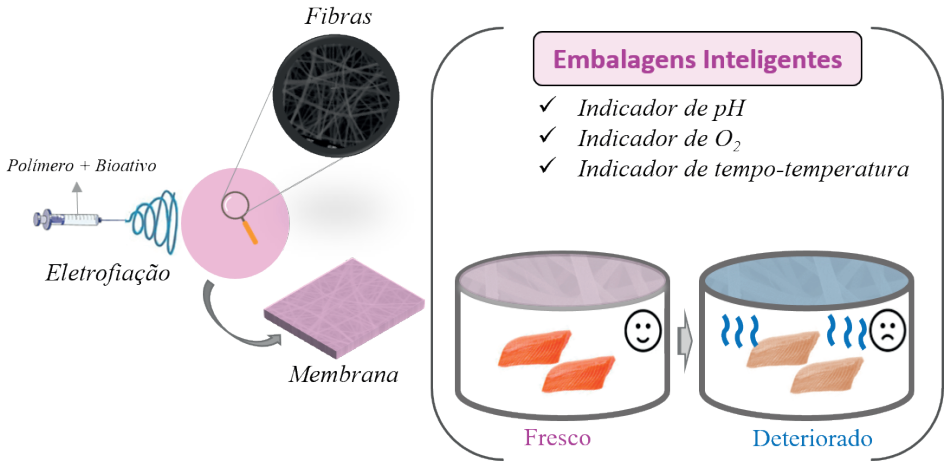


Figura 14.3. Representação gráfica da aplicação de fibras eletrofiadas em embalagens inteligentes.

14.4.1 Indicador de mudança de pH

A deterioração de alimentos promovida por microrganismos presentes em produtos perecíveis produz substâncias em função de seu metabolismo que podem alterar a composição do *headspace* da embalagem. Os principais metabólitos utilizados como indicadores são: sulfeto de hidrogênio e dióxido de enxofre em carne vermelha e frango; amônia, dimetilamina e trimetilamina, em pescado; aminas biogênicas em carne vermelha, frango e pescado; gás carbônico em qualquer alimento deteriorado; e acetaldeídos e etileno em frutas e hortaliças.[66] Amônia, dimetilamina, trimetilamina e aminas biogênicas, como cadaverina e putrescina são compostos gerados durante a deterioração de carnes pelos microrganismos, aumentando o conteúdo de BNVT que causa uma mudança de pH, e essa mudança pode ser detectada por indicadores de pH.[71]

O pH pode ser usado como marcador de degradação para avaliar as mudanças na qualidade e no frescor dos alimentos embalados.[72] Os indicadores de mudança de pH são afixados no interior da embalagem do produto, pois deve estar em contato com os compostos liberados pelos alimentos. A maioria dos indicadores de embalagens de alimentos utilizando fibras eletrofiadas atualmente é baseada em corantes orgânicos projetados para medir as alterações de pH durante o armazenamento do produto embalado. Diversos corantes sintéticos têm sido utilizados na produção de indicadores colorimétricos para embalagens inteligentes, tais como roxo de bromocresol, vermelho de fenol, fenolftaleína e azul de metileno.[73] No entanto, corantes naturais, átóxicos, tais como antocianinas,[74] ficocianina, quercetina,[75,76] curcumina[72] e alizarina,[77] tem se destacado a fim de evitar possíveis riscos de contaminação dos alimentos. As antocianinas são pigmentos solúveis em água, normalmente extraídas de frutas, grãos, vegetais e flores. A curcumina é um composto polifenólico de natureza hidrofóbica, insolúvel em água, e solúvel em solventes orgânicos,

é normalmente isolada do rizoma de açafrão (*Curcuma Longa* L.) e a alizarina é extraído das raízes da planta garança (*Rubia tinctorum* L.).

Fibras halocrômicas sensíveis à mudança de pH utilizando pigmentos sintéticos foram estudadas por Tripathy *et al.*[40] Esses autores produziram nanofibras de Nylon-6 com uma combinação de roxo de bromocresol, vermelho de fenol e fenolftaleína. As nanofibras com diâmetro na faixa de 100–200 nm foram mergulhadas em leite cru com vários valores de pH na faixa de 4,8–9 para avaliar seu desempenho como indicador de qualidade do leite. As nanofibras halocrômicas exibiram cor púrpura em pH > 8, cor verde em pH 6,6-6,9 e cor amarela em pH < 5,2. O desempenho do indicador em três pHs diferentes indicou a capacidade das nanofibras em distinguir o leite fresco de um leite com alta acidez (leite deteriorado) e de um leite com baixa acidez (leite alcalino causado por adulteração de neutralizadores).

As antocianinas, em solução aquosa, passam por diferentes transformações reversíveis dependentes do pH, marcadas por alterações de cor que podem variar do azul ao roxo, vermelho ao laranja e incolor a amarelo.[65] Isto ocorre porque as moléculas possuem em sua estrutura um núcleo básico flavílio (cátion 2-fenilbenzopirílio) que consiste de dois anéis aromáticos unidos por uma unidade de três carbonos e condensados por um oxigênio.[78] Essa característica das antocianinas permite seu uso como um indicador de pH. No entanto, esses pigmentos são extremamente instáveis, podendo alcançar 29,1% de degradação quando aquecidos a 70 °C.[79] Além disso, as antocianinas podem reagir com diferentes íons metálicos e a exposição à luz solar pode gerar degradação de até 30%, contribuindo para sua instabilidade.[80] Por essas razões se faz necessária a proteção desses compostos em nanofibras poliméricas para aplicação como embalagens ativas e/ou inteligentes para alimentos.

Existem vários estudos sobre fibras eletrofiadas como indicador de mudança de pH utilizando antocianinas como corante.[25,74,81] No estudo de Prietto *et al.*,[74] nanofibras sensíveis à mudança de pH foram produzidas a partir de uma solução de zeína (30% p/v) em 75% de etanol e antocianinas de extrato de repolho roxo (3, 4 e 5% p/v). Com base nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, fibras contínuas com superfícies lisas foram obtidas e foi reportado que o diâmetro médio das fibras aumentou com o aumento da concentração de antocianinas, variando de 444 nm para fibras de zeína pura para 510 nm para fibras contendo 5% de antocianinas. As nanofibras contendo antocianinas exibiram uma ampla gama de cores, variando de rosa a verde, quando expostas aos diferentes meios de tampões com pH de 1 a 10, respectivamente (Fig. 14.4).

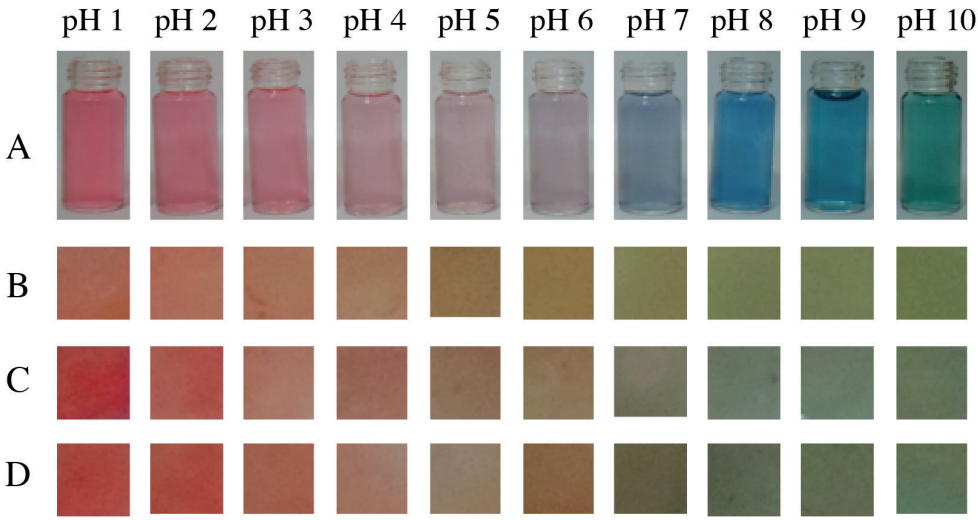


Figura 14.4. Fotografia do extrato de antocianina (A); fibras de zeína com 3% (B), 4% (C) e 5% (D) de antocianinas, na faixa de pH 1-10. Reimpressa com permissão da referência [74]. Copyright 2017 Society of Chemical Industry.

A adição de compostos responsíveis à mudança de pH, como corantes, altera as características das soluções poliméricas. Portanto, ao otimizar um processo de produção de fibras eletrofiadas para aplicação em embalagens inteligentes, deve-se considerar as propriedades desejáveis dos indicadores. Pakolpakçıl *et al.*,[82] que também usaram extrato de repolho roxo para extrair antocianinas, reportaram uma redução na viscosidade e condutividade elétrica da solução polimérica contendo antocianinas. Os autores utilizaram uma mistura de soluções poliméricas contendo 12% p/p de PVA e 1% p/p de alginato de sódio com a proporção de 2:1, e incorporaram 2-3% de extrato de repolho roxo. As fibras eletrofiadas apresentaram diâmetro médio de 263 nm. A redução na viscosidade e condutividade das soluções poliméricas com antocianinas contribuiu para a redução no diâmetro médio das fibras, que alcançaram valores menores que 234 nm. Ainda, as fibras com a maior concentração de extrato de repolho roxo (3%) foram avaliadas quanto a mudança de cor em pH de 4 a 10, exibindo cores distinguíveis nessa faixa. As fibras mostraram alterações de cor de rosa a rosa claro, para pH 4 e 5, lilás em pH 6, roxo em pH 7, azul claro a escuro em pH 8 e 9 e, finalmente, cor verde escura em pH 10. Demonstrando potencial para atuarem como sensor de mudança de pH do meio.

Embalagens inteligentes podem também ser combinadas com embalagens ativas, como reportado por Guo *et al.*,[83] que projetaram um material composto por dupla camada de fibras ativas e inteligentes, compreendendo uma camada de pululano e extrato de batata doce roxa e uma camada de zeína, glicerol e carvacrol, para monitoramento e preservação do frescor da carne de porco. O aumento da concentração de antocianinas levou à mudança na morfologia das fibras de formato cilíndrico para forma de fita com um aumento em

seu diâmetro médio. A eficácia do sensor no monitoramento do frescor da carne suína foi avaliada pela mudança de cor das nanofibras que variou de rosa escuro (0 h) a vermelho intenso (após 12 h), roxo (após 24 h), azul (após 36 h), verde escuro (após 48 h), verde claro (após 60 h) e, verde amarelado (após 72 h). O nível de Bases Nitrogenadas Voláteis Totais (BNVT) da carne de porco confirmou a deterioração desse alimento após 36 h.

Sun *et al.*[81] também produziram fibras eletrofiadas halocrômicas inteligentes baseadas em ácido poli-L-láctico e antocianinas de mirtilo para avaliar o frescor da carne de carneiro durante o tempo de armazenamento a 25 ºC. A cor das nanofibras variou do rosa original ao rosa pálido após o primeiro dia e tornou-se incolor após três dias de armazenamento. Correlativamente o BNVT de carneiro fresco (7,2 mg/100 g) aumentou para 11,6 mg/100 g e 34 mg/100 g, após 1 e 3 dias de armazenamento, respectivamente, pela sua deterioração. As mudanças de cores dos indicadores demonstraram ser eficazes para uso como embalagens inteligentes.

A curmumina, pigmento natural de coloração amarelada, também vem sendo empregada como indicador natural de pH em embalagens. Sua estrutura é composta por bis-α, β-insaturada, β-dicetona, que pode estar em equilíbrio com sua forma tautomérica enol.[84] Em pH entre 3 e 7, a curcumina apresenta coloração amarela e atua como um doador de átomos de hidrogênio por causa de sua estrutura bis-cetônica dominante. Em meio alcalino, sua estrutura está totalmente desprotonada, apresentando coloração alaranjada.[85] Deste modo, a curcumina possui potencial para aplicação como embalagens inteligentes quando encapsulada em fibras eletrofiadas.[72,25] Sensor de pH halocrômico foi desenvolvido por Yildiz *et al.*[72], que incorporaram curcumina em nanofibras de quitosana e PEO para monitorar o frescor de frangos em tempo real. As fibras carregadas com curcumina foram avaliadas como indicador de tempo-temperatura no armazenamento de peito de frango embalado a 4 ºC durante 8 dias. Os resultados colorimétricos mostraram que a cor do indicador de tempo-temperatura mudou de amarelo brilhante para uma cor laranja avermelhada durante a deterioração dos frangos.

A alizarina é outro corante que possui potencial para aplicação como embalagem inteligente. Este composto existe sob três formas, com coloração variando de amarelo a roxo, que são regidas pela sua estrutura química protonada (absorção máxima em 430 nm) e duas formas não protonadas, a monoaniônica (absorção máxima em 550 nm) e dianiônica (dois picos na faixa de 570 a 620 nm).[86] As mudanças de cor da alizarina ocorrem de acordo com o pH, uma vez que suas hidroxilas formam ligações de hidrogênio com átomos de oxigênio de carbonilas, permitindo a transferência de prótons. Como resultado tem-se que em pH ácido a alizarina torna-se amarela e em pH básico torna-se roxa.[87]

Aghaei *et al.*[77] desenvolveram nanofibras à base de acetato de celulose (12% m/v) contendo alizarina (4% m/m) para monitoramento em tempo real do frescor de pescado truta arco-íris durante 12 dias de armazenamento a 4 ºC. Os autores relataram que a incorporação de alizarina aumentou o diâmetro médio das fibras de 249 nm (fibras sem

alizarina) para 262 nm (fibras com alizarina). As nanofibras inteligentes exibiram uma resposta de cor visível durante a deterioração do pescado, que foi correlacionada com as alterações de pH. As membranas de nanofibras revelaram uma variação de cor do amarelo para uma cor tijolo muito clara após o 4º dia. Além disso, a cor tornou-se mais escura no 6º dia e mudou para violeta no 12º dia. A deterioração dos frutos do mar resulta na produção de vários compostos voláteis, incluindo amônia, dimetilamina e trimetilamina, levando a um aumento no pH dos produtos, bem como no espaço livre da embalagem.

14.4.2 Indicador de oxigênio

A detecção de oxigênio em embalagens a vácuo ou em embalagens com atmosfera modificada é essencial, uma vez que o oxigênio é responsável por uma série de processos de deterioração de alimentos, incluindo o crescimento microbiano, oxidação de lipídios e proteínas e despigmentação.[88] Muitas técnicas analíticas estabelecidas capazes de detectar oxigênio no *headspace* das embalagens, como cromatografia gasosa, são usadas para confirmar a remoção eficiente de oxigênio e a vedação efetiva da embalagem. No entanto, a maioria dessas técnicas possui custo elevado, precisa de um operador treinado e exige amostragem dos pacotes, e, portanto, impossibilita um alto nível de controle de qualidade nas embalagens de atmosfera modificada. Sendo assim, indicadores colorimétricos de oxigênio para aplicação em embalagens inteligentes que possuem baixo custo, alta confiabilidade, natureza irreversível e produzem uma mudança de cor perceptível, detectável por olhos destreinados, a fim de detectar a presença de níveis inaceitáveis de oxigênio dentro da embalagem são desejáveis. Esses indicadores são afixados no interior da embalagem, pois devem estar em contato com os gases presentes no *headspace* da embalagem para indicar a presença do gás oxigênio.

Indicadores de oxigênio na forma de membranas de fibras eletrofiadas para aplicação em embalagens ativas de alimentos foram desenvolvidos por Mihindukulasuriya e Lim[89] e Yılmaz e Altan.[90] Óxidos metálicos, como dióxido de titânio e óxido de zinco, possuem propriedades fotocatalíticas e potencial para uso no desenvolvimento de sensores de oxigênio. De acordo com Lee *et al.*,[91] indicadores de oxigênio a base de nanopartículas de TiO_2 (80:20 anatase: rutilo; 30 nm), trietanolamina (agente de redução suave), corante azul de metileno e carreador de hidroxietil celuloseforam desenvolvidos. Esses indicadores são sensíveis a presença de oxigênio. Os autores relataram que ao expor a tinta do indicador à radiação ultravioleta A (UVA, 320–400 nm), as nanopartículas de TiO_2 fotocatalisam a redução do azul de metileno, convertendo o corante em uma forma incolor. Após a exposição ao oxigênio, o corante é oxidado e regenera sua coloração azul, cuja intensidade é proporcional à concentração de oxigênio no ar do *headspace*.

Mihindukulasuriya e Lim[89] desenvolveram uma membrana indicadora de oxigênio ativada por radiação ultravioleta (UV) pela técnica de eletrofiação. A solução polimérica

foi preparada dispersando PEO (5% p/p) em uma mistura água:etanol (30:70), juntamente com azul de metileno, glicerol e nanopartículas de TiO_2. Os indicadores de oxigênio produzidos com membranas eletrofiadas foram 4-5 vezes mais sensíveis à radiação UV em comparação com os indicadores de filme preparado por *casting*, principalmente devido à grande relação área de superfície/volume da membrana produzida por eletrofiação, o que é favorável para aumentar a formação de elétrons excitados sob irradiação UV. O alto cisalhamento envolvido durante o processo de eletrofiação também pode favorecer uma dispersão eficaz de nanopartículas de TiO_2, evitando sua aglomeração. Os autores relataram que o indicador de oxigênio se mostrou promissor para detecção deste gás em embalagens de atmosfera modificada comprometidas.

14.4.3 Indicador de tempo-temperatura

Os indicadores de tempo-temperatura (ITT) registram a história térmica do produto alimentício durante toda a cadeia de abastecimento, indicando sua qualidade e frescor durante as etapas de armazenamento e distribuição. Os indicadores de tempo-temperatura funcionam como uma etiqueta de prazo de validade dinâmico, ajudando o consumidor a avaliar a real qualidade do produto que ele está adquirindo. Esses indicadores estão fisicamente localizados na parte externa da embalagem para registrar as mudanças nas condições de armazenamento do produto (tempo e temperatura) e comunicar o *status* aos consumidores.[92] Mudanças de cor ou de outras propriedades provocadas por variações acumulativas de temperatura, ao longo da vida útil de alimentos e bebidas, permitem que alertas sejam fornecidos de maneira fácil e objetiva através de indicadores inteligentes.

Tsai *et al.*[93] relataram o uso de fibras eletrofiadas como indicadoras de tempo-temperatura em amostras de leite. Os autores desenvolveram um protótipo de ITT imobilizando a enzima lacase em nanofibras eletrofiadas à base de quitosana, PVA e tetraetilortosilicato para monitorar a deterioração do leite. As fibras contendo a enzima imobilizada apresentaram uma morfologia lisa e uniforme com distribuição de diâmetros de 500–550 nm. O ITT exibiu uma variação de cor de transparente a marrom claro, marrom escuro, marrom avermelhado, roxo avermelhado e, marrom arroxeado, durante o armazenamento a 4 ºC por 8 h. A quantidade de lacase 8–10 g/cm^2 foi relatada como uma dosagem de enzima imobilizada adequada para prever a presença de bactérias ácido-lácticas, com uma contagem que poderia alcançar 10^6 UFC/mL no leite por meio da análise de resposta em relação à alteração de temperatura.

14.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os consumidores estão cada vez mais conscientes e exigentes quanto à qualidade

e segurança dos alimentos, como premissa de uma melhora na qualidade de vida e de desenvolvimento social. A utilização de fibras eletrofiadas em embalagens para alimentos tem recebido muito interesse nos últimos anos, com a publicação de pesquisas comprovando a eficiência de sua utilização como encapsulante de compostos bioativos que apresentam alguma aplicação na indústria de alimentos.

O uso de fibras eletrofiadas para encapsulação de compostos apresenta como principal vantagem a não utilização de temperaturas elevadas, prevenindo a degradação de compostos sensíveis ao calor, uso de polímeros biodegradáveis, alta área superficial, entre outras. Essas fibras permitem a liberação gradual dos compostos encapsulados ao longo do tempo ou permitem que os mesmos sofram alterações nas propriedades ao reagirem com o ambiente, possibilitando suas aplicações como embalagens ativas e/ou inteligentes. Entretanto, algumas limitações ainda devem ser superadas, como a utilização de alguns solventes tóxicos para solubilização de alguns polímeros e o elevado custo da embalagem.

A eletrofiação de fibras e sua aplicação em embalagens ativas e inteligentes é um campo promissor na tecnologia de alimentos. No entanto, mais estudos são necessários para viabilizar sua aplicação em escala industrial, bem como na detecção e identificação de compostos que apresentem bioatividade, de forma isolada ou conjugada.

REFERÊNCIAS

1. Yilmaz, M. T.; Yilmaz, A.; Akman, P. K.; Bozkurt, F.; Dertli, E.; Basahel, A.; Al-Sasi, B.; Taylan, O.; Sagdic, O. ;*Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2019**, *52*, 166.

2. Dodero, A.; Escher, A.; Bertucci, S.; Castellano, M.; Lova, P. ;*Appl. Sci.* **2021**, *11*, 3532.

3. dos Santos, F. N.; de Souza, E. J. D.; Jéssica Siebeneichler, T.; Buchveitz Pires, J.; Hüttner Kringel, D.; Dillenburg Meinhart, A.; Renato Guerra Dias, A.; da Rosa Zavareze, E. ;*Food Anal. Methods* **2022**, *15*, 2524.

4. Dierings de Souza, E. J.; Kringel, D. H.; Guerra Dias, A. R.; da Rosa Zavareze, E. ;*Carbohydr. Polym.* **2021**, *265*, 118068.

5. Dajic Stevanovic, Z.; Sieniawska, E.; Glowniak, K.; Obradovic, N.; Pajic-Lijakovic, I. ;*Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 563.

6. Lim, L.-T. In *Electrospun Polymers and Composites*; Elsevier, 2021; pp. 217–259.

7. Dias Antunes, M.; da Silva Dannenberg, G.; Fiorentini, Â. M.; Pinto, V. Z.; Lim, L.-T.; da Rosa Zavareze, E.; Dias, A. R. G. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *104*, 874.

8. Mendes, A. C.; Stephansen, K.; Chronakis, I. S. ;*Food Hydrocoll.* **2017**, *68*, 53.

9. Stijnman, A. C.; Bodnar, I.; Hans Tromp, R. ;*Food Hydrocoll.* **2011**, *25*, 1393.

10. Akhmetova, A.; Heinz, A. ;*Pharmaceutics* **2020**, *13*, 4.

11. Lim, L.-T.; Mendes, A. C.; Chronakis, I. S. In *Advances in Food and Nutrition Research*; Academic Press, 2019; Vol. 88, pp. 167–234.

12. Wang, Y.; Zhang, Q.; Zhang, C.; Li, P. ;*Food Chem.* **2012**, *132*, 419.

13. Agarwal, A.; Raheja, A.; Natarajan, T. S.; Chandra, T. S. ;*Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2014**, *26*, 424.

14. Braga, L. R.; Silva, F. M. ;*Brazilian J. Food Res.* **2017**, *8*, 170.

15. Tabarestani, H. S.; Jafari, S. M. In *Nanoencapsulation of Food Ingredients by Specialized Equipment*; Elsevier, 2019; pp. 31–105.

16. Augustin, M. A.; Sanguansri, P. In *Advances in Food and Nutrition Research*; Elsevier Inc., 2009; Vol. 58, pp. 183–213.

17. Snetkov, P.; Rogacheva, E.; Kremleva, A.; Morozkina, S.; Uspenskaya, M.; Kraeva, L. ;*Pharmaceutics* **2022**, *14*, 1186.

18. Fonseca, L. M.; Souza, E. J. D.; Radünz, M.; Gandra, E. A.; Zavareze, E. da R.; Dias, A. R. G. ;*Carbohydr. Polym.* **2021**, *252*, 117166.

19. Chuysinuan, P.; Thanyacharoen, T.; Techasakul, S.; Ummartyotin, S. ;*J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2018**, *3*, 175.

20. Radünz, M.; Mota Camargo, T.; Santos Hackbart, H. C. dos; Inchauspe Correa Alves, P.; Radünz, A. L.; Avila Gandra, E.; da Rosa Zavareze, E. ;*LWT* **2021**, *138*, 110632.

21. Kayaci, F.; Ertas, Y.; Uyar, T. ;*J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 8156.

22. Böhmer-Maas, B. W.; Fonseca, L. M.; Otero, D. M.; da Rosa Zavareze, E.; Zambiazi, R. C. ;*Food Packag. Shelf Life* **2020**, *24*, 100508.

23. Kringel, D. H.; Silva, W. M. F.; Biduski, B.; Waller, S. B.; Lim, L.; Dias, A. R. G.; Zavareze, E. da R. ;*J. Food Process. Preserv.* **2020**, *44*, e14411.

24. Avila, L. B.; Fontes, M. R. V.; Zavareze, E. da R.; Moraes, C. C.; Morais, M. M.; Rosa, G. S. da ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 2916.

25. Duan, M.; Yu, S.; Sun, J.; Jiang, H.; Zhao, J.; Tong, C.; Hu, Y.; Pang, J.; Wu, C. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *187*, 332.

26. Deng, L.; Kang, X.; Liu, Y.; Feng, F.; Zhang, H. ;*Food Chem.* **2017**, *231*, 70.

27. Min, T.; Sun, X.; Yuan, Z.; Zhou, L.; Jiao, X.; Zha, J.; Zhu, Z.; Wen, Y. ;*LWT* **2021**, *135*, 110034.

28. Silva, F. T. da; Cunha, K. F. da; Fonseca, L. M.; Antunes, M. D.; Halal, S. L. M. El; Fiorentini, Â. M.; Zavareze, E. da R.; Dias, A. R. G. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *118*, 107.

29. Deng, H.; Zhu, J.; Tong, Y.; Kong, Y.; Tan, C.; Wang, M.; Wan, M.; Meng, X. ;*LWT* **2021**, *150*, 112018.

30. Salamon, I.; Şimşek Sezer, E. N.; Kryvtsova, M.; Labun, P. ;*Appl. Sci.* **2021**, *11*, 2096.

31. Rajaei, A.; Salarbashi, D.; Asrari, N.; Fazly Bazzaz, B. S.; Aboutorabzade, S. M.; Shaddel, R. ;*Food Sci. Nutr.* **2021**, *9*, 682.

32. Ma, Y.; Ding, S.; Fei, Y.; Liu, G.; Jang, H.; Fang, J. ;*Food Control* **2019**, *106*, 106712.

33. Doughari, J. H.; Ndakidemi, P. A.; Human, I. S.; Benade, S. ;*J. Ethnopharmacol.* **2012**, *141*, 1041.

34. Leong, C.-R.; Kamarul Azizi, M. A.; Taher, M. A.; Wahidin, S.; Lee, K.-C.; Tan, W.-N.; Tong, W.-Y. ;*Nat. Prod. Sci.* **2017**, *23*, 125.

35. Adeyemi, O. S.; Obeme-Imom, J. I.; Akpor, B. O.; Rotimi, D.; Batiha, G. E.; Owolabi, A. ;*Heliyon* **2020**, *6*, e03495.

36. Lee, W.; Lee, D. G. ;*IUBMB Life* **2014**, *66*, 780.

37. Minear, S.; O'Donnell, A. F.; Ballew, A.; Giaever, G.; Nislow, C.; Stearns, T.; Cyert, M. S. ;*Eukaryot. Cell* **2011**, *10*, 1574.

38. Hyldgaard, M.; Mygind, T.; Meyer, R. L. ;*Front. Microbiol.* **2012**, *3*, 1.

39. Chouhan, S.; Sharma, K.; Guleria, S. ;*Medicines* **2017**, *4*, 58.

40. Swamy, M. K.; Akhtar, M. S.; Sinniah, U. R. ;*Evidence-Based Complement. Altern. Med.* **2016**, *2016*, 1.

41. Karami, N.; Kamkar, A.; Shahbazi, Y.; Misaghi, A. ;*LWT* **2021**, *140*, 110812.

42. Aleksic, V.; Knezevic, P. ;*Microbiol. Res.* **2014**, *169*, 240.

43. Grande-Tovar, C. D.; Chaves-Lopez, C.; Serio, A.; Rossi, C.; Paparella, A. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *78*, 61.

44. Vafania, B.; Fathi, M.; Soleimanian-Zad, S. ;*Food Bioprod. Process.* **2019**, *116*, 240.

45. Niu, B.; Zhan, L.; Shao, P.; Xiang, N.; Sun, P.; Chen, H.; Gao, H. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *142*, 592.

46. Lin, L.; Mao, X.; Sun, Y.; Rajivgandhi, G.; Cui, H. ;*Int. J. Food Microbiol.* **2019**, *292*, 21.

47. Munhuweyi, K.; Caleb, O. J.; van Reenen, A. J.; Opara, U. L. ;*LWT* **2018**, *87*, 413.

48. Umaraw, P.; Munekata, P. E. S.; Verma, A. K.; Barba, F. J.; Singh, V. P.; Kumar, P.; Lorenzo, J. M. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *98*, 10.

49. Bulus, E.; Bulus, G. S.; Yucel, N.; Altintas, C. M.; Yakuphanoğlu, F. ;*J. Mater. Electron. Devices* **2020**, *5*, 29.

50. Shahidi, F.; Zhong, Y. ;*J. Funct. Foods* **2015**, *18*, 757.

51. Mastromatteo, M.; Mastromatteo, M.; Conte, A.; Del Nobile, M. A. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2010**, *21*, 591.

52. Kuai, L.; Liu, F.; Chiou, B.-S.; Avena-Bustillos, R. J.; McHugh, T. H.; Zhong, F. ;*Food Hydrocoll.* **2021**, *120*, 106992.

53. M. Rangaraj, V.; Rambabu, K.; Banat, F.; Mittal, V. ;*Food Biosci.* **2021**, *43*, 101251.

54. Oroian, M.; Escriche, I. ;*Food Res. Int.* **2015**, *74*, 10.

55. Göksen, G.; Fabra, M. J.; Pérez-Cataluña, A.; Ekiz, H. I.; Sanchez, G.; López-Rubio, A. ;*Food Packag. Shelf Life* **2021**, *27*, 100613.

56. Li, M.; Yu, H.; Xie, Y.; Guo, Y.; Cheng, Y.; Qian, H.; Yao, W. ;*LWT* **2021**, *139*, 110800.

57. Aydogdu, A.; Sumnu, G.; Sahin, S. ;*Carbohydr. Polym.* **2019**, *208*, 241.

58. Neo, Y. P.; Ray, S.; Jin, J.; Gizdavic-Nikolaidis, M.; Nieuwoudt, M. K.; Liu, D.; Quek, S. Y. ;*Food Chem.* **2013**, *136*, 1013.

59. Altan, A.; Aytac, Z.; Uyar, T. ;*Food Hydrocoll.* **2018**, *81*, 48.

60. Solaberrieta, I.; Jiménez, A.; Cacciotti, I.; Garrigós, M. C. ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 1323.

61. Aman Mohammadi, M.; Ramezani, S.; Hosseini, H.; Mortazavian, A. M.; Hosseini, S. M.; Ghorbani, M. ;*Food Bioprocess Technol.* **2021**, *14*, 1529.

62. Lim, L.-T. In *Comprehensive Biotechnology*; Elsevier, 2011; Vol. 4, pp. 629–644.

63. Varshosaz, J.; Arbabi, B.; Pestehchian, N.; Saberi, S.; Delavari, M. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *107*, 212.

64. Karthikeyan, K.; Guhathakarta, S.; Rajaram, R.; Korrapati, P. S. ;*Int. J. Pharm.* **2012**, *438*, 117.

65. Chen, M.; Yan, T.; Huang, J.; Zhou, Y.; Hu, Y. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *179*, 90.

66. Sarantopoulos, C. ;*Bol. Tecnol. e Desenvolv. Embalagens - ITAL* **2015**, *27*, 1.

67. Cerqueira, M. A.; Vicente, A. A.; Pastrana, L. M. In *Nanomaterials for Food Packaging*; Elsevier, 2018; pp. 1–11.

68. Zhao, L.; Duan, G.; Zhang, G.; Yang, H.; He, S.; Jiang, S. ;*Nanomaterials* **2020**, *10*, 150.

69. Liu, L.; Xu, W.; Ding, Y.; Agarwal, S.; Greiner, A.; Duan, G. ;*Compos. Commun.* **2020**, *22*, 100506.

70. Forghani, S.; Almasi, H.; Moradi, M. ;*Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2021**, *73*, 102804.

71. Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Sanfelice, R. C.; Fugikawa-Santos, L.; Swager, T. M.; Correa, D. S. ;*ACS Sensors* **2022**, *7*, 2104.

72. Yildiz, E.; Sumnu, G.; Kahyaoglu, L. N. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *170*, 437.

73. Agarwal, A.; Raheja, A.; Natarajan, T. S.; Chandra, T. S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *161*, 1097.

74. Prietto, L.; Pinto, V. Z.; El Halal, S. L. M.; de Morais, M. G.; Costa, J. A. V.; Lim, L.; Dias, A. R. G.; Zavareze, E. da R. ;*J. Sci. Food Agric.* **2018**, *98*, 2735.

75. Terra, A. L. M.; Moreira, J. B.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G. de ;*Food Biosci.* **2021**, *44*, 101387.

76. Terra, A. L. M.; Moreira, J. B.; Costa, J. A. V.; Morais, M. G. de ;*LWT* **2021**, *142*, 111020.

77. Aghaei, Z.; Emadzadeh, B.; Ghorani, B.; Kadkhodaee, R. ;*Food Bioprocess Technol.* **2018**, *11*, 1087.

78. Ockermann, P.; Headley, L.; Lizio, R.; Hansmann, J. ;*Nutrients* **2021**, *13*, 2831.

79. Wu, H.; Yang, K.; Chiang, P. ;*Molecules* **2018**, *23*, 1357.

80. Lee, J.; Skinkis, P. A. ;*Food Chem.* **2013**, *139*, 893.

81. Sun, W.; Liu, Y.; Jia, L.; Saldaña, M. D. A.; Dong, T.; Jin, Y.; Sun, W. ;*Int. J. Food Sci. Technol.* **2021**, *56*, 342.

82. Pakolpakçıl, A.; Karaca, E.; Becerir, B. ;*IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *460*, 012020.

83. Guo, M.; Wang, H.; Wang, Q.; Chen, M.; Li, L.; Li, X.; Jiang, S. ;*Food Hydrocoll.* **2020**, *101*, 105468.

84. Pourreza, N.; Golmohammadi, H. ;*Talanta* **2015**, *131*, 136.

85. Musso, Y. S.; Salgado, P. R.; Mauri, A. N. ;*Food Hydrocoll.* **2017**, *66*, 8.

86. Jeliński, T.; Cysewski, P.; Makarewicz, E. ;*Springerplus* **2013**, *2*, 593.

87. Ezati, P.; Tajik, H.; Moradi, M.; Molaei, R. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *132*, 157.

88. Li, H.; Wei, J.; Jin, M.; Yu, Y.; Bu, J.; Chen, Q.; Hao, Z. ;*Compos. Commun.* **2022**, *35*, 101321.

89. Mihindukulasuriya, S. D. F.; Lim, L.-T. ;*J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 5489.

90. Yılmaz, M.; Altan, A. ;*Food Packag. Shelf Life* **2021**, *28*, 100651.

91. Lee, S.; Sheridan, M.; Mills, A. ;*Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2744.

92. Soltani Firouz, M.; Mohi-Alden, K.; Omid, M. ;*Food Res. Int.* **2021**, *141*, 110113.

93. Tsai, T.; Chen, S.-H.; Chen, L.-C.; Lin, S.; Lou, S.; Chen, Y.-H.; Chen, H. ;*Nanomaterials* **2021**, *11*, 1160.

SOBRE OS AUTORES

ESTEFANI TAVARES JANSEN: Técnica em Química pelo Instituto Federal Sul-rio-grandense/Campus Pelotas (2014). Graduada em Engenharia Química pela mesma instituição de ensino (2019). Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas (2022). Atualmente é aluna do curso de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, na linha de pesquisa de Frutas e Hortaliças. Tem experiências nas áreas de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Engenharia Química e Química e, nos últimos anos, tem atuado em temas relacionados a biopolímeros, compostos bioativos, enzimas, nanotecnologia e desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes para alimentos.
http://lattes.cnpq.br/1559500132667402

IGOR HENRIQUE DE LIMA COSTA: Graduado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal da Paraíba (2021) e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas (2022) e atualmente cursa Especialização em Segurança Alimentar e Agroecologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul e é Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas na linha de pesquisa: Ciência e Tecnologia de Frutas e Hortaliças. Tem experiência na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos, atuando principalmente nos seguintes temas, aplicados a frutas: pós-colheita, métodos de conservação, sistemas de embalagens e nanotecnologia.
http://lattes.cnpq.br/663197069057029

ALVARO RENATO GUERRA DIAS: Possui graduação em Agronomia pela Universidade Federal de Pelotas (1988), Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela Universidade Federal de Pelotas (1993) e Doutorado em Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (2001). Atualmente é professor Titular da Universidade Federal de Pelotas na Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel e Pesquisador Produtividade do CNPq, nível 1B. Atua na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos, com ênfase em industrialização de grãos, processamento de outros produtos amiláceos e nanofibras obtidas pela técnica electrospinning, atuando principalmente nos seguintes temas: industrialização de arroz, estudos de farinhas e aplicação em panificação, amidos e féculas nativas e modificadas para aplicação em alimentos e indústria de transformação, nanofibras, aerogéis e hidrogéis a partir de biopolímeros , encapsulação de compostos e filmes biodegradáveis a partir de amido e celulose.
http://lattes.cnpq.br/9370386307411916

ELESSANDRA DA ROSA ZAVAREZE: Possui Graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial pela Universidade Federal de Pelotas (UFPel) e Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Atualmente é Professora Associada, Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFPel e Pesquisadora Produtividade do CNPq nível 1D. Tem experiência principalmente na área biolpolímeros e nanofibras.
http://lattes.cnpq.br/4195477425513111

FIBRAS ELETROFIADAS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

DOI: 10.22533/at.ed.52823131215

Rosario Elida Suman Bretas
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

Guilherme Henrique França Melo
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

15.1 INTRODUÇÃO: FUNDAMENTOS DE CÉLULAS SOLARES

As células fotovoltaicas ou solares são dispositivos que permitem a conversão da energia da luz solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Quando dois tipos diferentes de materiais semicondutores, um tipo *p* (com abundância de buracos, carregado positivamente) e um tipo *n* (com abundância de elétrons, carregado negativamente) se juntam formando uma interface, a mesma é chamada de junção *p-n*; os elétrons (**e**) então se movimentarão para o lado positivo *p (deixando para trás uma carga **estática** positiva)*, enquanto os buracos (**b**) se movimentarão para o lado negativo *n (deixando para trás uma carga **estática** negativa),* acumulando-se na região da junção. Eventualmente, estes elétrons e buracos se combinarão e desaparecerão; mas, na junção *p-n*, as cargas estáticas positivas e negativas formarão uma *região de depleção (ou esgotamento*) até não haver mais possibilidade de migração de cargas e assim um campo elétrico **E** através desta zona é desenvolvido,[1–5] como mostrado na Figura 15.1.

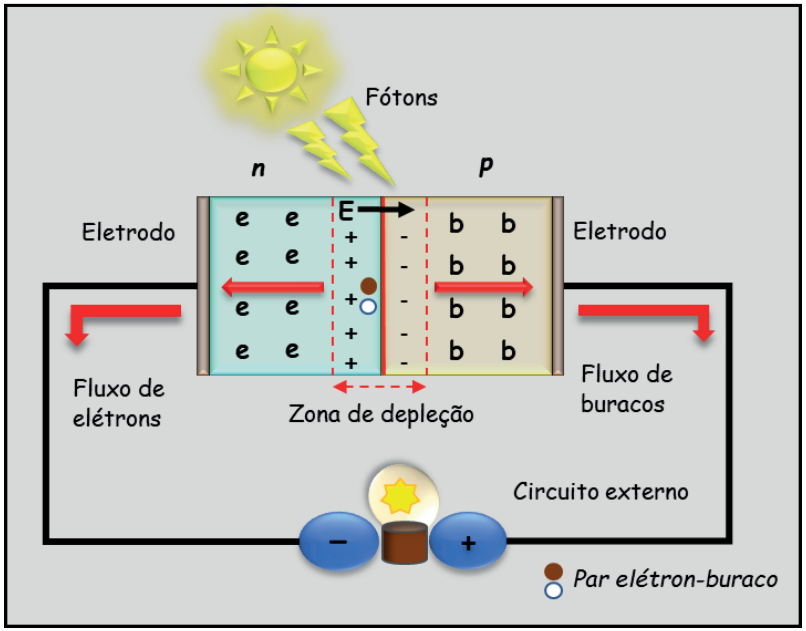


Figura 15.1. Esquema do funcionamento de uma célula solar; n = material semicondutor carregado negativamente, p = material semicondutor carregado positivamente, e = elétron, b = buraco.

A luz solar é composta de fótons com energia *hv* (*h = constante de Planck,v = frequência do fóton = c/λ, sendo c = velocidade da luz,* λ *= comprimento de onda)* que podem ser absorvidos pelo material que compõe a junção *p-n*; a energia do fóton é transferida para os elétrons do material. Estes elétrons então ganham energia suficiente para "pular" para um estado de maior energia (banda de condução), abandonando um buraco na banda de valência, ou seja, são criados dois portadores de cargas, o *par elétron-buraco*. Quando há suficiente energia solar, ou seja, quando a energia absorvida dos fótons é maior do que a energia da banda proibida $\mathbf{E_g}$ ("*bandgap*") do material, os elétrons (excitados) na banda de condução ficarão livres para se movimentar através do material. Devido ao campo elétrico **E** que existe como resultado da junção *p-n*, elétrons e buracos não se recombinam e se movimentam então em direções opostas: os elétrons na banda de condução tendem a se movimentar em direção ao lado *n*, enquanto os buracos se movimentam na direção do lado *p*; se um circuito elétrico externo é acoplado aos eletrodos, este movimento cria uma corrente elétrica contínua (DC), como mostrado na Figura 15.1. A separação destes portadores de carga através da junção origina uma tensão elétrica. Quase toda conversão de energia fotovoltaica utiliza materiais semicondutores na forma de junções *p-n*.

Assim, basicamente, para gerar corrente elétrica através de uma célula solar com eficiência é necessário que: i) os fótons incidentes sejam absorvidos pelo material para criar o par elétron-buraco (*eficiência da absorção*), que ii) este par se difunda para a interface (*eficiência da difusão*), iii) que o mesmo se dissocie e não se recombine (*eficiência de*

dissociação), iv) que tanto o elétron quanto o buraco se desloquem através do material (*eficiência de transporte do portador de carga*), v) que tanto o elétron quanto o buraco sejam coletados nos respectivos eletrodos (*eficiência da coleta dos carregadores de carga*), vi) e ainda que os mesmos fluam para o circuito externo.[6] Para possibilitar a realização destas etapas, inúmeras geometrias ou arquiteturas têm sido criadas na composição de uma célula solar. Geralmente utilizam-se camadas finíssimas dos diferentes componentes, já que existe uma distância máxima que os carregadores de carga podem percorrer antes de se recombinarem (*distância de difusão*).[1,2]

Independente, porém, da arquitetura utilizada na célula solar, alguns pontos importantes devem ser levados em consideração para a optimização das mesmas:[7]

1. A eficiência da conversão de energia (ECE) de uma célula solar de uma única junção *p-n*, segundo Shockley e Queisser,[7,8] depende de vários fenômenos básicos, entre eles: i) somente fótons com energias maiores do que a $\mathbf{E_g}$ do material semicondutor podem ser absorbidos, excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução[9] e contribuindo para a conversão fotovoltaica; ii) fótons com energias menores do que a $\mathbf{E_g}$ não excitam elétrons e suas energias são convertidas em energia térmica; iii) alguns fótons com energias bem acima das da $\mathbf{E_g}$ podem excitar elétrons até estados de energia bem maiores do que o fundo da banda de condução; mas como o tempo de vida destes estados de energia é muitíssimo curto (da ordem de 10^{-8} s), estes elétrons altamente energizados ("*quentes*") rapidamente perdem sua energia extra num processo denominado termalização (*conversão da energia solar em excesso em energia térmica*)[10] e caem para o fundo da banda de condução, não contribuindo para a conversão fotovoltaica. Estes dois últimos fenômenos representam perdas energéticas (do espectro) que somadas às perdas por recombinação (radiação, principalmente) e outras, diminuem consideravelmente a ECE.

2. A ECE é definida então como a relação entre a energia ou potência elétrica proporcionada pela célula solar ("*output*") e a energia ou potência proveniente do sol P_{in} ("*input*") ou:

$$ECE = V_{OC}\ I_{SC}\ FF/P_{in} \qquad (1)$$

, onde V_{OC} = tensão elétrica de circuito aberto ou a máxima tensão elétrica proporcionada pela célula solar (ocorre quando a corrente elétrica é zero, ou seja, os terminais estão isolados), I_{SC} = corrente de curto-circuito ou a corrente através da célula solar quando a tensão elétrica através dela é zero (foto-corrente máxima) e FF = fator de preenchimento ("*fill fator*"). A I_{SC} ocorre devido à foto-geração e coleta dos portadores de carga; logo será a maior corrente elétrica que pode ser obtida da célula solar,[11] como mostrado na Figura 15.2a.

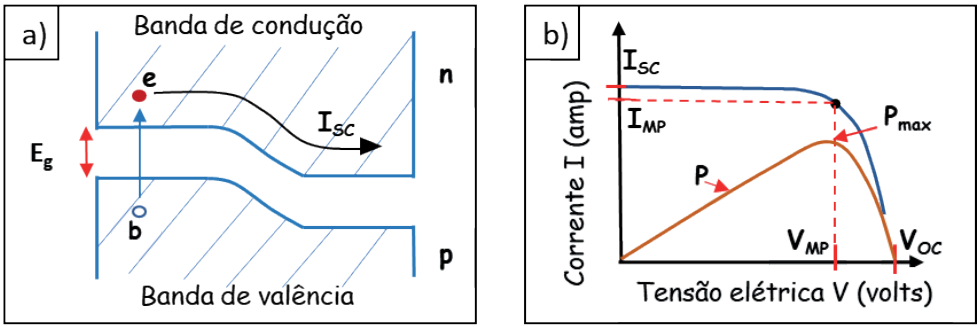


Figura 15.2. a) Significado de I_{SC}; b) Curva característica de corrente I versus tensão elétrica V para uma célula solar.

O FF pode ser expresso em termos da razão: $V_{MP}I_{MP}/V_{OC}I_{SC}$, onde V_{MP} e I_{MP} são a tensão e correntes elétricas, respectivamente, nas quais a potência máxima $P_{max} = V_{MP}I_{MP}$ é obtida (ou no ponto onde d(P)/d(V) = 0); assim FF possui um valor máximo de 1 (ou 100% se for representado em porcentagem) e leva em conta as perdas que ocorrem no transporte das cargas para os limites da célula solar além das perdas resistivas. Na Figura 15.2b é esquematizada a curva de corrente I versus tensão elétrica V para uma célula solar e os valores de $V_{OC,}$ $I_{SC,}$ V_{MP} e I_{MP} da mesma.

ECE representa, então, a relação entre os elétrons foto-gerados e coletados e o número de fótons incidentes de um dado comprimento de onda (λ).[6,12] Ambos, a V_{OC} e a I_{SF} dependerão então da $\mathbf{E_g}$ do material semicondutor.[11] A ECE pode também ser expressa[12] da seguinte forma:

$$ECE = \frac{\int_0^{\lambda_c} \phi(\lambda)\frac{hc}{\lambda}d\lambda \; E_g \int_0^{\lambda_c} \phi(\lambda)d\lambda}{\int_0^{\infty} \phi(\lambda)\frac{hc}{\lambda}d\lambda \int_0^{\lambda_c} \phi(\lambda)\frac{hc}{\lambda}d\lambda}(1-R)QE_{op}\eta_g QE_{el}\frac{A_f}{A_{tot}}q\frac{V_{oc}}{E_g}FF \qquad (2)$$

onde ϕ (λ) é a densidade de fluxo de fótons incidentes, R é a refletância total, QE_{op} é a eficiência quântica interna, η_g é a eficiência quântica de geração de portadores de carga, QE_{el} é a eficiência quântica elétrica ou probabilidade de um portador de carga foto-gerado ser coletado, A_f é a área da célula não coberta pelo eletrodo, A_{tot} é a área total da célula e q é a carga do elétron.

Shockley e Queisser[8] ainda demostraram que:

$$\lim_{V \to 0} V_{OC} = E_g \qquad (3)$$

Logo, a ECE dependerá da $\mathbf{E_g}$ do material semicondutor, do espectro da luz incidente e das perdas.

A irradiação solar, ou seja, a potência por unidade de área recebida do sol (em W/m²) depende de λ, como explicado anteriormente. Esta irradiação é maior entre 300-800 nm, ou seja, entre 4,1 e 1,6 eV. Shockley e Queisser calcularam então, em 1961,[8] a eficiência máxima para uma célula solar de junção única *p-n*, para um material com $\mathbf{E_g}$ =

1,1 eV, assumindo que o único mecanismo de recombinação dos pares elétrons-buracos ocorria por radiação, resultando em uma eficiência teórica de 30%. Este cálculo foi feito assumindo o comportamento do sol similar ao de um corpo negro, com uma temperatura de 6000 K, que corresponde a uma irradiação solar com densidade de potência integrada de 1576,7 W/m^2. [13]

Hoje em dia, a irradiação solar sobre a Terra é definida pela norma da ASTM G173-03, na qual são definidos dois tipos de irradiação solar: a "normal direta" e a "hemisférica sobre superfície inclinada a 37º", denominadas AM 1,5D e AM 1,5G, respectivamente.[13] A densidade de potencia da AM 1,5D é 900,1 W/m^2 enquanto que a da AM 1,5G é 1000,4 W/m^2, valores menores do que os utilizados por Shockley e Queisser. Utilizando a irradiaçao AM 1,5G a T = 298,15 K, o valor da eficiencia maxima para uma célula de junção única *p-n* foi recalculado,[13] levando ainda em consideração outras perdas como absorção da luz e espalhamento; neste caso a eficiencia subiu para 33,16% para um semicondutor com $\mathbf{E_g}$ = 1,34 eV (928 nm).

O espectro de irradiação solar AM 1,5D vai de 300 nm (4,1 eV) até aproximadamente 2500 nm (0,5 eV); logo, para absorver 100 % da energia solar, o material semicondutor deveria ter um $\mathbf{E_g}$ = 0,5 eV. Células solares a base de Si ($\mathbf{E_g}$ = 1,13 eV) podem absorver no máximo 77% da irradiação solar AM 1,5D. Ou seja, quanto maior $\mathbf{E_g}$, menor a % de absorção dos fótons. Logo, seja qual for o projeto para melhorar a eficiência, propriedades básicas do material semicondutor,[14] como $\mathbf{E_g}$, afinidades eletrônicas, contatos metálicos, coeficientes de absorção, mobilidades dos portadores de carga, tempos de vida dos mesmos, constantes da rede cristalina, velocidades de recombinação na superfície, interfaces e contornos de grãos, coeficientes de expansão, índices de refração, entre outras, devem ser analisados conjuntamente e optimizados.[14]

As perdas energéticas podem diminuir sensivelmente esta eficiência; perdas podem ocorrer por reflexão dos fótons, por absorção de fótons, por defeitos estruturais do material, por termalização (como explicado anteriormente), por coleta ineficiente dos fótons, por resistências do circuito e outros mecanismos.[15] Assim, para minimizar estas perdas energéticas, e as que ocorrem pelos diferentes mecanismos de recombinação, inúmeras arquiteturas (por exemplo, múltiplas junções) têm sido criadas e novos materiais (por exemplo, perovskitas) têm sido desenvolvidos, permitindo a ultrapassagem do limite teórico de Shockley e Queisser.[16–19]

O Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, do inglês *National Renewable Energy Laboratory*)[20] classifica as células solares em relação ao tipo de família de semicondutores e tecnologias das quais as mesmas são feitas; esta classificação inclui *c*élulas multi-junções, células de GaAs de junção única, células de Si cristalinas, tecnologias de filmes finos e tecnologia*s emergentes.*[20] Entre 2020 e 2021, por exemplo, a máxima eficiência[20] conseguida em células solares *multi-junções* em escala laboratorial foi de 47,1% (quatro junções ou mais com concentrador da luz solar). Dentre as *células de*

junção única *GaAs*, a máxima eficiência obtida foi de 30,5% (também com concentrador de luz solar); dentre as *células de Si cristalinas* a máxima eficiência foi de 27,6% (monocristal, com concentrador de luz solar). No mesmo período, utilizando a *tecnologia de filmes finos*, obteve-se uma eficiência de 23,4% para uma combinação de Cu, In, Ga e Se (CIGS), e finalmente para a *tecnologia de células fotovoltaicas emergentes*, a eficiência máxima obtida foi de 29,5% (combinação de perovskita com Si).[20]

As células baseadas em perovskita foram as células solares que apresentaram o maior crescimento em eficiência de todas as células solares pesquisadas;[20] num intervalo de 7 anos, entre 2013 e 2020, as mesmas apresentaram um aumento de 15,5% em eficiência.[20]

15.2 RELEVÂNCIA DO USO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM CÉLULAS SOLARES

Como descrito anteriormente, até 2021, as células solares que apresentaram maior eficiência foram as células com 4 junções ou mais, com concentrador solar. As células *multijuncões* utilizam várias camadas finas superpostas de diferentes materiais semicondutores com diferentes $\mathbf{E_g}$'s, formando diferentes junções *p-n*, as quais absorvem diferentes λ do espectro solar. A produção deste tipo de célula requer, entre outras variáveis, que estas camadas sejam extremamente finas. Numa célula industrial de Si, por exemplo, a camada do material emissor (que separa os portadores de carga) possui espessura de aproximadamente 300 nm.[12] Já em células com hetero-junções, as camadas do Si amorfo *p* e *n* possuem espessura de 10 nm.[12] Arranjos na forma de pilares de Si[21] também mostram que quanto mais finas as junções *p-n*, maior a eficiência da célula, porque maior a área superficial e maior a absorção dos fótons; por exemplo, enquanto arranjos de Si na forma de filmes finos absorvem 0,7 do espectro solar (numa escala de 0 a 1), arranjos na forma de nanofios absorvem 0,8.[21]

Objetivamente, na escolha de uma arquitetura ótima para uma célula solar devem-se levar em consideração os seguintes fatores, entre outros:

a. ***E_g do material:*** Fótons com energias iguais a $\mathbf{E_g}$ serão eficientemente absorvidos, sem perda de energia por calor.

b. ***Absorção dos fótons***: O coeficiente de absorção do material α ($\alpha = 4\pi k_e/\lambda$, onde k_e= coeficiente de extinção) determinará a distância de penetração de luz de um dado λ antes de ser absorvida e influenciará então na espessura do material, já que a distância de absorção $l_a \approx 1/\alpha$. Logo, quanto maior α, menor l_a.

c. ***Geração do par elétron-buraco***: A taxa de geração do par elétron-buraco G ($G = \alpha N e^{-\alpha x}$, onde N = fluxo de fótons e x = distância dentro do material) mostra que a geração é máxima na superfície do material semicondutor (x=0) e diminui a medida que x aumenta. Logo, quanto mais fino o material, mais eficiente a geração.

d. ***Distância de difusão:*** É a distância média l_d que um portador de carga pode percorrer após a sua geração antes de se recombinar ($l_d = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\frac{\mu k T \tau}{q}}$, onde D é a difusividade (cm^2/s), t o tempo de vida do portador de carga (s), μ a mobilidade do portador de carga ($cmV^{-1}s^{-1}$), k = constante de Boltzman (1.38 x $10^{-23}JK^{-1}$) e T = temperatura (K)). A mobilidade μ está ligada à condutividade elétrica σ do material, já que σ = nqμ, onde n é o número de portadores de carga, e pode diminuir se o número de defeitos ou impurezas do material for elevado.

e. ***Interface p-n:*** Quanto maior a área da junção, maior será a eficiência da transferência dos portadores de carga.

Estes fatores são os que devem ser levadas em consideração para a otimização da eficiência; porém, alguns materiais, mesmo com um $\mathbf{E_g}$ adequado, apresentam resistividades elétricas elevadas (o que reduz o l_d dos portadores de carga). Desta forma, diferentes projetos de células solares têm sido criados nos quais as áreas interfaciais das junções *p-n* e as áreas entre os materiais semicondutores e os eletrodos são aumentadas, ao mesmo tempo em que as distâncias que os portadores de carga têm que percorrer são reduzidas.

Em 2005[22,23] foi mostrado que o uso de uma junção *p-n* na forma de nano-hastes ou nano-fios (junção *p-n* radial) aumentaria a eficiência de células solares a base de Si de 1,5% (junção *p-n* planar) para 11% (junção radial), assumindo que ambas estruturas tivessem a mesma espessura L e o mesmo l_d = 100 nm (valor considerado baixo), direção da luz paralela ao eixo principal das nano-hastes e direção de difusão dos portadores de carga perpendicular a este eixo, como mostrado esquematicamente na Figura 15.3. Na estrutura planar (Fig. 15.3a) observa-se que o éxciton, se tiver longe da interface, terá um l_d menor do que a distância que a carga terá que percorrer até a interface *p-n* (l_p); por outro lado, na estrutura de nano-hastes (Fig. 15.3b) se o raio da haste R ≈ l_d, a carga poderá percorrer l_p. No caso de nanofibras, pode-se especular que R < l_d, ou seja, as nanofibras poderiam ter dimensões menores do que l_d.[24]

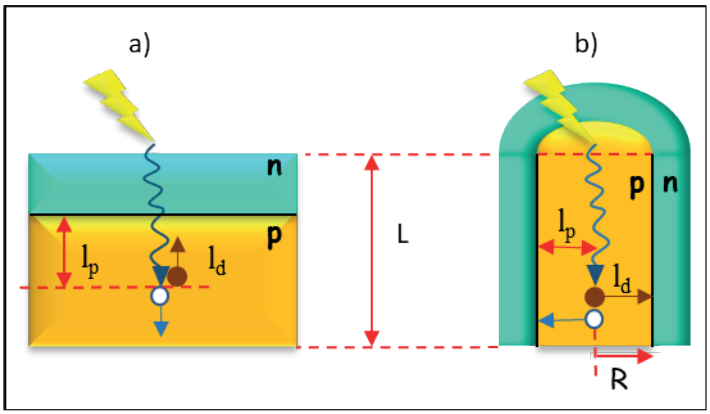


Figura 15.3. a) Junção *p-n* planar; b) Junção *p-n* radial. L = espessura da junção; R= raio da haste ou nanofibra.

Conclui-se então que o aumento da área interfacial da junção, combinada ao decréscimo da espessura da camada ou camadas do material semicondutor contribuem para o aumento da eficiência das células solares. Nanofibras dos materiais semicondutores possuem estas duas vantagens: elevada área superficial e diâmetros reduzidos, da ordem de nanômetros.

O uso de nanofibras para melhorar a *região de depleção* e aumentar a eficiência foi demostrado em 2013[25] para células de Si. Neste caso, uma região de depleção de espessura constante (100-300 nm), com elevada área superficial e porosidade foi desenvolvida utilizando nanofibras de Si, depositadas na camada *n* (Si dopado com Sb); a camada *p* (também de Si) foi adicionada em cima das nanofibras formando um sanduiche *n-região de depleção-p*. Esta célula teve eficiência de 12,1%, maior do que a célula de Si cristalino (10,1%) demostrando o potencial de uso de nanofibras em células solares.

Diferentes arquiteturas envolvendo fios ("*wires*") tem se mostrado promissoras; por exemplo, em estudo recente[26] células solares a base de TiO_2 e o corante N719 ($C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$), pertencente ao grupo de *células solares sensibilizadas por corantes ou DSSC*, mostraram uma eficiência de 9,1%; já células a base de TiO_2 com a perovskita orgânica $CH_3NH_3PbI_3$, com *junções p-i-n*, onde *i* é a camada intrínseca (sem dopagem), tiveram eficiência de 3,85%. Estas eficiências ainda são pequenas se comparadas com as tradicionais de Si, que atingem eficiências ao redor de 20%. No caso das perovskitas orgânicas, elas se apresentam como boas alternativas para serem utilizadas na forma de fios porque possuem maiores l_d.[26] Células solares a base de perovskitas orgânicas ou inorgânicas são chamadas de *PSC*.

O uso de nanofibras eletrofiadas tem sido bastante explorado em *DSSC.*[27] Estas células consistem basicamente em 4 camadas: foto-anodo (consistindo em um substrato condutor transparente e um semicondutor tipo *n*), corante, eletrólito (geralmente líquido)

e contra-eletrodo. O substrato condutor transparente mais utilizado é o oxido de estanho dopado com flúor (FTO) enquanto o semicondutor tipo *n* mais utilizado é o TiO_2. O corante absorve a luz, os seus elétrons são excitados e fluem então para a banda de condução do semicondutor tipo *n* (ou seja, perde elétrons). Do semicondutor, os elétrons fluem para o condutor transparente de onde são transferidos para o circuito externo. Após fluírem no circuito externo, os elétrons são reintroduzidos na célula solar através do contra-eletrodo, fluindo posteriormente para o eletrólito. Este último transfere os elétrons de volta para o corante, regenerando o mesmo, como mostrado na Figura 15.4a.

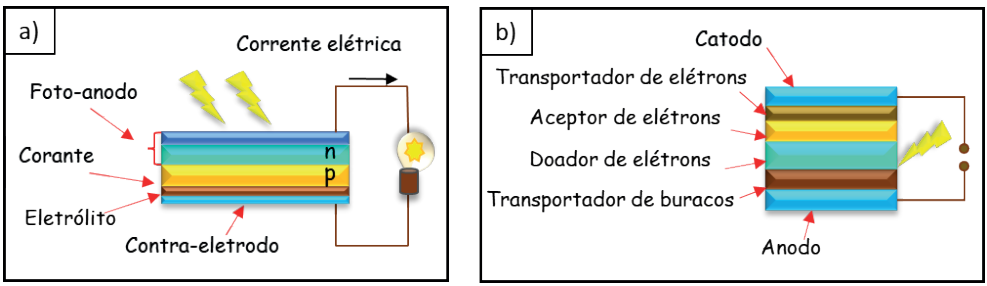


Figura 15.4. a) Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC); b) Esquema de uma fotovoltaica orgânicas (OPV).

Para uma máxima transferência de elétrons do corante para o semicondutor tipo *n*, ambos materiais devem apresentar uma elevada área interfacial, de forma que o semicondutor absorva o corante e o eletrólito; uma das formas de aumentar esta área interfacial é produzindo nanofibras eletrofiadas do semicondutor tipo *n*. Nanofibras de TiO_2, ZnO e Nb_2O_5 puros, além de combinações de TiO_2 com óxido de grafeno, com SnO_2, com Ag, ZrO_2 e grafeno tem sido utilizadas no foto-anodo de *DSSC*;[27] a máxima eficiência conseguida em 2012 foi de 7,6%, utilizando nanofibras de TiO_2 com grafeno.

Estudos recentes tem ainda modificado o foto-anodo adicionando nanofibras eletrofiadas de $FePt/TiO_2$.[28] Neste caso, a ECE obtida com a modificação foi de 4,41%, sendo portanto superior quando comparada com a ECE da mesma *DSSC* utilizando somente TiO_2 (3,79%). O mesmo grupo ainda modificou o foto-anodo com nanofibras eletrofiadas de $g\text{-}C_3N_4/TiO_2$[29] obtendo uma ECE de 5,22%, novamente um aumento em relação à *DSSC* com foto-anodo de TiO_2.

O contra-eletrodo também deve ter uma elevada área interfacial com o eletrólito para otimizar a transferência dos elétrons para o corante. Trabalhos recentes mostraram o potencial de utilização de nanofibras eletrofiadas para aumentar esta transferência. Por exemplo, nanofibras de carbono (NFC) com $NiMoS_3$,[30] produzidas pela eletrofiação de seus precursores e posterior sinterização, foram utilizadas como contra-eletrodo, obtendo-se uma ECE de 8,7%, contra uma ECE de 7,53% para a mesma *DSSC* na qual foi utilizada

Pt. O mesmo grupo[31] produziu NFC por eletrofiação, as quais foram imersas em solução de precursores de Bi_2MoO_6, e o uso destas nanofibras como contra-eletrodo permitiu obter uma ECE de 9,02%.

O eletrólito também tem sido substituído por nanofibras eletrofiadas.[27] Neste caso, existe uma grande vantagem já que os eletrólitos tradicionais são geralmente líquidos; assim, no seu lugar podem ser utilizadas nanofibras sólidas ou semissólidas. Nanofibras eletrofiadas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poliacrilonitrila (PAN),[32] de acetato de celulose (CA),[33] de SiO_2,[34] PAN,[35] do copolímero PVDF-Hexafluoropropileno (HFP),[36] de poli(oxido de fenileno) bicarbonatado/poli(acrílico),[37] de PVDF-HFP com poliestireno (PS),[38] de PAN-CoS,[39] de polimetilmetacrilato (PMMA) com PVDF e polietileno glicol (PEG),[40] e de PVDF-LiCl[41] tem sido pesquisadas como substitutas de eletrólitos. Por exemplo, nanofibras de PVDF-LiCl fizeram com que uma *DSSC* apresentasse eficiencia de 8,73%, em 2017.[27]

Nanofibras eletrofiadas tem sido também testadas em *PSC* a base de perovskitas organicas $CH_3NH_3PbI_3$. Estas células utilizam geralmente um filme de material transportador de elétrons como o TiO_2, dentro do qual é embebido o material absorvedor de luz, no caso a perovskita.[18] Experimentos foram feitos substituindo o filme de TiO_2 por nanofibras de TiO_2, nas quais a perovskita orgânica foi depositada. Observou-se que nanofibras com diâmetros entre 120-200 nm apresentavam melhores propriedades elétricas e melhor estrutura porosa. Também foi analisada a influência da espessura dos filmes de nanofibras nos valores de I_{sc}, V_{oc} e eficiência; concluiu-se, então, que à medida que a espessura destes filmes aumentava (de 413 até 1215 nm), tanto a I_{sc} como a V_{oc} e consequentemente a eficiência decresciam de 9,82% para 2,49%. Ou seja, quanto menor a espessura da manta de nanofibras de TiO_2, maior a eficiência. O comportamento foi atribuído à probabilidade de as taxas de recombinação serem maiores nos filmes mais grossos devido ao aumento de armadilhas e à menor absorção da luz pela perovskita depositada, já que a sua penetração nos filmes mais grossos seria menor. Células planares similares com a mesma espessura de 413 nm apresentaram ainda menor eficiência, 3,11%.[18]

No caso de células solares a base de moléculas orgânicas, as chamadas fotovoltaicas orgânicas (*OPV*) ou células poliméricas, algumas das camadas tem também sido substituídas por nanofibras eletrofiadas. As *OPV* consistem basicamente em materiais doadores de elétrons (ou absorvedores da luz) e materiais aceptores de elétrons. Para facilitar o transporte dos portadores de carga são utilizadas outras camadas de materiais transportadores de elétrons e transportadores de buracos, como mostrado esquematicamente na Figura 15.2b. O ZnO é um dos materiais mais utilizados como camada transportadora de elétrons. Recentemente, nanofibras deste material tendo como materiais aceptores e doadores de elétrons uma blenda do polímero PTB7 $(C_{41}H_{53}FO_4S_4)_n$ (doador de elétrons) com o fulereno ($C_{82}H_{14}O_2$) ou $PC_{70}BM$ (aceptor de elétrons) resultou numa eficiência de 7,6%, mostrando novamente a melhoria da eficiência com o aumento da área interfacial entre a camada transportadora e os materiais da camada ativa.[42]

15.3 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

Como explicado anteriormente, os dispositivos fotovoltaicos são compostos por diferentes partes e que envolvem diferentes materiais, porém a região mais importante onde as nanofibras podem ser utilizadas é na camada ativa como material absorvedor, onde o efeito fotovoltaico acontece efetivamente. Nessa região é necessário, por exemplo, um material absorvedor com $\mathbf{E_g}$ entre 1.1 e 1.8 eV, com apropriado l_d e com estabilidade das propriedades ao longo do tempo. Ademais, requerem-se boas propriedades de junção entre as camadas.[14]

Atualmente a maioria dos dispositivos comerciais são compostos por Si, que possui uma $\mathbf{E_g}$ de 1,12 eV e condutividade elétrica na ordem de 10^{-5} $S.cm^{-1}$; porém estes dispositivos ainda apresentam eficiência abaixo de 30%, deficiência de baixa absorção e custo relativamente alto, quando comparado à tecnologias a base de petróleo.[12,43,44] Assim, nos últimos anos, estudos têm sido feitos na procura principalmente de novos materiais fotovoltaicos.

As perovskitas (materiais com estrutura química do tipo $A^+B^+X^-_3$) surgiram como potenciais candidatas para a substituição do Si como material absorvedor em células solares por serem materiais de baixo custo e de fácil processabilidade. As perovskitas mais estudadas são as orgânica-inorgânicas como os haletos de metilamônio de Pb ou Sn ($CH_3NH_3(Pb,Sn)X_3$) onde X pode ser Cl, Br ou I, que já apresentaram eficiência relativamente elevada (a mais alta até o momento foi de 25,5%),[13] e podem ser aplicadas em células solares flexíveis. Apesar de muito promissoras, as perovskitas orgânica-inorgânicas apresentam duas desvantagens relevantes: toxicidade (principalmente as que possuem Pb em sua composição), além da baixa estabilidade em condições ambientais normais.

Desse modo, outras perovskitas na forma de óxidos (que apesar da maior $\mathbf{E_g}$, são mais estáveis) também têm sido estudadas para aplicação em células solares. Entre estas perovskitas, as mais investigadas tem sido: $BiFeO_3$ ($\mathbf{E_g}$ >2,5 eV), $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ($\mathbf{E_g}$ >3,4 eV), $BaTiO_3$ ($\mathbf{E_g}$ >3,0 eV), $KNbO_3$ ($\mathbf{E_g}$ >2,5 eV), entre outras. Esses óxidos apresentam outra propriedade muito interessante para aplicação em célula solar: a ferroeletricidade (polarização elétrica espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo). Óxidos ferroelétricos têm chamado atenção pois essa propriedade, teoricamente, eliminaria a necessidade de uma junção *p-n* já que a separação elétron-buraco aconteceria espontaneamente através da polarização (como mostrado esquematicamente na Fig. 15.5) e ainda possibilitaria a obtenção de eficiências maiores que o limite Shockley-Queisser. Com o objetivo de reduzir a $\mathbf{E_g}$ e manter a propriedade ferroelétrica, alguns pesquisadores[24,45–47] sintetizaram novas perovskitas baseadas nas estruturas de algumas das já mencionadas anteriormente, como a $KBiFe_2O_5$ (derivada da $BiFeO_3$) e a $K_{0.9}$ $Ba_{0.1}Ni_{0.05}Nb_{0.95}O_3$ (KBNNO), derivada da $KNbO_3$, com $\mathbf{E_g}$ de 1,6 e 1,4 eV, respectivamente, aumentando ainda mais o potencial de uso desses óxidos na camada ativa de células solares.

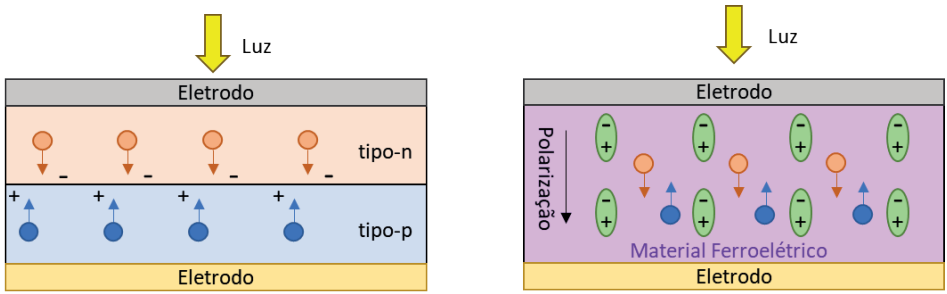


Figura 15.5. Representação esquemática da separação de cargas em um dispositivo fotovoltaico com junção *p-n* (à esquerda) e em um dispositivo com um material ferroelétrico (à direita) como camada ativa.

Além da camada ativa, nanofibras também podem ser aplicadas como eletrodos (material transportador de elétron ou transportador de buracos). Materiais semicondutores como os óxidos TiO_2 ($\mathbf{E_g}$ =3,2 eV), ZnO ($\mathbf{E_g}$ =3,4 eV) e SnO_2 ($\mathbf{E_g}$ =3,7 eV) são bons transportadores de elétrons por possuírem uma $\mathbf{E_g}$ relativamente alta[48] (ou seja, não absorvem luz solar e geram elétrons), possuem alta mobilidade de elétrons e estabilidade fotoquímica. Geralmente são sintetizados de forma bastante simples e por meio de uma vasta gama de processos. Nanofibras desses materiais são amplamente estudadas para serem aplicadas em *DSSC* por conta da elevada área superficial e facilidade de permeação do corante entre as fibras.

A grande maioria das nanofibras aplicadas em células solares são de materiais cerâmicos; porém, o uso de polímeros para tal finalidade vem crescendo por conta do avanço dos estudos em polímeros condutores como os politiofenos e o poli (3,4-etileno dioxitiofeno): poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), por exemplo; nesse caso o polímero precisa ser solúvel em algum solvente para que o processo de eletrofiação seja viável. A eficiência das *OPV*s ainda está bem abaixo dos demais dispositivos solares, porém ainda muita pesquisa pode ser feita.

15.4 EXEMPLOS PRÁTICOS DE FIBRAS ELETROFIADAS EM CÉLULAS SOLARES

A seguir serão apresentados alguns trabalhos recentes sobre o uso de nanofibras eletrofiadas em células solares. Mahmood *et al.*[49] produziram nanofibras de ZnO dopado com In para serem utilizadas como material transportador de elétrons em *PSC.* O processo de eletrofiação foi feito utilizando vidro e FTO como substrato, uma solução contendo polivinilpirrolidona (PVP) como polímero, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $InCl_3$ como precursores inorgânicos, e uma mistura de etanol com água como solvente. Após a eletrofiação, as nanofibras foram submetidas a tratamento térmico a 430 °C, obtendo-se nanofibras com diâmetro entre 120 e 200 nm. O dispositivo final apresentou a seguinte configuração: vidro/

FTO/camada de bloqueio de ZnO/nanofibras ZnO dopado/$CH_3NH_3PbI_3$/spiro-MeOTAD/Ag. O spiro-MeOTAD (do inglês, 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene) é um material comumente utilizado em células solares como transportador de buracos, principalmente nas *PSC*.[50] Pesquisadores[29] mostraram que uma estrutura empregando nanofibras de ZnO dopado com In eleva a eficiência de conversão de energia para 17,18%, enquanto a estrutura mesoporosa (que é usada convencionalmente) apresentou uma eficiência de 10,14%. O melhor desempenho do dispositivo foi atribuído à alta porosidade das nanofibras e transferência de carga aprimorada nas interfaces ZnO/perovskita/spiro-MeOTAD.

Com a finalidade de aumentar ainda mais a área superficial, outros processos podem ser realizados após a eletrofiação como formação de uma estrutura hierárquica. Neste sentido, Dissanayake *et al*.[51] realizaram a deposição de nanopartículas de TiO_2 sobre nanofibras eletrofiadas também de TiO_2, processo esse que aumentou a eficiência do dispositivo do tipo *DSSC* de 5,38% (quando somente nanopartículas de TiO_2 foram usadas) para 7,09% (quando a combinação de nanofibras com posterior deposição de nanopartículas foi utilizada). Mahmood *et al*.[52] utilizaram um processo similar; nesse trabalho, nanofibras de TiO_2 foram modificadas com nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por rota hidrotermal. A estrutura final obtida foi denominada de "*hiper ramificada*", e o dispositivo final apresentou a seguinte configuração: vidro/FTO/nanofibras ou estrutura *hiper ramificada*/$CH_3NH_3PbI_3$/spiro-MeOTAD/Ag. O dispositivo com a estrutura *hiper ramificada* apresentou uma eficiência de até 14,75%, enquanto o dispositivo contendo apenas as nanofibras apresentou 12,25% como valor máximo de eficiência, indicando que uma estrutura hierárquica pode ser ainda mais vantajosa para aumentar a eficiência de conversão de energia. A Figura 15.6 ilustra de forma esquemática a diferença entre uma morfologia composta apenas por nanofibras e uma morfologia com estrutura hierárquica (nanofibras + nanopartículas). Neste último caso, é importante que as nanopartículas sejam de dimensão igual ou inferior à dimensão do diâmetro das fibras, para que o efeito desejado seja obtido.

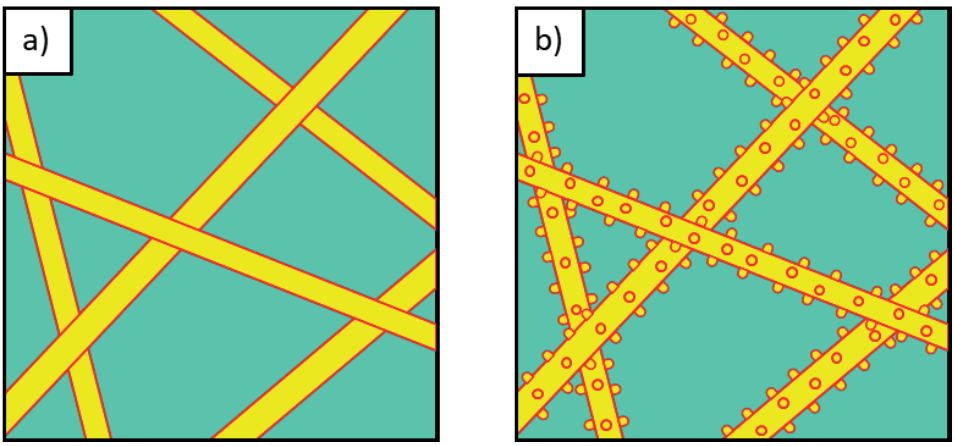


Figura 15.6. Representação esquemática de fibras eletrofiadas sem nenhum tratamento posterior (à esquerda) e fibras com partículas em sua superfície, formando uma estrutura hierárquica (à direita).

Além da estrutura hierárquica, fibras porosas também são promissoras para aplicação em células solares. Chen *et al.*[53] produziram fibras porosas de TiO_2, cuja porosidade foi formada através da inserção de óleo de parafina na solução precursora, formando assim uma emulsão. Após o processo de calcinação o polímero precursor e o óleo de parafina foram decompostos, formando fibras porosas (Fig. 15.7). O formato e tamanho dos poros podem ser modificados de acordo com as condições de eletrofiação, como a vazão da solução, por exemplo. Foram preparados dispositivos *DSSC* com duas configurações de foto-anodos, sendo um com apenas nanopartículas comerciais (P25) e outro com as fibras sobre as nanopartículas P25 (Fig. 15.7). Os autores observaram que a inserção de uma camada (≈ 5µm de espessura) de fibras porosas resultou em um dispositivo com eficiência de 8,53%; por outro lado, o dispositivo sem as fibras apresentou uma eficiência de 7,79% (os foto-anodos possuíam a mesma espessura total).

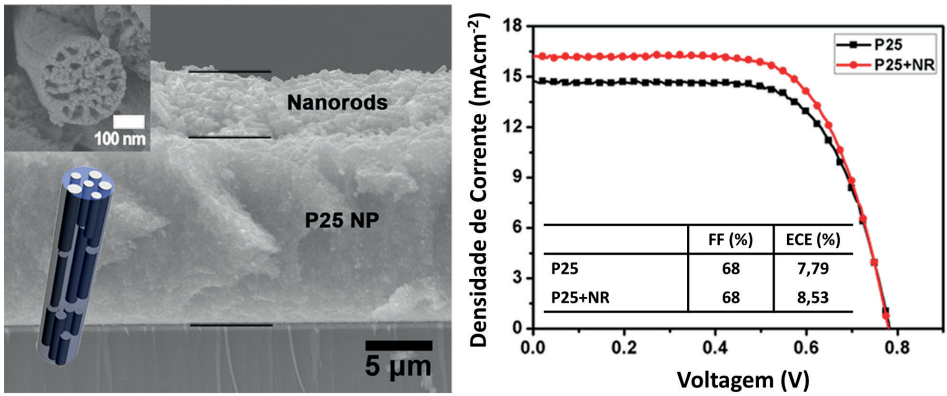


Figura 15.7. Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de foto-anodo estruturado com camada inferior de nanopartículas P25 e camada superior de fibras porosas de TiO_2 (à esquerda). Comparação entre as curvas de densidade de corrente versus voltagem das células baseadas no fotoanodo de dupla camada e camada única (à direita). Adaptada com permissão da referência [53]. Copyright 2013 American Chemical Society.

As nanofibras ainda podem ser usadas como uma camada adicional entre a camada ativa e um dos eletrodos (Fig. 15.8), facilitando assim a coleta do portador de carga gerado. Zhuang *et al.*[54] utilizaram essa técnica para aumentar a eficiência em um dispositivo fotovoltaico. Os autores fizeram a eletrofiação de uma camada de CuO, obtendo fibras com 650 nm de diâmetro médio e formando um dispositivo com a seguinte configuração: vidro/FTO/nanofibras CuO/PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_3$/PCBM/Ag. Variando o tempo de eletrofiação entre 0 e 60 segundos os resultados mostraram que a eficiência atinge um valor máximo de 11,6% quando o processo é conduzido por 40 segundos; valores de eficiência menores são obtidos para tempos maiores ou menores que 40 segundos. A Tabela 15.1 mostra os valores de eficiência para os dispositivos de acordo com o tempo de eletrofiação, onde 0 s significa que a eletrofiação não foi utilizada, portanto não há fibras de CuO.

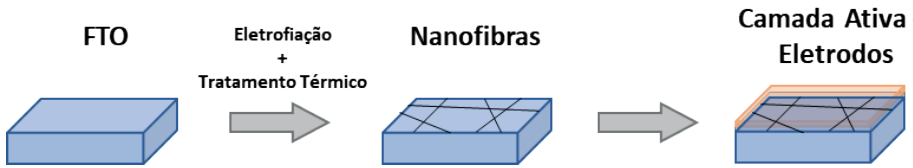


Figura 15.8. Etapas para a construção de um dispositivo com nanofibras como camada auxiliar para aumentar a ECE.

Tabela 15.1. FF e ECE em função do tempo de eletrofiação de nanofibras de CuO.[54]

Tempo de Eletrofiação (s)	FF (%)	ECE (%)
0	53,8	8,7
20	57,3	9,5
40	60,3	11,6
60	58,2	9,1
80	59,0	6,1

Utilizando a mesma técnica (tanto de eletrofiação quanto as etapas envolvendo a construção do dispositivo) que Zhuang *et al.*,[54] Sun *et al.*[55] obtiveram resultados similares, mas nesse caso, as fibras apresentaram diâmetro médio de 190 nm; o dispositivo também tinha configuração diferente (vidro/FTO/nanofibras CuO/PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_3$/PCBM/BPhen/Ag). O BPhen (4,7-difenil-1,10-fenantrolina) é um material utilizado como bloqueador de buracos para confinar os buracos gerados e evitar perdas.[56] Nesse trabalho a eficiência do dispositivo foi avaliada de acordo com a cobertura do substrato pelas fibras (variando de 0 a 9,5%); assim como no trabalho de Zhuang,[54] a eficiência atinge um valor máximo (16,35%) para uma cobertura de 4,2% e valores menores para coberturas maiores ou menores que 4,2% de cobertura (Tabela 15.2). Esses resultados indicam que a presença das fibras auxilia no aumento da eficiência, porém um aumento excessivo da quantidade de fibras influencia negativamente na eficiência devido ao aumento da resistência em série causada pelas fibras e também pela diminuição da absorção de luz pela camada ativa.

Tabela 15.2. FF e ECE em função da porcentagem de cobertura das nanofibras eletrofiadas de CuO como camada aditiva.[55]

Cobertura (%)	FF (%)	ECE (%)
0	76	13,50
2,1	76	14,69
4,2	77	16,35
6,3	77	15,70
9,5	75	13,01

Os trabalhos com nanofibras de materiais absorvedores são mais escassos, principalmente porque as fibras cerâmicas obtidas através da eletrofiação precisam de uma temperatura de síntese relativamente alta (por exemplo, nanofibras de SiO_2 já foram obtidas, mas para a obtenção da fase pura foi necessária uma temperatura de 1400°C).[57] Sendo assim, o caminho mais comum é a eletrofiação das fibras fora do substrato e uma etapa posterior para a deposição das fibras no substrato desejado. Isso faz com que o processo seja mais complexo e reduz a eficiência por conta de propriedades de junção inferiores. Além disso, as fibras obtidas dificilmente são monocristalinas e quanto maior a quantidade de contornos de grão no material absorvedor, menor é a eficiência do dispositivo.[14,15]

A Figura 15.9 mostra cristalitos de fibras de $BiFeO_3$. Melo *et al.*[58] avaliaram as correlações entre os parâmetros de eletrofiação na síntese destas nanofibras e observaram que, independentemente do tipo de coletor e do tratamento térmico, o tamanho médio dos cristalitos das fibras ficou em torno de 10-30 nm (dependendo das condições da eletrofiação). A obtenção de cristalitos maiores (e, portanto, com menor quantidade de contornos de grãos) poderia ser conseguida possivelmente com um recozimento posterior das nanofibras a uma temperatura perto da temperatura de fusão delas. Porém, este tratamento posterior poderia também sinterizar as nanofibras, fazendo as mesmas perderem o seu formato original.

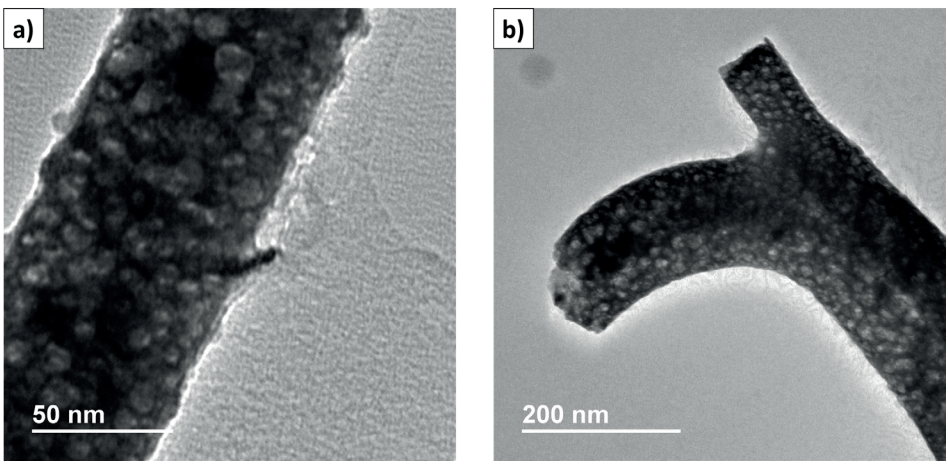


Figura 15.9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofibras eletrofiadas de $BiFeO_3$.

Mesmo com as dificuldades citadas, Chen *et al.*[59] utilizaram nanofibras eletrofiadas da perovskita inorgânica $CsPbX_3$ como material absorvedor, formando um dispositivo fotovoltaico sem a presença de matéria orgânica, e com a seguinte configuração: vidro/FTO/TiO_2/nanofibras de $CsPbX_3$/spiro-MeOTAD/Au. A eficiência de conversão variou entre 5,70 e 7,79% dependendo da combinação entre os haletos Cl, Br e I (Tabela 15.3). Os autores mostraram ainda que fibras em escala nanométrica resultam em dispositivos com

maior eficiência, visto que o uso de microfibras de $CsPbI_3$ com diâmetro médio de 20 µm apresentou uma eficiência de 3,58% enquanto o uso de nanofibras dessa mesma perovskita com diâmetro médio de 120 nm resultou em uma eficiência de 7,79%.

Tabela 15.3. Diâmetro médio, FF e ECE em função da combinação de haletos para a formação da perovskita.[59]

Perovskita	Diâmetro (µm)	FF (%)	ECE (%)
$CsPbCl_3$	0,055	41	6,38
$CsPbCl_2Br$	0,067	43	5,70
$CsPbBr_3$	0,075	65	6,89
$CsPbBr_2I$	0,095	51	6,44
$CsPbI_3$	0,120	53	7,79
$CsPbI_3$	20	37	3,58

Outro uso de fibras eletrofiadas como material absorvedor foi realizado por Pierini *et al.*,[60] ao utilizar nanofibras de poli[3-dodecil tiofeno-co-3-(6-fulereno hexil)tiofeno] (CoP(3DDT)-(C_{60}HT)). Pelo fato do CoP(3DDT)-(C_{60}HT) não ser facilmente "eletrofiável" foi necessário fazer a eletrofiação de uma blenda desse copolímero com PEO dissolvido em clorofórmio. Após a eletrofiação as fibras foram mergulhadas em isopropanol para a remoção do PEO, formando assim fibras de CoP(3DDT)-(C_{60}HT) com diâmetro médio de 850 nm. Estas fibras foram utilizadas em um dispositivo com a seguinte configuração: vidro/ITO/PEDOT:PSS/fibras de CoP(3DDT)-(C_{60}HT)/Al. Os resultados mostraram que uma camada ativa formada por fibras de CoP(3DDT)-(C_{60}HT) forneceu um dispositivo com ECE de 5,58%, frente a 3,47% para uma camada ativa formada por um filme fino do mesmo material, mostrando mais uma vez que a morfologia fibrilar auxilia no aumento da eficiência de conversão energética em células solares.

Nanofibras de óxidos ferroelétricos também foram utilizadas como material absorvedor em dispositivos fotovoltaicos. Fei *et al.*[61] avaliaram o potencial da aplicação de nanofibras de $BiFeO_3$ em dispositivos fotovoltaicos, sem a presença de uma junção *p-n*. O dispositivo analisado apresentou uma eficiência de 0,2% e um FF de 0,25%; apesar dos valores serem baixos, o resultado é bastante expressivo, visto que o $BiFeO_3$ possui uma $\mathbf{E_g}$ elevada e baixa condutividade elétrica.

15.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

As fibras cerâmicas obtidas através do processo de eletrofiação são majoritariamente policristalinas, o que faz com que a eficiência seja reduzida devido à presença dos contornos de grão. Alguns materiais que possuem um grande potencial para serem aplicados como material absorvedor não podem ser sintetizados diretamente sobre o substrato, visto que

a temperatura de síntese geralmente é elevada e pode danificar o substrato. Melo *et al.*[62] mostraram que a síntese da fase KBFO com $\mathbf{E_g}$ de 1,6 eV deve ser realizada em temperaturas em torno de 750°C, que é acima da temperatura de amolecimento dos substratos de vidro usados normalmente nos dispositivos fotovoltaicos; os autores apresentaram ainda uma rota para a obtenção da fase em temperaturas menores, porém observaram que quanto menor a temperatura de síntese, maior a quantidade de fases secundárias e menor a pureza da amostra.

Entre as perovskitas orgânica-inorgânicas, o maior problema é a presença de elementos tóxicos, por esse motivo buscam-se alternativas para esses materiais. Lee *et al.*[63] descobriram 25 estruturas químicas potenciais com $\mathbf{E_g}$ entre 0,239 e 2,197 eV utilizando a técnica de teoria do funcional da densidade (DFT). Além do Sn, elementos como Bi, Ge e Sb são bons substitutos para o Pb; estudos como esse proporcionam uma direção para a síntese de novos materiais e abrem as portas para o aumento da ECE nas *PSC*.

Além destes avanços na descoberta de novos materiais e processamento, o processo de eletrofiação ainda pode ser ajustado e modificado e novas morfologias/ configurações podem ser utilizadas, como é o caso da eletrofiação co-axial, por exemplo. Neste contexto, Dong *et al.* [64] produziram um dispositivo fotovoltaico inteiro com formato de fibra utilizando uma estrutura co-axial. Para isso, os autores fizeram diversas deposições e obtiveram uma fibra com as seguintes camadas (do centro para fora da fibra): Ti/TiO_2 compacto/TiO_2 mesoporoso/ $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_3$/spiro-MeOTAD/Au; o dispositivo no formato de fibra apresentou uma eficiência de 10,79%. A obtenção de uma estrutura co-axial pode ser interessante para garantir as propriedades de junção; porém o processo de eletrofiação co-axial é muito mais complexo do que a eletrofiação convencional, ainda mais se o objetivo for a obtenção de materiais cerâmicos, que passam por um tratamento térmico após a eletrofiação.

Os dispositivos *OPV* também são uma grande tendência devido à leveza e flexibilidade dos materiais envolvidos, mas por enquanto tem aplicação limitada devido à dificuldade de síntese e processamento dos polímeros condutores. Porém, como foi visto, algumas técnicas conseguem contornar essas limitações e obter nanofibras de polímeros condutores através do processo de eletrofiação.

O processo de eletrofiação é extremamente simples, versátil e eficiente para a produção de nanofibras e sua aplicação em células solares. As pesquisas atuais mostram que o uso de fibras eletrofiadas é uma excelente estratégia para se obter dispositivos mais eficientes, apesar das limitações que ainda precisam ser superadas.

REFERÊNCIAS

1. Kitai, A.; *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*; Wiley, 2011.

2. Würfel, P.; *Physics of Solar Cells. From Principles to New Concepts*; Wiley, 2005.

3. Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 114.

4. Tributsch, H.; *Comptes Rendus Chim.* **2006**, *9*, 584.

5. Wettling, W.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 487.

6. Wright, M.; Uddin, A.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *107*, 87.

7. Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J.; *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 347.

8. Shockley, W.; Queisser, H. J.; *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510.

9. Yan, J.; Saunders, B. R.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43286.

10. Mihaylov, D. I.; Hot electron effect in ultrathin photovoltaic devices, North Dakota State University, 2012.

11. Fraas, L.; Partain, L.; *Solar Cells and Their Applications*; Second.; Wiley, 2010.

12. Lee, Y.; Park, C.; Balaji, N.; Lee, Y.-J.; Dao, V. A.; *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 1050.

13. Rühle, S.; *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139.

14. Rothwarf, A.; *Sol. Cells* **1987**, *21*, 1.

15. Hube, R. H.; *Photovoltaic Materials*; Imperial College Press: Londres, 1998.

16. Frohna, K.; Stranks, S. D.; In *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*; Ostroverkhova, O., Ed.; Elsevier, 2019; pp. 211–256.

17. Crossland, E. J. W.; Kamperman, M.; Nedelcu, M.; Ducati, C.; Wiesner, U.; Smilgies, D. M.; Toombes, G. E. S.; Hillmyer, M. A.; Ludwigs, S.; Steiner, U.; Snaith, H. J.; *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2807.

18. Dharani, S.; Mulmudi, H. K.; Yantara, N.; Thu Trang, P. T.; Park, N. G.; Graetzel, M.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N.; Boix, P. P.; *Nanoscale* **2014**, *6*, 1675.

19. Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 391.

20. Laboratory, N. R. E.; Best Research-Cell Efficiency Chart https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

21. Elbersen, R.; Vijselaar, W.; Tiggelaar, R. M.; Gardeniers, H.; Huskens, J.; *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6781.

22. Kayes, B. M.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 114302.

23. Ali, N. M.; Rafat, N. H.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 212.

24. Melo, G. H. F.; Eletrofiação de Nanofibras de KBiFe2O5 com Potencial Aplicação em Células Solares, Universidade Federal de São Carlos, 2020.

25. Salam Mahmood, A.; Venkatakrishnan, K.; Tan, B.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *115*, 58.

26. Adams, G. R.; Okoli, O. I.; *Renew. Energy Focus* **2018**, *25*, 17.

27. López-Covarrubias, J. G.; Soto-Muñoz, L.; Iglesias, A. L.; Villarreal-Gómez, L. J.; *Materials (Basel).* **2019**, *12*, 3190.

28. Nien, Y.-H.; Yong, Z.-R.; Ho, C.-S.; Chou, J.-C.; Lai, C.-H.; Kuo, P.-Y.; Hu, G.-M.; Chang, J.-X.; Lin, Y.-C.; *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2021**, *20*, 507.

29. Nien, Y.-H.; Yong, Z.-R.; Chou, J.-C.; Lai, C.-H.; Kuo, P.-Y.; Lin, Y.-C.; Wu, Y.-T.; Syu, R.-H.; *IEEE Trans. Electron Devices* **2021**, *68*, 4982.

30. Li, Z.; Ma, Z.; Zhang, X.; Du, Q.; Fu, Y.; Shuang, L.; Yang, K.; Li, L.; Lai, W.; Zhang, W.; *J. Alloys Compd.* **2021**, *850*, 156807.

31. Li, Z.; Qi, W.; Li, L.; Ma, Z.; Lai, W.; Li, L.; Jin, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; *Sol. Energy* **2021**, *214*, 502.

32. Sethupathy, M.; Pandey, P.; Manisankar, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, n/a.

33. Weerasinghe, A. M. J. S.; Dissanayake, M. A. K. L.; Senadeera, G. K. R.; Senaviratne, V. A.; Thotawatthage, C. A.; Kumari, J. M. K. W.; *Ceylon J. Sci.* **2017**, *46*, 93.

34. Zhao, X. G.; Jin, E. M.; Park, J.-Y.; Gu, H.-B.; *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *103*, 100.

35. Dissanayake, M. A. K. L.; Divarathne, H. K. D. W. M. N. R.; Thotawatthage, C. A.; Dissanayake, C. B.; Senadeera, G. K. R.; Bandara, B. M. R.; *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 76.

36. Bandara, T. M. W. J.; Weerasinghe, A. M. J. S.; Dissanayake, M. A. K. L.; Senadeera, G. K. R.; Furlani, M.; Albinsson, I.; Mellander, B.-E.; *Electrochim. Acta* **2018**, *266*, 276.

37. Seo, S.-J.; Yun, S.-H.; Woo, J.-J.; Park, D.-W.; Kang, M.-S.; Hinsch, A.; Moon, S.-H.; *Electrochem. commun.* **2011**, *13*, 1391.

38. Park, S.-H.; Won, D.-H.; Choi, H.-J.; Hwang, W.-P.; Jang, S.; Kim, J.-H.; Jeong, S.-H.; Kim, J.-U.; Lee, J.-K.; Kim, M.-R.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 296.

39. Murugadoss, V.; Arunachalam, S.; Elayappan, V.; Angaiah, S.; *Ionics (Kiel).* **2018**, *24*, 4071.

40. Fathy, M.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 6064.

41. Sahito, I. A.; Ahmed, F.; Khatri, Z.; Sun, K. C.; Jeong, S. H.; *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 13920.

42. Mohtaram, F.; Borhani, S.; Ahmadpour, M.; Fojan, P.; Behjat, A.; Rubahn, H.-G.; Madsen, M.; *Sol. Energy* **2020**, *197*, 311.

43. Ma, T.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, K.; Yi, L.; *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 464.

44. Ng, C. H.; Lim, H. N.; Hayase, S.; Zainal, Z.; Huang, N. M.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *90*, 248.

45. Zhang, G.; Wu, H.; Li, G.; Huang, Q.; Yang, C.; Huang, F.; Liao, F.; Lin, J.; *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1265.

46. Nascimento, C. C.; Síntese de Cerâmicas Tipo Perovskita com Potencial Uso em Células Solares, Universidade Federal de São Carlos, 2017.

47. Qi, T.; Grinberg, I.; Rappe, A. M.; *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 1.

48. Lian, J.; Lu, B.; Niu, F.; Zeng, P.; Zhan, X.; *Small Methods* **2018**, *2*, 1800082.

49. Mahmood, K.; Khalid, A.; Ahmad, S. W.; Mehran, M. T.; *Surf. Coatings Technol.* **2018**, *352*, 231.

50. Hawash, Z.; Ono, L. K.; Qi, Y.; *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1700623.

51. Dissanayake, M. A. K. L.; Divarathna, H. K. D. W. M. N.; Dissanayake, C. B.; Senadeera, G. K. R.; Ekanayake, P. M. P. C.; Thotawattage, C. A.; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *322–323*, 110.

52. Mahmood, K.; Swain, B. S.; Amassian, A.; *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2859.

53. Chen, H.-Y.; Zhang, T.-L.; Fan, J.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9205.

54. Zhuang, Z.; Qiu, L.; Dong, L.; Chen, Y.; Chu, Z.; Ma, X.; Du, P.; Xiong, J.; *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 2145.

55. Sun, Q.; Zhou, S.; Shi, X.; Wang, X.; Gao, L.; Li, Z.; Hao, Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 11289.

56. Huang, C.-J.; Chen, K.-L.; Chou, D.-W.; Lee, Y.-C.; Kang, C.-C.; *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1.

57. Liu, Y.; Sagi, S.; Chandrasekar, R.; Zhang, L.; Hedin, N. E.; Fong, H.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 1528.

58. Melo, G. H. F.; Santos, J. P. F.; Gualdi, A. J.; Tsai, C.-M.; Sigmund, W. M.; Bretas, R. E. S.; *Electrospinning* **2017**, *1*.

59. Chen, L.; Chuang, Y.; Yang, W.-D.; Tsai, K.-C.; Chen, C.-W.; Dong, C.-D.; *J. Alloys Compd.* **2021**, *856*, 157426.

60. Pierini, F.; Lanzi, M.; Nakielski, P.; Pawłowska, S.; Urbanek, O.; Zembrzycki, K.; Kowalewski, T. A.; *Macromolecules* **2017**, *50*, 4972.

61. Fei, L.; Hu, Y.; Li, X.; Song, R.; Sun, L.; Huang, H.; Gu, H.; Chan, H. L. W.; Wang, Y.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3665.

62. Melo, G. H. F.; Gualdi, A. J.; Bretas, R. E. S.; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2020**, *17*, 2725.

63. Lee, B. Do; Park, W. B.; Lee, J.-W.; Kim, M.; Pyo, M.; Sohn, K.-S.; *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 782.

64. Dong, B.; Hu, J.; Xiao, X.; Tang, S.; Gao, X.; Peng, Z.; Zou, D.; *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4*, 1900131.

SOBRE OS AUTORES

ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS: É formada em Engenharia Química pela UFMG (1971, MG, Brasil); possui mestrado em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP (1975, SP, Brasil), com doutorado em Engenharia Química pela Washington University at St.Louis (1983, MO, USA) e pós-doutorados na Virginia Polytechnic Institute-State University (1991, VA, USA) e University of Florida (2016, Fl, USA). Foi professora do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar) entre 1972 e 2019, sendo atualmente Professora Titular Visitante do mesmo departamento. A sua área de interesse se concentra em Materiais Poliméricos (reologia, cristalização de polímeros, eletrofiação, nanocompositos poliméricos, materiais para energia). Até o presente orientou 50 Mestres e 25 Doutores, publicou mais de 120 artigos em jornais nacionais e internacionais, 3 livros, 3 capítulos de livros e apresentou mais de 300 trabalhos em congressos nacionais e internacionais; possui ainda 6 pedidos de patentes (sendo um internacional).

http://lattes.cnpq.br/2805349172281345

GUILHERME HENRIQUE FRANÇA MELO: Mestre em Engenharia de Materiais pelo Programa de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (PPGCEM-UFSCar) com a dissertação intitulada "*Eletrofiação de nanofibras de $KBiFe_2O_5$ com potencial aplicação em células solares*". Bacharel em Engenharia de Materiais com ênfase em materiais poliméricos, também na UFSCar. Atualmente aluno de doutorado na *University of Calgary*, Canadá, trabalhando com o estudo do comportamento de blendas poliméricas em fibras obtidas através do processo de eletrofiação. Ao longo da sua carreira trabalhou com materiais poliméricos, com ênfase em eletrofiação de nanocompósitos poliméricos, eletrofiação coaxial, nanotubos de carbonos e nanofibras cerâmicas, atuando na síntese e caracterização dos materiais, com o foco em aplicações voltadas para energia (condutividade elétrica, energia solar e bloqueio de interferência eletromagnética, por exemplo).

http://lattes.cnpq.br/4572506926485001

CAPÍTULO 16

FIBRAS ELETROFIADAS PARA APLICAÇÕES EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

DOI: 10.22533/at.ed.52823131216

Helinando Pequeno de Oliveira
Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro – BA

Mário César Albuquerque de Oliveira
Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro – BA

Ravi Moreno Araujo Pinheiro Lima
Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro – BA

16.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas eficientes de armazenamento de energia é de fundamental importância frente à finitude de fontes fósseis e das mudanças climáticas, o que exalta a necessidade de redução de emissão de gases causadores do efeito estufa e de lixo proveniente dos eletrônicos. Além da geração de energia independente das fontes fósseis, as soluções atuais para armazenadores de energia devem focar na eficiência e também no gerenciamento de resíduos, com a avaliação ambiental do impacto dos materiais utilizados, estabelecendo a redução imediata e acentuada das fontes fósseis de energia. Com isso, além da geração por fontes alternativas de energia, há uma necessidade iminente de desenvolvimento de novos armazenadores de energia que melhorem o desempenho dos dispositivos convencionais disponíveis no mercado.

16.2 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

O armazenamento de energia é realizado de diversas formas, sendo os dispositivos e mecanismos mais comuns: *flywhell*, ar comprimido, energia térmica, energia termoquímica, energia eletroquímica.[1–5]

16.2.1 Flywheel

O sistema *flywheel* tem como princípio o armazenamento de energia elétrica na forma de energia cinética. O uso de peças giratórias que armazenam energia sob forma de energia rotacional requer a redução nas perdas por atrito para melhorar a eficiência com o modo de operação do motor-gerador. Atuando como motor, a energia elétrica é fornecida e então é gerado um campo magnético que é convertido em torque e aplicado ao rotor, o que faz com que seja alimentado todo o sistema. No modo gerador, a energia cinética armazenada no rotor aplica um torque que é então convertido em energia elétrica.[6,7]

Embora tenha baixo custo de manutenção, longa vida útil e alta eficiência, esta tecnologia ainda possui, no entanto, alguns gargalos, dos quais podemos citar: o atrito do ar ao redor da roda (perdas aerodinâmicas), perdas relacionadas com o atrito dos rolamentos e a alimentação do sistema de controle de estabilização.[1]

16.2.2 Ar comprimido

A tecnologia de armazenamento de energia por ar comprimido usa a compressão do ar a pressões muito altas para o armazenamento do ar comprimido em reservatórios como cavernas salinas e formações rochosas porosas. Esse tipo de tecnologia pode ser utilizado em grande escala (chegando a centenas de MW) e inclui vantagens como longa vida útil e alta confiabilidade, sendo que o principal problema para este tipo de tecnologia é a necessidade de grandes reservatórios de ar.[2]

16.2.3 Energia térmica

Os três modos principais para o armazenamento de energia térmica são o sensível, latente e o termoquímico.[8] O armazenamento de energia térmica sensível é aquele em que o fluxo de calor armazenado é seguido do aumento da temperatura do meio em que a energia é armazenada, sendo a água o exemplo de meio mais utilizado. Já o armazenamento de energia térmica latente envolve o processo de mudança de fase do meio de armazenamento. Esse método ganha destaque por apresentar alta densidade de energia, devido ao alto valor do calor latente dos materiais utilizados como armazenadores de energia, o que permite aplicações em larga escala.[7] Por fim, o armazenamento de energia termoquímico é o que usa a energia térmica para estimular uma reação química reversível.

Esses tipos de armazenamento estão presentes em diversas tecnologias encontradas atualmente para armazenamento térmico solar,[9] eficiência energética de edifícios,[10] aplicação de recuperação de calor residual/industrial,[11] conservação térmica e isolamento de edifícios, entre outros.

16.2.4 Energia eletroquímica

Os dispositivos mais comuns que fazem uso de armazenamento de energia eletroquímico são as baterias e supercapacitores.

16.2.4.1 Baterias

A estrutura básica de uma bateria, apresentada na Figura 16.1a, possui um eletrodo negativo (anodo), que age como um agente redutor (doador de elétrons), um eletrodo positivo (catodo), que é um aceitador de elétrons, e um eletrólito, que é um condutor iônico usado para separar o polo negativo do polo positivo.

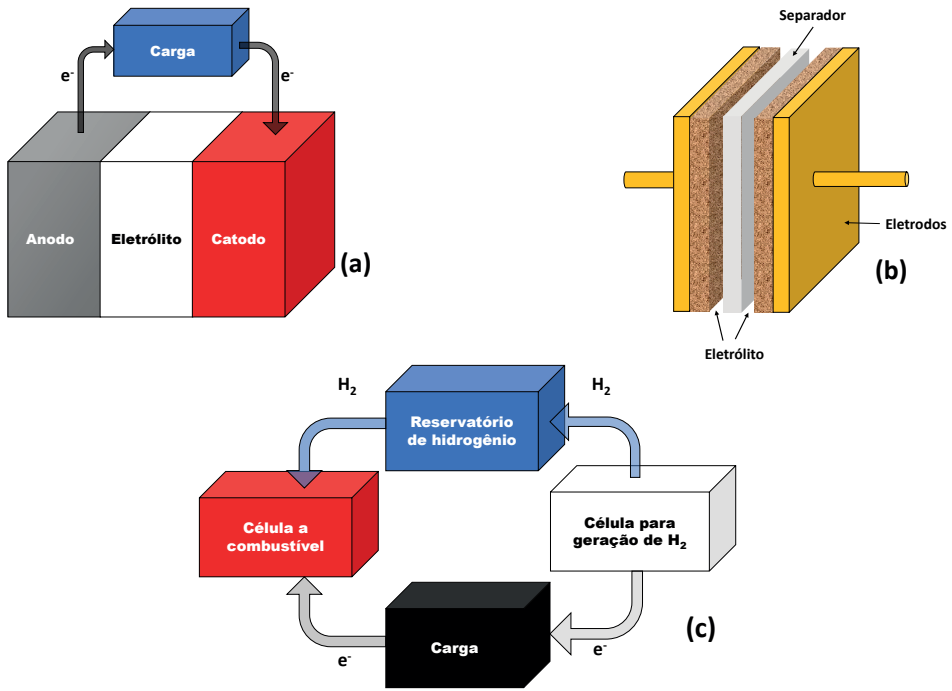


Figura 16.1. Esquema básico de (a) uma bateria, (b) supercapacitor simétrico e (c) célula a combustível conectada a gerador e armazenador de hidrogênio.

Os eletrodos têm papel fundamental no armazenamento de energia, sendo requerida estabilidade estrutural durante o ciclo, o que é observado a partir de uma arquitetura porosa do eletrodo para o transporte de íons de metal alcalino e elétrons livres.[12,13]

Entre os tipos de baterias disponíveis, a bateria de íons de lítio recebe grande atenção devido à sua alta capacitância específica, alta densidade de energia e boa estabilidade cíclica, sendo dominante entre as baterias recarregáveis mais usadas no mercado.[14] Além delas, outras baterias podem ser encontradas no mercado, como as baterias primárias, em que a reação de descarga não é reversível, (como a bateria alcalina, bateria de zinco-carbono) e bateria recarregável (como bateria de chumbo-ácido).[15]

16.2.4.2 Supercapacitores

Os supercapacitores, também chamados de ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, possuem capacitância maior que os capacitores convencionais pois utilizam eletrodos com materiais que possuem área superficial elevada e camada dielétrica delgada,[16,17] sendo capazes de armazenar e liberar sucessivas vezes uma grande quantidade de energia em um curto intervalo de tempo. Essas características de alta densidade de potência e ciclo de vida útil longo viabilizam aplicações em veículos elétricos e híbridos.[18,19]

Dentro do panorama atual para os supercapacitores, alguns fatores são cruciais para seu bom desempenho, tais como: propriedades eletroquímicas dos materiais do eletrodo, eletrólito e janela de potencial dos eletrodos. Esses fatores estabelecem a necessidade de explorar novos materiais com propriedades eletroquímicas superiores.[20] Para tanto, dois mecanismos diferentes são explorados, a saber: o efeito da dupla camada elétrica e a pseudocapacitância.[21–23] No primeiro, o armazenamento de carga ocorre através da separação de cargas (positivas e negativas), ou seja, pelo efeito da atração eletrostática na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Já na pseudocapacitância ocorrem reações químicas redox reversíveis faradaicas. A estrutura básica de um supercapacitor é mostrada na Figura 16.1b.

16.2.4.3 Células a combustível a hidrogênio

O princípio de funcionamento de uma célula a combustível a hidrogênio é baseado na conversão da energia química do hidrogênio em energia elétrica e água.[24] Com o fornecimento constante do gás hidrogênio, passa a existir a interação do gás com os eletrodos na presença de catalisadores (platina, platina-rutênio, platina-irídio, entre outros), o que gera um fluxo de elétrons e espécies H^+ que migram via eletrólito através da membrana transportadora de prótons para o outro eletrodo. A reação completa ocorre de acordo com a Equação 1:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O + \text{energia} \qquad (1)$$

Uma condição necessária é o fornecimento constante de hidrogênio à célula, com o circuito completo (célula de geração de hidrogênio – célula combustível) –esquematizado na Figura 16.1c.

Um sistema completo de célula combustível alimentada por um gerador de hidrogênio é exemplificado na referência [25]. Para este sistema, o anodo de zinco é imerso em um eletrólito contendo solução aquosa de hidróxido de potássio. Com isso, tem-se a ocorrência da reação mostrada na Equação 2:

$$Zn(s) + H_2O(l) \rightarrow ZnO(s) + H_2(g) \qquad (2)$$

Por sua vez, no anodo, o zinco participa da reação e retorna a óxido de zinco em um processo de duas etapas, descrito nas Equações 3 e 4:

$$2Zn + 8OH^- \rightarrow 2Zn(OH + 4e^- \quad (3)$$

$$2Zn(OH(aq) \rightarrow 2ZnO(s) + 2H_2O(l) + 4OH^-(aq) \quad (4)$$

As células combustíveis que usam ácido bromídrico com agente oxidante surgem como alternativas às células regenerativas de H_2/O_2 e à necessidade de metais de transição como catalisadores.[26] Estas células usam a eletrólise do HBr durante a carga, que resulta na sua conversão em H_2 e Br_2. Estes compostos são separados externamente e colocados a interagir novamente em células eletroquímicas com barreira de separador iônico à base de ácido perfluorosulfônico, capaz de separar os meios ricos em H_2 e Br_2.

Para efeito de comparação entre o desempenho de supercapacitores, células a combustível e baterias, pode-se ressaltar que os supercapacitores conseguem entregar milhares de vezes mais potência que uma bateria, considerando a mesma massa de dispositivo, já que armazenam energia por reações de adsorção de superfície de espécies carregadas no material do eletrodo. Dessa forma, e aproveitando as vantagens de cada sistema isolado, novos dispositivos chamados de supercapaterias estão sendo desenvolvidos, para assim obter dispositivos híbridos que combinam os recursos encontrados nos supercapacitores e nas baterias para atender a demandas futuras do armazenamento de energia elétrica.[8] O diagrama de Ragone, apresentado na Figura 16.2, compara a posição dos dispositivos no quadrante de densidade de energia (quantidade de energia por unidade de volume) *vs.* densidade de potência (quantidade de potência por unidade de volume), caracterizando o melhor desempenho das baterias em termos da densidade de energia e dos capacitores em termos de densidade de potência. Assim, evidencia-se a necessidade de desenvolvimento de materiais que possam oferecer simultaneamente ambos os parâmetros em bons níveis, ou seja, o dispositivo ideal deve associar a densidade de potência do capacitor com a densidade de energia da bateria.

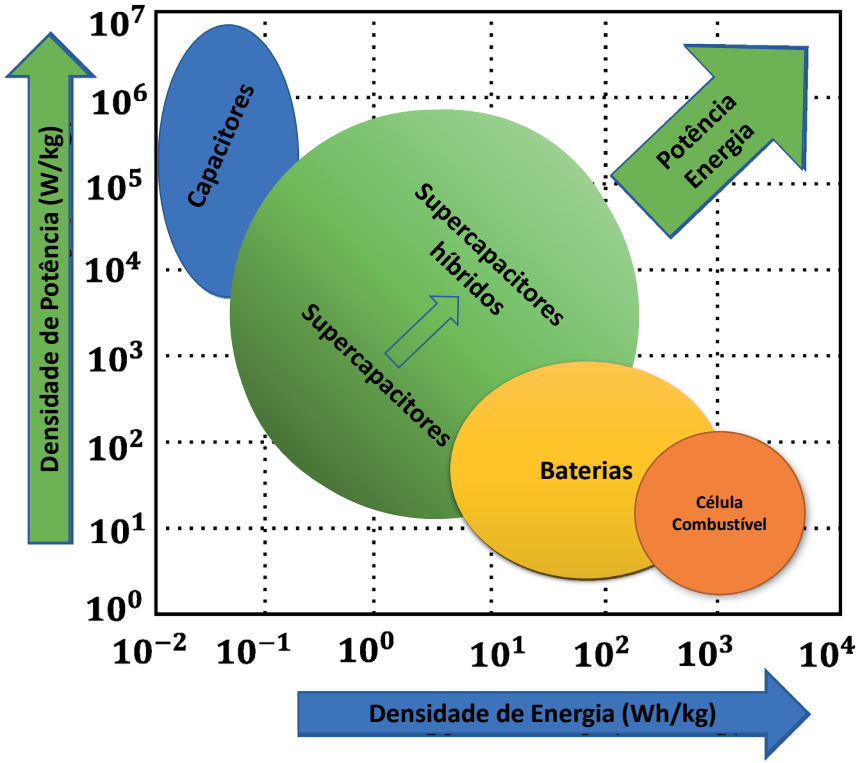


Figura 16.2. Regiões do gráfico de Ragone e as localizações dos dispositivos de armazenamento de energia mais comuns. Adaptada da referência [27] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2021 M. Wayu.

16.3 RELEVÂNCIA DO USO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

A literatura tem demonstrado que a técnica de eletrofiação vem sendo progressivamente aplicada na produção de armazenadores de energia, viabilizando o controle da morfologia fibrilar e de estruturas do tipo casca-núcleo, fibras ocas e sólidas, aplicáveis em baterias, supercapacitores, células a combustível e no armazenamento de energia térmica, descritas as seguir.

16.3.1 Baterias

As estratégias usadas para otimizar a densidade de energia das baterias concentram-se no aumento da tensão de trabalho, o que pode ser feito com a diminuição do potencial do anodo e com o aumento no potencial do catodo.[28–30] As fibras eletrofiadas, no contexto das baterias, entram como novos materiais que viabilizam vantagens como maior estabilidade cíclica, atenuação na expansão do volume, elevada área superficial, alta relação superfície-volume, alta porosidade e interconectividade dos poros e aplicada na melhor integridade estrutural dos eletrodos.[28–30]

A produção das fibras eletrofiadas de carbono em baterias é feita com o uso do tratamento térmico nas fibras poliméricas produzidas pelo método de eletrofiação sendo convertidas em fibras de carbono. Este processo aumenta a resistência e a condutividade elétrica das fibras, enquanto a flexibilidade e morfologia são mantidas.[31,32] Com isso, são obtidas fibras com alta porosidade aplicáveis nos eletrodos. Apesar de suas vantagens, as fibras de carbono possuem uma densidade de energia limitada, o que pode ser contornado com a introdução de materiais ativos nas fibras eletrofiadas ou revestindo-as (maiores detalhes no Capítulo 2) após o tratamento térmico.[31,32]

O uso de fibras eletrofiadas de poliacrionitrila (PAN) e negro de fumo dopado com nitrogênio (NC) como camada de recobrimento do catodo permitiu que a infiltração do eletrólito fosse melhorada, viabilizando o transporte rápido de íons de lítio.[33] Isto ocorreu devido à boa adesão das fibras na superfície do eletrodo, elevada condutividade e boa afinidade para polissulfetos, uma vez que as células de Li-S ativam a possibilidade de ancorar os polissulfetos e reutilizá-los. A Figura 16.3 esquematiza a relevância da camada eletrofiada (em cinza) no ancoramento destas espécies aplicada na melhoria do desempenho da bateria de Li-S.

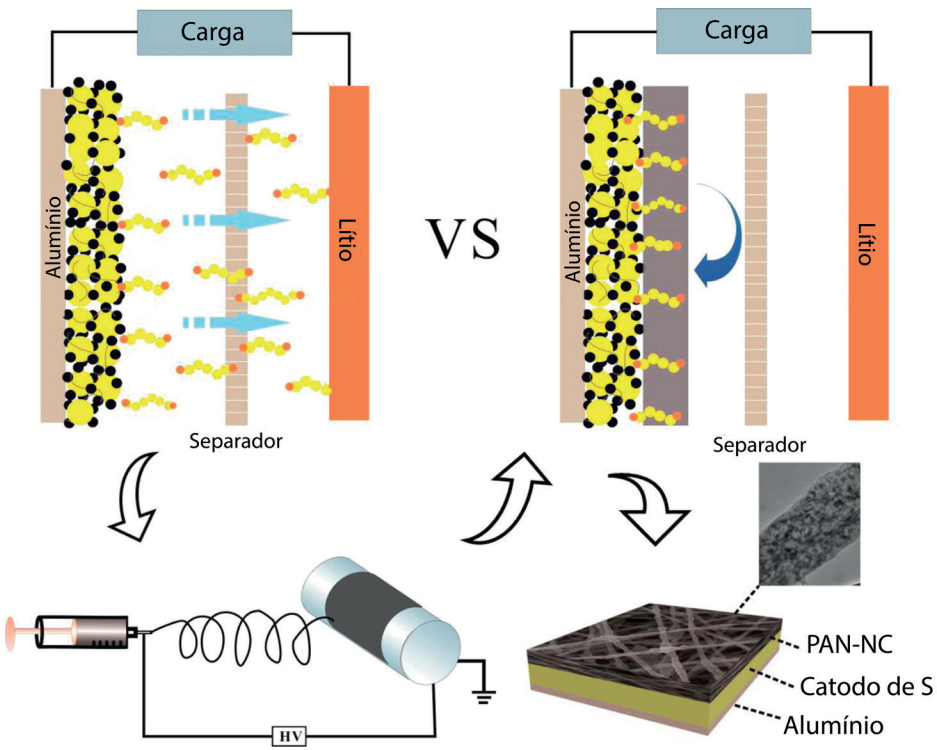


Figura 16.3. Ilustração esquemática da configuração da célula com o processo de modificação promovido pelo catodo de poliacrionitrila (PAN) e negro de fumo dopado com nitrogênio (NC) com eletrodos de lítio e alumínio. Adaptada com permissão da referência [33]. Copyright 2017 American Chemical Society.

16.3.2 Supercapacitores

O material usado nos eletrodos tem influência direta no desempenho do supercapacitor. Os eletrodos baseados em carbono, como os nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs) e grafeno armazenam energia elétrica formando uma dupla camada elétrica, o que confere aos eletrodos de supercapacitor produzidos a característica de capacitores elétricos de camada dupla (EDLC).[34] Por sua vez, as nanofibras de carbono porosas representam um sistema que tem atraído atenção dada a boa condutividade elétrica e resistência mecânica, a qual está intrinsecamente ligada à dimensão e arranjo estrutural das nanofibras e às interações entre elas.[35,36]

Geralmente, os materiais à base de carbono, como os CNTs, são inicialmente dispersos em matrizes de polímero para formar uma solução precursora, que é posteriormente submetida à eletrofiação para formar fibras híbridas com diversos materiais. Alguns exemplos dos precursores poliméricos utilizados para produção são o poli(álcool vinílico) (PVA), polibenzimidazol, poliamida e PAN.[35]

Além de propriedades relacionadas diretamente ao desempenho das fibras eletrofiadas e sua aplicação como supercapacitores, o processo de eletrofiação pode oferecer outras vantagens. Uma possibilidade é se aproveitar da interação entre o polímero e o material usado como aditivo. A polianilina (PANI), por exemplo, é um polímero condutor insolúvel nos solventes adequados para o processo de eletrofiação, porém a combinação com outros polímeros, como o PVA, favorece a formação de uma solução viscosa em que há a completa dispersão da PANI. Isto se deve à presença de sítios ativos para a formação de ligações de hidrogênio entre os grupamentos -NH_2 da PANI com os grupos laterais -OH do PVA.[37]

16.3.3 Células a combustível

A técnica de eletrofiação tem sido aplicada para produção de camadas de difusão de gás, dando origem a estruturas customizadas para aumentar o desempenho da membrana eletrolítica polimérica das células a combustível.[38] Dada a versatilidade e possibilidade de controlar diversos parâmetros das fibras eletrofiadas (maiores detalhes no Capítulo 2) é possível fabricar camadas de difusão de gás com propriedades adequadas. Para tanto, se faz necessário o controle de parâmetros tais como diâmetro da fibra, tamanho de poro, condutividade térmica, e molhabilidade da fibra, sendo possível reduzir a perda de transporte de massa, além de outras propriedades das camadas de difusão de gás que afetam o transporte de água e reagentes dentro da célula de combustível. Além disso, a capacidade aprimorada de retenção de água das membranas eletrofiadas faz com que seja promissor o seu uso em membranas eletrolíticas poliméricas.[38,39]

Ainda, as fibras eletrofiadas podem ser vistas como catodos fibrosos nas células a combustível. Em comparação com os catodos de pó convencionais, os catodos fibrosos oferecem alta porosidade, vários sítios de contorno de fase tripla, rápida transferência de massa e alta eficiência de transferência de carga.[40]

Em células a combustível de H_2/CO_2, a eletrofiação pode ser empregada, por exemplo, para produzir estruturas catalíticas de rutênio impregnadas em nanofibras de carbono dopadas com nitrogênio. Este tipo de sistema explora o efeito sinérgico do rutênio com as espécies nitrogenadas e o aumento de sítios ativos para melhoria na atividade catalítica, com o bom desempenho na oxidação do H_2 no anodo e redução de CO_2 no catodo,[41] como esquematizado na Figura 16.4.

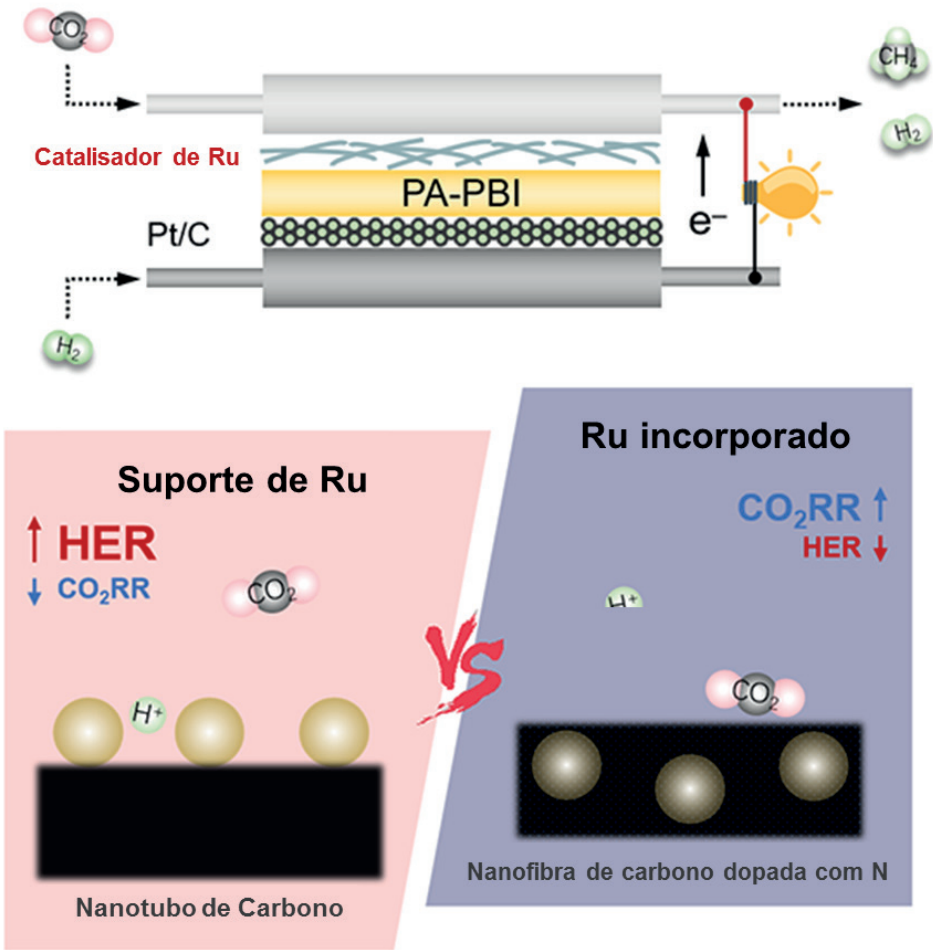


Figura 16.4. Ilustração de uma célula a combustível com funcionamento otimizado pela incorporação de matriz catalítica à base de fibras eletrofiadas de rutênio e separador de ácido fosfórico dopado com polibenzimidazol (PA-PBI). Adaptada com permissão da referência [41]. Copyright 2021 American Chemical Society.

16.3.4 Armazenamento de energia térmica

No armazenamento de energia térmica, os chamados materiais de mudança de fase (*Phase Change Material* – PCM) possuem a capacidade de armazenar uma grande quantidade de energia térmica com pequena variação de temperatura durante a fase de transição. Dispositivos vestíveis à base destes materiais podem, por exemplo, absorver calor do corpo ou do ambiente durante atividades intensas e o liberar durante atividades mais leves ou ambientes frios. Seguindo esse caminho, Haghighat *et al.*[42] demostraram o desempenho térmico, em condições corporais simuladas, de fibras produzidas pela técnica de eletrofiação coaxial. As fibras foram compostas por um núcleo de PCM, utilizando dois tipos de alcanos, o hexadecano e octadecano, e uma casca de poli(vinilpirrolidona) (PVP), testando também a influência do número de camadas (única ou dupla) do material sobre os resultados. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o octadecano e duas camadas do material fibroso. Essa configuração conferiu maior potência ao efeito de isolamento.[42]

A termorregulação em materiais inteligentes depende do desempenho térmico dos materiais utilizados para a preparação dos reservatórios. As graxas de parafina são bastante utilizadas para este fim, sendo, no entanto, um grande impedimento para a melhoria na eficiência para campo e armazenamento de calor.[43] Uma solução explorada para melhorar o desempenho de sistemas baseados na parafina se dá com a produção de estruturas casca-núcleo com a parafina no núcleo e poli(metacrilato de metila) (PMMA) como a casca das fibras eletrofiadas, que apresentam calor latente de 58.25 J g^{-1} e entalpia de cristalização de –56.49 J g^{-1}.[44] A Figura 16.5 demonstra o efeito da taxa de injeção da solução polimérica sobre a relação entre o diâmetro do núcleo de parafina e a espessura da casca e PMMA.

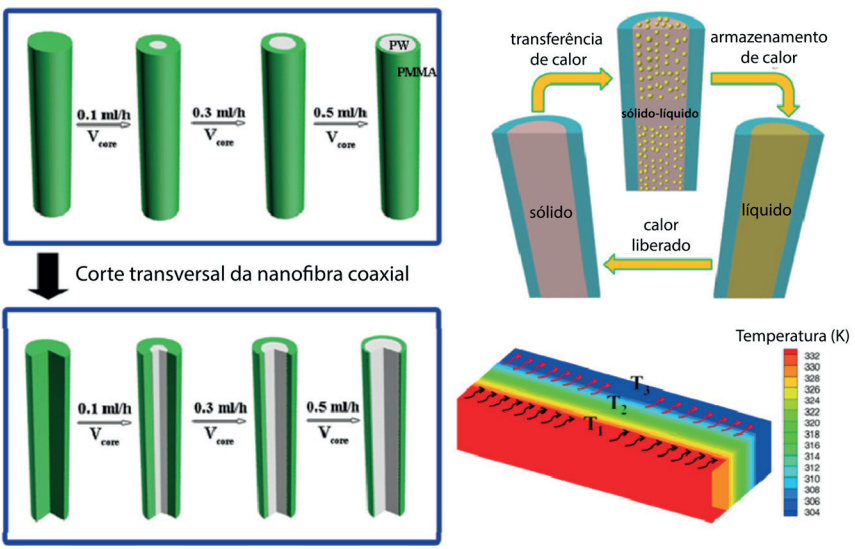


Figura 16.5. Representação do efeito da taxa de injeção na eletrofiação sobre a espessura da camada polimérica (casca) recobrindo a estrutura núcleo da fibra produzida à base de parafina (PW) no núcleo e poli(metacrilato de metila) (PMMA) como a casca das fibras. Adaptada com permissão da referência [44]. Copyright 2018 American Chemical Society.

A Tabela 16.1 resume uma série de dispositivos armazenadores de energia que fazem uso de fibras eletrofiadas como elementos ativos para melhoria no desempenho de processes de armazenamento de energia.

Tabela 16.1. Detalhamento dos materiais usados para eletrofiação de componentes de armazenadores de energia.

Dispositivo	Parte do dispositivo	Material	Técnica de eletrofiação utilizada	Ref.
Bateria	Anodo	PAN-$MnCo_2O_4$	Eletrofiação convencional	45
		LVO@PVP-PAN	Eletrofiação convencional	46
		MnO_2-PAN	Eletrofiação convencional	31
		Si@rGO/PAN	Eletrofiação convencional	32
	Catodo	PEDOT-S@PAN	Eletrofiação coaxial	28
		PAN-MoS_2	Eletrofiação convencional	47
		PMMA-PANI	Eletrofiação coaxial	48
Supercapacitor	Eletrodo	$NiCo_2O_4$@NC/PVP	Eletrofiação convencional	49
		PANI/PVA/GO	Eletrofiação convencional	37
		PAN-MnOx	Eletrofiação convencional	35
		PAN/Co_3O_4	Eletrofiação convencional	50
		PAN-Fe/Fe_3O_4@CNT/CNF	Eletrofiação convencional	51
		rGO/PAN	Eletrofiação úmida camada por camada	52
		PANI@CNC-CNT/PVA-PAA	Eletrofiação convencional	36
		rGO/PANI/PVA	Eletrofiação convencional	53
Células de combustível	Membrana eletrolítica	PMMA (Núcleo), PAN/PVP (Casca)	Eletrofiação coaxial	54
		Nafion®/PPSU	Eletrofiação convencional	26
		PVDF Nanofibers Impregnated with Nafion®	Eletrofiação convencional	55
		Nafion/PVDF	Eletrofiação convencional	56
		PAN-Co-MA	Eletrofiação convencional	57
	Catodo	YCF/PVP–GDC	Eletrofiação convencional	58

** PAN – Poliacrilonitrila; LVO - Vanadato de lítio; PVP – Polivinilpirrolidona; rGO - Óxido de Grafeno Reduzido; GO - Óxido de Grafeno; PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno); PSS - Poli(estirenossulfonato); PANI – Polianilina; PMMA – Poli(metacriltato de metila) ; PVA – poli(vinil álcool); CNTs - Nanotubos de Carbono; PVDF - Fluoreto de polivinilideno; PPSU – Polifenilsulfona; PAN-Co-MA - Poliacrilonitrila-co-metil acrilato; YCF - $YCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$; GDC - $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$*

16.4 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

A tecnologia de materiais tem sido fundamental para o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia nas mais diversas formas possíveis, seja para a produção de eletrodos porosos ou membranas trocadoras de prótons, detalhados a seguir.

16.4.1 Materiais carbonáceos

Materiais carbonáceos são utilizados em eletrodos de dispositivos armazenadores de energia como baterias, supercapacitores e em células a combustível. Algumas propriedades desses materiais como a estrutura, porosidade e morfologia afetam o desempenho dos armazenadores de energia, como por exemplo, em baterias de potássio, na qual a utilização de carbono amorfo limita a tensão média de operação do anodo e, como consequência a densidade de energia.[30] Dessa forma, a utilização de carbono com estrutura cristalina definida, como o carbono grafitizado com morfologias distintas, pode melhorar o desempenho do dispositivo. A utilização de fibras eletrofiadas com carbono grafitizado melhora a estabilidade cíclica bem como a densidade de energia das baterias.[30]

Materiais carbonáceos, como fibras de carbono para fabricação de tecidos de carbono, têm sido utilizados para aplicações na camada difusora das células combustíveis, pois são capazes de melhorar as reações eletroquímicas, fornecendo caminhos para condução eletrônica/térmica, e podem funcionar como suporte para o eletrodo da célula.[59]

16.4.1.1 Carbono ativado

Entre os carbonáceos utilizados em eletrodos de elementos armazenadores de energia, o carbono ativado é o que possui menor custo de produção devido à sua obtenção a partir de materiais residuais como fibra de banana, bambu, casca de semente de girassol, lenha, etc.[60] Adicionalmente, os carbonos ativados são materiais porosos que possuem grande área superficial, o que permite armazenar maiores quantidades de cargas elétricas ao longo da sua estrutura, gerando assim maior capacitância.[19,61,62]

A ativação química do carvão é um procedimento que permite com que o carbonáceo seja revestido com agentes ativadores como H_3PO_4, K_2CO_3, KOH ou $ZnCl_2$. Após a impregnação destes elementos, o material é tratado termicamente em atmosfera inerte em diferentes faixas de temperatura.[63,64,65,66] As características superficiais resultantes do carbono após o processo de ativação, como a morfologia e distribuição dos poros ao longo da superfície do material, variam de acordo com o precursor, agentes ativadores usados, temperatura e tempo de processamento.[67] A utilização de KOH como elemento ativador, por exemplo, fornece uma elevada área superficial e uma estrutura de microporos bem definidas. Ainda, ao se utilizar um agente de ativação é possível obter poros com volumes de aproximadamente 2 cm^3/g e carbonos ativados com área superficial de 2500 $m^2\ g^{-1}$.[68] A porosidade e a distribuição dos poros são fatores que influenciam diretamente no comportamento eletroquímico do carbono ativado, uma vez que são eles que limitam ou permitem maior contato/penetração do eletrólito na interface do eletrodo, o que pode interferir na contribuição do efeito da dupla camada elétrica de armazenamento de carga.[64]

16.4.1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono representam uma importante alternativa para contornar a limitação dos carvões ativados, que são extremamente dependentes dos ligantes.[69] É possível incorporar CNTs em eletrodos sem utilizar ligantes, gerando um compósito leve que pode ser usado em tensões de operação mais altas.[70]

Além de um elevado módulo de elasticidade (que pode atingir valores da ordem de 1 TPa), os CNTs conseguem ser 100 vezes mais resistentes do que o aço, sendo considerados altamente estáveis eletroquimicamente.[71] Por essas características, esse carbonáceo vem sendo utilizado para a fabricação de eletrodos de supercapacitores.

Um outro exemplo da aplicabilidade dos CNTs é em eletrodos de baterias de íons de lítio. A distribuição de poros e suas conexões ao longo da superfície do material faz com que o eletrólito possa ser facilmente difundido. Além disso, os nanotubos de carbono possuem rápida transferência direcional de carga.[29]

Os nanotubos de carbono livres de modificações superficiais possuem capacitância específica limitada e, semelhante aos carbonáceos, tratamentos físicos ou químicos na sua superfície são capazes de otimizar esses valores, permitindo a observação da capacitância específica com valores entre 20 e 180 F g^{-1}.[72]

16.4.1.3 Grafeno

O grafeno possui excelente condutividade elétrica, propriedades mecânicas semelhantes ou até superiores à dos CNTs, área superficial que podem atingir valores acima de 1700 m^2 g^{-1} e podendo ser facilmente acessado pelo eletrólito.[73] Na literatura já foi reportado grafeno com valores de área superficial de 3100 m^2 g^{-1} após o processo de ativação com KOH.[74,75] Ainda, o grafeno possui capacitância intrínseca de 21 μF cm^{-2}, a maior entre os carbonáceos e com capacidade teórica de carga de 744 mA h g^{-1}, maior do que a do grafite. Por esses motivos, o grafeno é considerado um material promissor para aplicações em anodos de baterias e eletrodos de supercapacitores.[76,74,77]

Um dos limitantes a ser superado para aplicações do grafeno é a sua tendência de empilhamento, o que leva a uma redução na área superficial bem como na acessibilidade do eletrólito, resultando na perda da capacitância do material.[76] Para minimizar o empilhamento/aglomeração do grafeno é necessário utilizar técnicas de exfoliação, irradiação por micro-ondas e tratamento térmico. Estes últimos são capazes de produzir folhas de grafeno de alta qualidade com pouca aglomeração, logo, com uma área superficial maior, alta condutividade elétrica e, consequentemente, maior capacitância.[78]

16.4.2 Polímeros condutores

Os polímeros intrinsicamente condutores são materiais que vem sendo progressivamente utilizados em eletrodos de dispositivos armazenadores de energia.[22,79,80] Esses materiais podem se comportar como isolantes e, na forma dopada, como semicondutores ou metais.[81] Em baterias recarregáveis, os polímeros condutores são utilizados como suportes para catodos devido aos estágios de dopagem e desdopagem do material,[81] assim como pelo fato de melhorarem a ciclabilidade dos eletrodos. Ainda, esses materiais fornecem flexibilidade ao eletrodo, melhorando a sua estabilidade. Os polímeros condutores também podem ser utilizados como suporte catalisador em células combustíveis devido às propriedades elétricas desses materiais.[82] Além da síntese simples e de baixo custo, os polímeros condutores possuem mecanismo rápido de carga e descarga. Os polímeros condutores mais utilizados para tais aplicações são o polipirrol (PPy),[83] PANI e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT),[84] descritos a seguir.

16.4.2.1 Polipirrol

O PPy é considerado o polímero condutor mais favorável para aplicações em eletrodos de elementos armazenadores de energia devido à sua alta condutividade elétrica (50-100 S cm^{-1}), alta capacitância teórica (620 F g^{-1}), capacidade de energia entre 90-110 A h kg^{-1}, estabilidade química e facilidade de síntese.[85] Em baterias de íons de lítio, as propriedades eletroquímicas do eletrodo são influenciadas pela espessura do filme de polipirrol no catodo. Por exemplo, quanto maior a espessura do polímero no eletrodo, maior será a capacidade de carga da bateria.[86] Um limitante para o PPy em supercapacitores está relacionado à sua retenção capacitiva após sucessivos ciclos de carga e descarga.[5,21,87,88] Durante o processo de carga desse polímero conjugado do tipo p, os átomos de nitrogênio presentes em sua estrutura adquirem carga positiva, atraindo contra-ânions do eletrólito, fazendo com que ocorra o acúmulo de carga nessa região e, consequentemente, um aumento no volume. Na descarga, os átomos de nitrogênio tornam-se neutros, fazendo com que os contra-ânions sejam afastados, gerando uma redução de carga e volume naquela região.

16.4.2.2 Polianilina

A PANI possui boa condutividade elétrica, forte atividade pseudocapacitiva associada a vários estágios de oxidação e pode ser facilmente sintetizada.[22] De forma similar ao PPy, a vida útil de dispositivos à base de polianilina é considerada um fator limitante para a sua aplicação em supercapacitores. Nos ciclos de carga e descarga, a estrutura da PANI é comprometida devido ao aumento e diminuição do volume de íons de forma repetitiva, ocasionando perda no desempenho capacitivo do material, o que resulta em baixa retenção capacitiva, limitando a sua aplicação nos dispositivos armazenadores de energia.[89]

16.4.2.3 Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

Os métodos mais utilizados para polimerizar o monômero de EDOT são a polimerização eletroquímica e a deposição química de vapor.[90] Entretanto, é possível obter maior adesão entre o polímero e a matriz a ser polimerizada como também maior condutividade elétrica e maior mobilidade de carga a partir da utilização da técnica de deposição química de vapor.[91,92]

O PEDOT possui *band gap* entre 1 e 3 eV, condutividade elétrica teórica variando de 300 a 500 S cm^{-1}, é quimicamente e termicamente estável e capaz de operar em amplas faixas de potencial mantendo a sua estabilidade eletroquímica.[93,90] Supercapacitores à base de PEDOT são capazes de suportar 400 mil ciclos de carga e descarga, mantendo uma perda de na retenção capacitiva de apenas 20% quando utilizados em líquidos iônicos.[94]

16.4.3 Óxidos metálicos

A utilização de óxidos metálicos na escala nanométrica melhora o desempenho de baterias de íons de lítio, devido à grande área superficial que essas estruturas fornecem, facilitando o transporte dos íons de Li ao promover maior interação entre o eletrodo e o eletrólito.[95] Nos óxidos metálicos, semelhantemente aos polímeros condutores, o armazenamento de carga se dá pelo mecanismo da pseudocapacitância, porém são mais estáveis quando submetidos a ciclos de carga e descarga.[96] Quando comparado com os carbonáceos, os óxidos metálicos são capazes de armazenar maior quantidade de carga e fornecer maior densidade de energia, porém a sua condutividade elétrica é baixa.[97] Os óxidos metálicos comumente utilizados em eletrodos são: RuO_2, MnO_2, NiO, Co_3O_4 e V_2O_5.[98]

O óxido de rutênio (RuO_2) é um material com alta capacitância específica teórica (1358 F g^{-1}),[99] termicamente e quimicamente estável,[100] porém o custo elevado e sua toxicidade limita a sua aplicação em armazenadores de energia.[102]

Devido à ampla faixa de potencial de trabalho, elevada densidade de energia e capacitância teórica (1370 F g^{-1})[99] e capacidade de carga específica teórica de 1233 mA h g^{-1}, além de ser um material de baixo custo e não poluente, o óxido de manganês (MnO_2) é considerado um material potencial para aplicações em eletrodos.[103]

Por outro lado, devido à sua estrutura em camadas, diversos estágios de oxidação, matéria-prima em abundância, alta capacitância teórica (2120 F g^{-1}) e alta capacidade teórica de carga (294 mA h g^{-1}) além da facilidade de síntese, o óxido de vanádio (V_2O_5) tem sido aplicado como material ativo em eletrodos de armazenadores de energia.[99,104] Como outros óxidos metálicos, o V_2O_5 tem baixa condutividade elétrica sendo necessário ter controle da estrutura na síntese e o uso associado a carbonáceos para melhorar o desempenho do material.[104]

16.4.4 Compósitos

Outras estruturas do tipo metal-orgânicas (do inglês MOF) com importantes aplicações em eletrocatálise e armazenamento de energia são preparadas a partir da eletrofiação de estruturas de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio confinando nanopartículas de cobalto, como descrito na referência,[105] caracterizando um método simples e de baixo custo para produzir estruturas multifuncionais carbonáceas dopadas. A Figura 16.6 esquematiza a preparação das estruturas dopadas a partir das eletrofiação.[105]

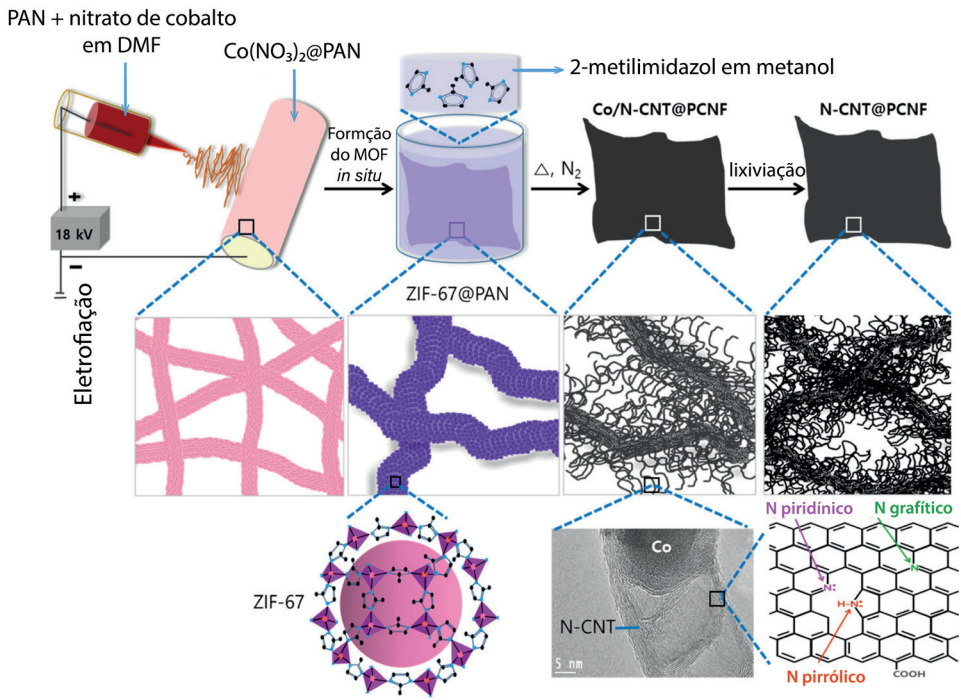


Figura 16.6. Esquema geral da preparação das estruturas metal-polímero a partir da eletrofiação, tratamento térmico e em meio ácido para preparação de eletrodos copados com heteroátomos e cobalto e nitrogênio em matrizes de nanotubos de carbono (Co/N-CNT) em nanofibras de carbono grafítico poroso (PCNF) resultando nas amostras de Co/N-CNT@PCNF e N-CNT@PCNF resultando em modificações de estrutura piridinic e pirrolica. Adaptada com permissão da referência [105]. Copyright 2021 American Chemical Society.

A combinação dos efeitos da dupla camada elétrica e da pseudocapacitância fornece melhores propriedades eletroquímicas e mecânicas aos eletrodos dos armazenadores de energia. Desse modo, a combinação entre carbonáceos e polímeros condutores ou entre carbonáceos e óxidos metálicos em compósitos que atuem de forma sinérgica é extremamente relevante para o desenvolvimento e dispositivos mais eficientes.[22,106]

A dopagem dos carbonáceos com polímeros condutores melhora a condutividade elétrica, a capacitância e outras propriedades eletroquímicas. Além disso, os polímeros condutores também são beneficiados pelas propriedades do efeito da dupla camada

elétrica, gerando aumento na densidade de potência e estabilidade cíclica. As propriedades mecânicas dos polímeros também são melhoradas devido às propriedades mecânicas dos carbonáceos. Quando comparado com os carbonáceos, os óxidos metálicos são capazes de armazenar maior quantidade de carga e fornecer maior densidade de energia, porém a sua condutividade elétrica é baixa.[97] Dessa forma, é necessário associar os óxidos metálicos com os carbonáceos para que se possa unir as vantagens dos dois materiais.[107]

16.5 FIBRAS ELETROFIADAS APLICADAS EM ARMAZENADORES DE ENERGIAS

16.5.1 Supercapacitores

Eletrodos com grande área superficial e porosidade controlada melhoram as propriedades eletroquímicas dos dispositivos armazenadores de energia como supercapacitores, baterias e células combustíveis. A eletrofiação viabiliza estas propriedades, fornecendo materiais com área da seção transversal em escala nanométrica, o que fornece área superficial elevada. Geralmente as fibras eletrofiadas são baseadas em materiais compósitos formados a partir da combinação de materiais carbonáceos com polímero condutores e/ou óxidos metálicos.[53] O desempenho de diferentes dispositivos à base de fibras eletrofiadas compósitas é apresentada na Tabela 16.2.

Tabela 16.2. Desempenho de supercapacitores preparados à base de fibras eletrofiadas.

Materiais	Capacitância específica (F g^{-1})	Densidade de energia (W h kg^{-1})	Densidade de potência (W kg^{-1})	Ref.
PANI@CNT-CNC/ PVA-PAA	155,5	13,8	200,3	36
rGO-PAN N_2	221	33,01	301	52
PANI-PVA rGO-PANI-PVA	105 174	- -	- -	53
$NiCo_2O_4$@NC	2000,6	-	-	49
PANI-PVA PANI-PVA-GO	143,3 438,8	- -	- -	37
PAN-ZIF-67	970	54,6	360,6	50
CNF-MnO2/PPy	315	13,68	485,22	35
PEDOT PVA/PEDOT PVA-GO/PEDOT	167,92 182,73 224,27	- - 10,11	- - 93,04	93
f-CNFs/PPy f-CNFs/MnO_2 f-CNFs/PPy/MnO_2	290,83 322,96 409,88	- - 42,53	- - 297,32	108
Fe/Fe_3O_4@CNT-CNF	194,6	27,03	375	51

Dos resultados apresentados na Tabela 16.2, é importante destacar as membranas de fibras eletrofiadas a partir da utilização de nanocristais de celulose (CNC), PVA, poli(ácido acrílico) (PAA), nanotubos de carbono (CNTs) e PANI.[36] Essas membranas foram utilizadas como eletrodos de supercapacitor, com mecanismo de armazenamento de carga da dupla camada elétrica e da pseudocapacitância, gerando um valor da capacitância específica de 155,5 F g^{-1}. Já no trabalho desenvolvido por Shi *et al.*[52] foi obtida uma capacitância de 221 F g^{-1} ao se utilizar fibras eletrofiadas de PAN com óxido de grafeno (GO) tratadas termicamente em uma atmosfera contendo nitrogênio (N_2). A diferença entre os valores de capacitância dos dois trabalhos pode ser explicada por dois fatores, sendo o primeiro relacionado à área superficial do grafeno, que é maior do que a dos CNTs e dessa forma mais sítios estão disponíveis para o armazenamento das cargas. O segundo está relacionado à dopagem com o nitrogênio, a qual melhora as propriedades eletroquímicas do grafeno de forma semelhante a utilização de polímeros condutores, entretanto, sem ter a estabilidade cíclica comprometida.[109]

Também é possível observar a influência do óxido de grafeno incorporado com a PANI no trabalho desenvolvido por Chen *et al.*,[53] em que foram produzidas fibras eletrofiadas à base de PANI-PVA e também fibras com óxido de grafeno reduzido (rGO), PVA e PANI (RGO-PANI-PVA). A capacitância obtida pelo compósito PANI-PVA foi de 105 F g^{-1} enquanto para a amostra de rGO-PANI-PVA foi de 174 F g^{-1}. Isso ocorre devido à baixa condutividade elétrica das fibras de PANI-PVA e ao fato de que, ao incorporar o rGO, ocorre a diminuição na resistência elétrica devido às suas propriedades elétricas e também porque há maior deposição da PANI sobre as fibras, potencializando o efeito da pseudocapacitância. De forma semelhante, Rose *et al.*[37] observaram um aumento na capacitância específica de aproximadamente 300% após a incorporação do óxido de grafeno (GO) nas fibras de PAN/PVA, devido à sinergia entre o carbonáceo e o polímero condutor. Mohd *et al.*[93]4-ethylenedioxythiophene verificaram a influência do óxido de grafeno na matriz polimérica de PVA e PEDOT. A capacitância das fibras de PVA/PEDOT foi de 182,73 F g^{-1}, enquanto as fibras modificadas com o óxido de grafeno (PVA/GO/PEDOT) apresentaram capacitância de 224,27 F g^{-1}.

Com o objetivo de verificar a influência da incorporação da colbaltita de níquel ($NiCo_2O_4$) em carbonos dopados com nitrogênio (NC), Li *et al.*[49] produziram fibras eletrofiadas de $NiCO_2O_4$@NC. Devido à interconexão entre essas duas estruturas, foi possível obter uma capacitância específica de 2000,6 F g^{-1}. Entretanto, houve uma redução de 20,2% da capacitância inicial após 5000 ciclos. Isso ocorre devido ao efeito de encolhimento e expansão do volume que afeta os polímeros condutores e óxidos metálicos. Lu *et al.*[50] também produziram fibras eletrofiadas utilizando óxido metálico. Neste trabalho, a fibra de PAN com estrutura nanoporosa de óxido de colbato imidazolato zeolítico (ZIF-67), (PAN/ZIF-67), forneceu a capacitância específica de 970 F g^{-1}, mas também verificou uma redução significativa de 22,5 % do valor inicial da capacitância após 5000 ciclos. Aftab

et al.[51] produziram nanofibras de carbono contendo CNTs e incorporaram o óxido de ferro (II,III) (Fe_3O_4) na estrutura (Fe_3O_4@CNT-CNF). Após 5000 ciclos foi possível manter uma retenção capacitiva da ordem de 95%. O crescimento dos nanotubos de carbono fez com que o Fe_3O_4 fosse encapsulado em uma estrutura protetora condutora com forte interação com as nanofibras de carbono, reduzindo o efeito da instabilidade cíclica relacionada ao Fe_3O_4.

16.5.2 Baterias

De forma similar aos supercapacitores, observa-se uma tendência crescente do uso de fibras eletrofiadas nas estruturas de baterias. Sistemas de destaque que exploram as fibras eletrofiadas para este fim são sumarizados na Tabela 16.3 e detalhados na sequência.

Tabela 16.3. Desempenho de baterias que usam componentes à base de fibras eletrofiadas.

Materiais	Desempenho eletroquímico	Ref.
$MnCo_2O_4$ nanotubos	701,4 mA h g^{-1} depois de 320 ciclos a 0,5 A g^{-1}	45
S@MoS@CNF	1211 mA h g^{-1} a 0,1 C; Queda da capacidade de carga e descarga de 0,035% após 400 ciclos	47
LVO@CNFs	603 mA h g^{-1}, com 90% de retenção da capacidade de carga e descarga após 200 ciclos a 0,5 A g^{-1}	46
N-CNFs Co, N-CNFs	596 mA h g^{-1} depois de 150 ciclos a 0,2 C 938 mA h g^{-1} depois de 300 ciclos a 0,2 C	110
IG_MOCNF	545 mA h g^{-1} depois de 1000 ciclos a 1 A g^{-1}	31
NCNFs PEDOT:PSS	983 mA h g^{-1} depois de 100 ciclos a 0,1 C	111
S/C S/C/PEDOT-S@PAN	265 mA h g^{-1} depois de 100 ciclos a 0,1 C 433 mA h g^{-1} depois de 100 ciclos a 0,1 C	28
Si NPs Si@RGO/C NFs	478 mA h g^{-1} - 20,5% de retenção da capacidade de carga e descarga a 0,5 A g^{-1} 929 mA h g^{-1} - 83,1% de retenção da capacidade de carga e descarga a 0,5 A g^{-1}	32

Zhu *et al.*[45] reportam a produção de fibras eletrofiadas de PAN/nanotubos de cobaltita de manganês ($MnCo_2O_4$), a partir do tratamento térmico a 400 ºC de fibras de PAN contendo íons manganês(II), para aplicações em anodos de baterias de íons de lítio. A estrutura de nanotubos melhorou o transporte de elétrons e a difusão de íons. Dessa forma, os valores obtidos no primeiro ciclo de descarga/carga do eletrodo de $MnCo_2O_4$ foram de 1211,9 e 711,6 mA h g^{-1}, respectivamente. Inicialmente a capacidade de descarga do eletrodo decresce até um certo ponto e depois volta a crescer, sendo esse efeito caracterizado pela influência da junção de dois metais de transição (Mn e Co). Depois de 320 ciclos a uma corrente de 0,5 A g^{-1}, foi mantido uma capacidade de descarga de 701,4 mA h g^{-1}.

No trabalho realizado por Wang *et al.*,[47] foram produzidas nanofibras de carbono dopadas com dissulfeto de molibdênio em matriz de enxofre (S@MoS_2@CNF) e fibras sem MoS_2 (S@CNF) para utilização em catodos de baterias de lítio e enxofre. Quando comparado com S@CNF, o S@MoS_2@CNF apresentou eficiência coulombica de 99%. Além disso, após 50 ciclos de carga e descarga, a impedância do S@MoS_2@CNF foi menor do que a do eletrodo S@CNF, mostrando assim a influência da dopagem com MoS_2 no desempenho eletroquímico do eletrodo. Liu *et al.*[46] reportam a síntese de nanofibras de carbono na qual foram encapsulados vanadato de lítio (LVO) para aplicações em anodo de baterias de íons de lítio. O eletrodo LVO@CNFs forneceu a capacidade reversível de descarga de 603 mA h g^{-1} a 0,5 A g^{-1} com uma capacidade de retenção de 90% após 200 ciclos. A estrutura da fibra de carbono juntamente com a estrutura do LVO gera sítios ativos e caminhos para difusão de íons, além disso, a contribuição do efeito da pseudocapacitância na velocidade de transferência de carga melhora o desempenho do eletrodo. Dessa forma, o desempenho do eletrodo está relacionado com a sinergia entre o vanadato de lítio e o carbonáceo.

Yao *et al.*[110] compararam a influência do cobalto (Co) no desempenho eletroquímico de CNFs dopadas com nitrogênio. Para isso, foram produzidos dois tipos de nanofibras, uma com cobalto (Co, N-CNFs) outra sem cobalto (N-CNFs) e foi adicionado o polissulfeto de lítio (Li_2S_6) em cada uma das fibras para formar um compósito (eletrodo). Foi avaliado o desempenho cíclico de ambos os materiais como eletrodos de baterias de lítio/polissulfetos em que o eletrodo Co,N-CNFs/ Li_2S_6 forneceu a primeira capacidade de descarga de 1166 mA h g^{-1} e reteve 938 mA h g^{-1} dessa capacidade após 300 ciclos a 0,2 C, enquanto que o eletrodo N-CNFs/ Li_2S_6 após 150 ciclos teve uma redução na sua capacidade de 790 para 596 mA h g^{-1}, indicando que o cobalto facilita as reações redox do polissulfeto.

Park *et al.*[31] avaliaram a influência do grafeno e do MnO_2 em nanofibras de carbono. A capacidade de descarga para a CNF foi de 346 mA h g^{-1} a uma densidade de corrente de 0,1 A g^{-1}. Ao revestir a CNF com MnO_2 (MOCNF), a capacidade de descarga aumentou para 945 mA h g^{-1} e depois de intercalar camadas de grafeno (IG_MOCNF), a capacidade caiu para 936 mA h g^{-1}. Porém, a uma densidade de corrente de 5 A g^{-1}, o IG_MOCNF conseguiu reter 554 mA h g^{-1} da sua capacidade inicial. Isso ocorre por causa da estrutura porosa do MnO_2 que facilita a mobilidade dos íons, bem como possibilita maior utilização do MnO_2 e reduz o efeito da polarização das reações redox em altas densidades de corrente. O efeito da combinação entre o MnO_2 e o grafeno faz com que o eletrodo (IG_MOCNF) seja capaz de reter 545 mA h g^{-1} da capacidade descarga após 1000 ciclos a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1}. Essa intercalação entre o carbonáceo e o óxido metálico faz com que o efeito de encolhimento e expansão do volume gerado pelo óxido metálico seja reduzido, facilitando as reações redox nos processos de carga e descarga para reverter a baixa condutividade e ciclabilidade da rede de nanofibras de carbono (NCNFs).

Zhong *et al.*[111] revestiram a fibra de carbono com PEDOT e sulfonato de poliestireno (PSS). A fibra NCNFs-S com uma concentração de enxofre de 2,6 mg obteve o valor de

827 mA h g^{-1} a 0,1 C para a primeira capacidade de descarga e, após 100 ciclos este valor caiu para 296 mA h g^{-1} devido ao tamanho dos poros que facilita a dissolução de LiPSs. De forma semelhante, Raulo *et al.*[28] utilizaram fibras eletrofiadas com enxofre e com PEDOT:PSS (PEDOT-S@PAN) para avaliar a influência da incorporação desse compósito em matriz de enxofre e negro de fumo (S/C) como catodos de baterias de lítio e enxofre. O eletrodo S/C obteve a capacidade inicial de descarga de 683 mA h g^{-1} a 0,1 C e após 100 ciclos reteve apenas 265 mA h g^{-1}, porém ao adicionar PEDOT:PSS (S/C/PEDOT-S@PAN) o eletrodo forneceu uma capacidade inicial de descarga de 739 mA h g^{-1} e após 100 ciclos reteve 433 mA h g^{-1}, indicando otimização da capacidade eletroquímica do eletrodo ao incorporar o compósito PEDOT-S@PAN. Ainda, a uma corrente de 0,5 C e após 500 ciclos, o S/C/PEDOT-S@PAN reteve aproximadamente 40% da capacidade de descarga inicial. A incorporação do PEDOT:PSS contornou o problema da baixa condutividade do enxofre, e o compósito PEDOT-S@PAN também melhorou as propriedades mecânicas do eletrodo e restringiu o efeito da dissolução de LiPS durante os ciclos de descarga.

Com o objetivo de conter a expansão das nanopartículas de silício em eletrodos de baterias, Yan *et al.*[32] produziram fibras eletrofiadas com camadas de grafeno e nanofibras de carbono. Os autores verificaram o desempenho das nanopartículas de silício (Si NPs) e também do eletrodo a partir da incorporação de grafeno e das nanofibras de carbono (Si@RGO/C NFs). Após 100 ciclos, Si NPs reteve 20,5% da sua capacidade de descarga inicial e a amostra de Si@RGO/C NFs conseguiu reter 83,1%. Os carbonáceos foram capazes de amortecer a variação do volume do silício, reduzindo a concentração de tensão e com isso, reduzir a degradação do eletrodo.

16.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O bom desempenho requerido para os dispositivos armazenadores de energia à base de fibras eletrofiadas deve alcançar um balanço delicado entre área superficial, porosidade e condutividade elétrica, com a adequada reversibilidade na expansão/retração de volume ao longo de sucessivas cargas e descargas. Desta forma, os efeitos na redução da condutividade elétrica com o aumento na porosidade assim como a perda na retenção capacitiva com o aumento na componente pseudocapacitiva precisam atingir uma condição de equilíbrio que associe bom desempenho eletroquímico à ciclabilidade dos dispositivos preparados. Com isso, os processos de pirólise de matrizes eletrofiadas, a impregnação com óxidos metálicos e recobrimento de fibras com camadas de polímeros condutores surgem como importantes estratégias que tendem a buscar a sinergia entre processos, potencializando as melhores propriedades de cada componente como forma de otimizar o desempenho de novos dispositivos com as vantagens do baixo custo de produção da eletrofiação.

REFERÊNCIAS

1. Šonský, J.; Tesař, V. ;*J. Energy Storage* **2019**, *24*, 100765.

2. Song, J.; Peng, X.; Fang, X.; Han, Y.; Deng, Z.; Xu, G.; Liang, L.; Hou, J.; Wu, H. ;*Therm. Sci. Eng. Prog.* **2020**, *19*, 100598.

3. Zhu, W.; Wang, Y.; Song, S.; Ai, H.; Qiu, F.; Li, D.; Dong, L. ;*Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2021**, *222*, 110939.

4. Randhir, K.; King, K.; Petrasch, J.; Klausner, J. ;*Energy Technol.* **2020**, *8*, 2000063.

5. Lima, R. M. A. P.; de Oliveira, M. C. A.; de Oliveira, H. P. ;*SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 325.

6. Olabi, A. G.; Wilberforce, T.; Abdelkareem, M. A.; Ramadan, M. ;*Energies* **2021**, *14*, 2159.

7. Arabkoohsar, A. In *Mechanical Energy Storage Technologies*; Elsevier, 2021; Vol. 1, pp. 1–12.

8. Koohi-Fayegh, S.; Rosen, M. A. ;*J. Energy Storage* **2020**, *27*, 101047.

9. Zhao, J.; Yuan, Y.; Haghighat, F.; Lu, J.; Feng, G. ;*Energy* **2019**, *172*, 141.

10. Cao, V. D.; Bui, T. Q.; Kjøniksen, A.-L. ;*Energy* **2019**, *186*, 115792.

11. Miró, L.; Gasia, J.; Cabeza, L. F. ;*Appl. Energy* **2016**, *179*, 284.

12. Fang, S.; Bresser, D.; Passerini, S. ;*Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902485.

13. Li, X.; Chen, W.; Qian, Q.; Huang, H.; Chen, Y.; Wang, Z.; Chen, Q.; Yang, J.; Li, J.; Mai, Y.-W. ;*Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2000845.

14. Pistoia, G. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Elsevier, 2009; pp. 29–38.

15. Yang, Y.; Okonkwo, E. G.; Huang, G.; Xu, S.; Sun, W.; He, Y. ;*Energy Storage Mater.* **2021**, *36*, 186.

16. Zhang, H.; Wang, J.; Sun, Y.; Zhang, X.; Yang, H.; Lin, B. ;*J. Alloys Compd.* **2021**, *879*, 160423.

17. Burke, A. ;*J. Power Sources* **2000**, *91*, 37.

18. Xia, X.; Chao, D.; Fan, Z.; Guan, C.; Cao, X.; Zhang, H.; Fan, H. J. ;*Nano Lett.* **2014**, *14*, 1651.

19. Shabeeba, P.; Thayyil, M. S.; Pillai, M. P.; Soufeena, P. P.; Niveditha, C. V. ;*Russ. J. Electrochem.* **2018**, *54*, 302.

20. Mei, H.; Mei, Y.; Zhang, S.; Xiao, Z.; Xu, B.; Zhang, H.; Fan, L.; Huang, Z.; Kang, W.; Sun, D. ;*Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10953.

21. Reis, G. S. dos; Oliveira, H. P. de; Larsson, S. H.; Thyrel, M.; Claudio Lima, E. ;*Nanomaterials* **2021**, *11*, 424.

22. Alcaraz-Espinoza, J. J.; de Oliveira, H. P. ;*Electrochim. Acta* **2018**, *274*, 200.

23. de Oliveira, H. P.; Sydlik, S. A.; Swager, T. M. ;*J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10270.

24. Dodds, P. E.; Staffell, I.; Hawkes, A. D.; Li, F.; Grünewald, P.; McDowall, W.; Ekins, P. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 2065.

25. Hahn, R.; Gabler, A.; Thoma, A.; Glaw, F.; Lang, K.-D. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 5340.

26. Park, J.; Wycisk, R.; Pintauro, P.; Yarlagadda, V.; Van Nguyen, T. ;*Materials (Basel).* **2016**, *9*, 143.

27. Wayu, M. ;*Solids* **2021**, *2*, 232.

28. Raulo, A.; Bandyopadhyay, S.; Ahamad, S.; Gupta, A.; Srivastava, R.; Formanek, P.; Nandan, B. ;*J. Power Sources* **2019**, *431*, 250.

29. Bui, H. T.; Kim, D. Y.; Kim, D. W.; Suk, J.; Kang, Y. ;*Carbon N. Y.* **2018**, *130*, 94.

30. Tian, S.; Jiang, Q.; Cai, T.; Wang, Y.; Wang, D.; Kong, D.; Ren, H.; Zhou, J.; Xing, W. ;*J. Power Sources* **2020**, *474*, 228479.

31. Park, J. H.; Choi, W. Y.; Lee, S.; Kim, T.-S.; Lee, J. W. ;*Electrochim. Acta* **2020**, *348*, 136310.

32. Yan, Y.; Guo, H.; Wang, Z.; Li, X.; Yan, G.; Wang, J. ;*Acta Metall. Sin. (English Lett.* **2021**, *34*, 329.

33. Yueying, P.; Yiyong, Z.; Yinhui, W.; Xiu, S.; Feng, W.; He, L.; Bing-Joe, H.; Jinbao, Z. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 29804.

34. Lekakou, C.; Moudam, O.; Markoulidis, F.; Andrews, T.; Watts, J. F.; Reed, G. T. ;*J. Nanotechnol.* **2011**, *2011*, 1.

35. Mohd Abdah, M. A. A.; Mohammed Modawe Aldris Edris, N.; Kulandaivalu, S.; Abdul Rahman, N.; Sulaiman, Y. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 17328.

36. Han, J.; Wang, S.; Zhu, S.; Huang, C.; Yue, Y.; Mei, C.; Xu, X.; Xia, C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44624.

37. Rose, A.; Guru Prasad, K.; Sakthivel, T.; Gunasekaran, V.; Maiyalagan, T.; Vijayakumar, T. ;*Appl. Surf. Sci.* **2018**, *449*, 551.

38. Balakrishnan, M.; Shrestha, P.; Lee, C.; Ge, N.; Fahy, K. F.; Messerschmidt, M.; Scholta, J.; Eifert, L.; Maibach, J.; Zeis, R.; Hatton, B. D.; Bazylak, A. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 2414.

39. Rajabalizadeh Mojarrad, N.; Iskandarani, B.; Taşdemir, A.; Yürüm, A.; Alkan Gürsel, S.; Yarar Kaplan, B. ;*Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 13583.

40. Zhang, X.; Ji, L.; Toprakci, O.; Liang, Y.; Alcoutlabi, M. ;*Polym. Rev.* **2011**, *51*, 239.

41. Qu, T.; Hu, J.; Dai, X.; Tan, Q.; Liu, Y.; Chen, Y.; Guo, S.; Liu, Y. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 23523.

42. Haghighat, F.; Hosseini Ravandi, S. A.; Esfahany, M. N.; Valipouri, A.; Zarezade, Z. ;*Appl. Therm. Eng.* **2019**, *161*, 113924.

43. Sun, X.; Liu, L.; Mo, Y.; Li, J.; Li, C. ;*Appl. Therm. Eng.* **2020**, *181*, 115992.

44. Lu, Y.; Xiao, X.; Zhan, Y.; Huan, C.; Qi, S.; Cheng, H.; Xu, G. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 12759.

45. Zhu, L.; Li, F.; Yao, T.; Liu, T.; Wang, J.; Li, Y.; Lu, H.; Qian, R.; Liu, Y.; Wang, H. ;*Energy and Fuels* **2020**, *34*, 11574.

46. Liu, T.; Yao, T.; Li, L.; Zhu, L.; Wang, J.; Li, F.; Wang, H. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *580*, 21.

47. Wang, H.; Wei, D.; Zheng, J.; Zhang, B.; Ling, M.; Hou, Y.; Liang, C. ;*ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 11893.

48. Han, H.; Lu, H.; Jiang, X.; Zhong, F.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. ;*Electrochim. Acta* **2019**, *301*, 352.

49. Li, J.; Liu, Y.; Zhan, D.; Zou, Y.; Xu, F.; Sun, L.; Xiang, C.; Zhang, J. ;*J. Energy Storage* **2021**, *39*, 102665.

50. Lu, Y.; Liu, Y.; Mo, J.; Deng, B.; Wang, J.; Zhu, Y.; Xiao, X.; Xu, G. ;*J. Alloys Compd.* **2021**, *853*, 157271.

51. Aftab, F.; Tanveer, S.; Rehman, S. U.; Ghafoor, S.; Duran, H.; Kirchhoff, K.; Lieberwirth, I.; Arshad, S. N. ;*Synth. Met.* **2020**, *269*, 116575.

52. Shi, H. T. H.; Jang, S.; Reza-Ugalde, A.; Naguib, H. E. ;*ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 987.

53. Chen, Z.; Jiang, Y.; Xin, B.; Jiang, S.; Liu, Y.; Lin, L. ;*J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31*, 5958.

54. Delikaya, Ö.; Bevilacqua, N.; Eifert, L.; Kunz, U.; Zeis, R.; Roth, C. ;*Electrochim. Acta* **2020**, *345*, 136192.

55. Li, Y.; Hui, J.; Kawchuk, J.; O'Brien, A.; Jiang, Z.; Hoorfar, M. ;*Fuel Cells* **2019**, *19*, 43.

56. Woo Park, J.; Wycisk, R.; Lin, G.; Ying Chong, P.; Powers, D.; Van Nguyen, T.; Dowd Jr., R. P.; Pintauro, P. N. ;*J. Memb. Sci.* **2017**, *541*, 85.

57. Chan, S.; Jankovic, J.; Susac, D.; Saha, M. S.; Tam, M.; Yang, H.; Ko, F. ;*J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 11633.

58. Yang, J.; Wang, J.; Fu, L.; Wu, K.; Liu, Z.; Wu, K.; Zhou, J. ;*Energy & Fuels* **2021**, *35*, 1768.

59. Zhang, X.; Huang, Y.; Zhou, X.; Wang, F.; Luo, Z.; Wu, Q. ;*J. Power Sources* **2020**, *448*, 227410.

60. Ngofa, O. N.; Liakos, E. V; Papadopoulos, A. N.; Kyzas, G. Z. ;*Biointerface Res. Appl. Chem.* **2021**, *12*, 2701.

61. Li, B.; Dai, F.; Xiao, Q.; Yang, L.; Shen, J.; Zhang, C.; Cai, M. ;*Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 102.

62. Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Béguin, F. ;*Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 2498.

63. Subramanian, V.; Luo, C.; Stephan, A. M.; Nahm, K. S.; Thomas, S.; Wei, B. ;*J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7527.

64. Inal, I. I. G.; Holmes, S. M.; Banford, A.; Aktas, Z. ;*Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 696.

65. Teo, E. Y. L.; Muniandy, L.; Ng, E.-P.; Adam, F.; Mohamed, A. R.; Jose, R.; Chong, K. F. ;*Electrochim. Acta* **2016**, *192*, 110.

66. Ma, F.; Ding, S.; Ren, H.; Liu, Y. ;*RSC Adv.* **2019**, *9*, 2474.

67. Farzana, R.; Rajarao, R.; Bhat, B. R.; Sahajwalla, V. ;*J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *65*, 387.

68. Babel, K.; Jurewicz, K. ;*J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 275.

69. Izadi-Najafabadi, A.; Yasuda, S.; Kobashi, K.; Yamada, T.; Futaba, D. N.; Hatori, H.; Yumura, M.; Iijima, S.; Hata, K. ;*Adv. Mater.* **2010**, *22*, 235.

70. Popov, K. M.; Arkhipov, V. E.; Kurenya, A. G.; Fedorovskaya, E. O.; Kovalenko, K. A.; Okotrub, A. V.; Bulusheva, L. G. ;*Phys. Status Solidi Basic Res.* **2016**, *253*, 2406.

71. Kaempgen, M.; Chan, C. K.; Ma, J.; Cui, Y.; Gruner, G. ;*Nano Lett.* **2009**, *9*, 1872.

72. Portet, C.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Flahaut, E. ;*J. Power Sources* **2005**, *139*, 371.

73. Skrypnychuk, V.; Boulanger, N.; Nordenström, A.; Talyzin, A. ;*J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3032.

74. Zhao, B.; Liu, P.; Jiang, Y.; Pan, D.; Tao, H.; Song, J.; Fang, T.; Xu, W. ;*J. Power Sources* **2012**, *198*, 423.

75. Kim, T.; Jung, G.; Yoo, S.; Suh, K. S.; Ruoff, R. S. ;*ACS Nano* **2013**, *7*, 6899.

76. Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z. ;*Nano Lett.* **2010**, *10*, 4863.

77. Zhang, X.; Suresh Kumar, P.; Aravindan, V.; Liu, H. H.; Sundaramurthy, J.; Mhaisalkar, S. G.; Duong, H. M.; Ramakrishna, S.; Madhavi, S. ;*J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14780.

78. Yang, H.; Kannappan, S.; Pandian, A. S.; Jang, J. H.; Lee, Y. S.; Lu, W. ;*Nanotechnology* **2017**, *28*, 445401.

79. Suppes, G. M.; Deore, B. A.; Freund, M. S. ;*Langmuir* **2008**, *24*, 1064.

80. De Oliveira, A. H. P.; José, J. A.; De Oliveira, H. P. ;*Polimeros* **2013**, *23*, 196.

81. Gurunathan, K.; Amalnerkar, D. P.; Trivedi, D. C. ;*Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1642.

82. Simotwo, S. K.; Kalra, V. ;*Electrochim. Acta* **2016**, *198*, 156.

83. de Oliveira, A. H. P.; de Oliveira, H. P. ;*J. Power Sources* **2014**, *268*, 45.

84. Alvi, F.; Ram, M. K.; Basnayaka, P. A.; Stefanakos, E.; Goswami, Y.; Kumar, A. ;*Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9406.

85. Yun, T. G.; Hwang, B. Il; Kim, D.; Hyun, S.; Han, S. M. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9228.

86. Osaka, T.; Naoi, K.; Ogano, S.; Nakamura, S. ;*Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1687.

87. de Oliveira, H. P.; Sydlik, S. A.; Swager, T. M. ;*J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10270.

88. Alcaraz-Espinoza, J. J.; de Melo, C. P.; de Oliveira, H. P. ;*ACS Omega* **2017**, *2*, 2866.

89. Cong, H.-P.; Ren, X.-C.; Wang, P.; Yu, S.-H. ;*Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1185.

90. Anothumakkool, B.; Soni, R.; Bhange, S. N.; Kurungot, S. ;*Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1339.

91. Rajesh, M.; Raj, C. J.; Manikandan, R.; Kim, B. C.; Park, S. Y.; Yu, K. H. ;*Mater. Today Energy* **2017**, *6*, 96.

92. Wang, H.; Diao, Y.; Lu, Y.; Yang, H.; Zhou, Q.; Chrulski, K.; D'Arcy, J. M. ;*Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3882.

93. Mohd Abdah, M. A. A.; Zubair, N. A.; Azman, N. H. N.; Sulaiman, Y. ;*Mater. Chem. Phys.* **2017**, *192*, 161.

94. Lehtimäki, S.; Suominen, M.; Damlin, P.; Tuukkanen, S.; Kvarnström, C.; Lupo, D. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22137.

95. AbdelHamid, A. A.; Yu, Y.; Yang, J.; Ying, J. Y. ;*Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701427.

96. Zheng, J. H.; Zhang, R. M.; Yu, P. F.; Wang, X. G. ;*J. Alloys Compd.* **2019**, *772*, 359.

97. Aloqayli, S.; Ranaweera, C. K.; Wang, Z.; Siam, K.; Kahol, P. K.; Tripathi, P.; Srivastava, O. N.; Gupta, B. K.; Mishra, S. R.; Perez, F.; Shen, X.; Gupta, R. K. ;*Energy Storage Mater.* **2017**, *8*, 68.

98. Radhamani, A. V.; Krishna Surendra, M.; Ramachandra Rao, M. S. ;*Mater. Des.* **2018**, *139*, 162.

99. Xu, J.; Zheng, F.; Xi, C.; Yu, Y.; Chen, L.; Yang, W.; Hu, P.; Zhen, Q.; Bashir, S. ;*J. Power Sources* **2018**, *404*, 47.

100. Hu, C.-C.; Chang, K.-H.; Lin, M.-C.; Wu, Y.-T. ;*Nano Lett.* **2006**, *6*, 2690.

101. Kim, Y.; Yoon, J.; Park, G. O.; Park, S. Bin; Kim, H.; Kim, J. M.; Yoon, W.-S. ;*J. Power Sources* **2018**, *396*, 749.

102. Iqbal, N.; Wang, X.; Ge, J.; Yu, J.; Kim, H.-Y.; Al-Deyab, S. S.; El-Newehy, M.; Ding, B. ;*RSC Adv.* **2016**, *6*, 52171.

103. Liu, Y.; Zeng, Z.; Sharma, R. K.; Gbewonyo, S.; Allado, K.; Zhang, L.; Wei, J. ;*J. Power Sources* **2019**, *409*, 1.

104. Thangappan, R.; Kalaiselvam, S.; Elayaperumal, A.; Jayavel, R. ;*Solid State Ionics* **2014**, *268*, 321.

105. Mukhiya, T.; Muthurasu, A.; Tiwari, A. P.; Chhetri, K.; Chae, S.-H.; Kim, H.; Dahal, B.; Lee, B. M.; Kim, H. Y. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 23732.

106. Alcaraz-Espinoza, J. J.; de Melo, C. P.; de Oliveira, H. P. ;*ACS Omega* **2017**, *2*, 2866.

107. Yang, Y.; Yang, F.; Hu, H.; Lee, S.; Wang, Y.; Zhao, H.; Zeng, D.; Zhou, B.; Hao, S. ;*Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 583.

108. Mohd Abdah, M. A. A.; Abdul Rahman, N.; Sulaiman, Y. ;*Ceram. Int.* **2019**, *45*, 8433.

109. Jeong, H. M.; Lee, J. W.; Shin, W. H.; Choi, Y. J.; Shin, H. J.; Kang, J. K.; Choi, J. W. ;*Nano Lett.* **2011**, *11*, 2472.

110. Yao, S.; Guo, R.; Xie, F.; Wu, Z.; Gao, K.; Zhang, C.; Shen, X.; Li, T.; Qin, S. ;*Electrochim. Acta* **2020**, *337*, 135765.

111. Zeng, S.-Z.; Yao, Y.; Tu, J.; Tian, Z.; Zou, J.; Zeng, X.; Zhu, H.; Kong, L. B.; Han, P. ;*Ionics (Kiel).* **2021**, *27*, 3887.

SOBRE OS AUTORES

HELINANDO PEQUENO DE OLIVEIRA: Possui graduação em Engenharia Eletrônica (2000) pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Mestrado em Física pela UFPE (2002) e Doutorado em Física pela UFPE (2004), com Pós-Doutorado no Massachusetts Institute of Technology (2012). É professor Titular da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) desde 2020 e professor da instituição desde 2004, membro da Academia Pernambucana de Ciências (cadeira 19), bolsista em produtividade em pesquisa do CNPq (nível 1C) e da Câmara de Assessoramento e Avaliação da Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia (FACEPE) do Estado de Pernambuco (Ciências Exatas e da Terra). Coordenou o programa de pós-graduação em ciência dos materiais nos primeiros anos de implantação (2007-2011) e foi pró-reitor de pesquisa, pós-graduação e inovação entre 2012 e 2016 da Univasf. Desenvolve pesquisa com ênfase em propriedades elétricas de polímeros condutores e nanoestruturas orgânicas com aplicações em sensores, supercapacitores, adsorventes, células combustível biológicas e agentes antibacterianos.
http://lattes.cnpq.br/5382132010377738

MÁRIO CÉSAR ALBUQUERQUE DE OLIVEIRA: Graduado em Eng. Mecânica (UNIVASF), Mestre em Ciência dos Materiais (UNIVASF) e atualmente é doutorando em Ciência dos Materiais na Universidade Federal do Vale do São Francisco com foco em propriedades ópticas de lasers aleatórios flexíveis e desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia com ênfase em supercapacitores.
http://lattes.cnpq.br/6562190807090476

RAVI MORENO ARAUJO PINHEIRO LIMA: Graduado em engenharia mecânica (2016) e mestre em ciência dos materiais (2018) pela Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Doutorando em ciência dos materiais pelo programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PGCM) da Universidade Federal do Vale do são Francisco (UNIVASF). Atualmente trabalhando no desenvolvimento de supercapacitores a partir da produção de eletrodos em matrizes variadas revestidos com materiais carbonáceos e polímeros condutores.
http://lattes.cnpq.br/3707639743886144

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS VESTÍVEIS BASEADOS EM FIBRAS ELETROFIADAS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131217

Gabriella Onila do Nascimento Soares
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte – MG

Rodrigo Lambert Oréfice
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte – MG

INTRODUÇÃO

Os dispositivos vestíveis representam uma nova era no campo dos materiais inteligentes e têm sido alvo de diversos estudos na atualidade.[1] Estes dispositivos podem detectar estímulos externos dinâmicos com alta precisão, garantindo inúmeras aplicações importantes, que se estendem desde a medicina e o esporte, até áreas como mineração e segurança. Com o avanço da computação e o desenvolvimento de sensores de baixo custo, a tecnologia vestível passou a ser cada vez mais utilizada em áreas e pesquisas relacionadas à saúde.[2,3]

O monitoramento remoto por meio de tecnologias vestíveis, isto é, tecnologias anexadas a pele, permite um melhor acompanhamento da saúde e do desempenho físico do usuário. Além da capacidade de integração e biomonitoramento de sinais fisiológicos, os dispositivos médicos vestíveis possuem ainda potencial aplicação como sistema de liberação de agentes terapêuticos de maneira conveniente.[4] O cenário de pandemia iniciado pelo Coronavírus (COVID-19) trouxe ainda novas perspectivas para o uso de vestíveis como tecnologia de detecção de doenças. Esses dispositivos começaram a ser estudados com o intuito de identificar doenças e monitorar remotamente a recuperação de indivíduos em tratamento ou isolamento.[5]

Embora tecnologias ligadas a acessórios inteligentes sejam costumeiramente vinculadas a eventos recentes, o uso do primeiro dispositivo de saúde baseado em tecnologia eletrônica foi criado em 1960: um marca-passo cardíaco implantável voltado para pacientes com

arritmia.[6,7] Na década de 90, contudo, os dispositivos vestíveis eletrônicos começaram a ganhar destaque à medida em que foram integrados a tecnologias de comunicação sem fio. Os avanços nas tecnologias de sensores resultaram em uma variedade de dispositivos vestíveis, não apenas capazes de monitorar continuamente a saúde do indivíduo, como também de medir parâmetros de atividades (queima de calorias, contagem de passos, padrões de sono, hábitos alimentares etc.), permitindo a transferência de dados entre dispositivos por meio das tecnologias sem fio.[7]

Durante os últimos anos, dispositivos vestíveis para aplicações biomédicas tiveram muitas conquistas notáveis. Em termos econômicos, o mercado global de tecnologia vestível foi avaliado em US$ 32,63 bilhões em 2019 e deve crescer de US$ 116,2 bilhões em 2021 para US$ 265,4 milhões em 2026.[8,9] O crescente avanço dos dispositivos conectados, o aumento da consciência social e das preocupações com a saúde são fatores sólidos que tem e devem continuar impulsionando a demanda dessas tecnologias. No entanto, as preocupações referentes à privacidade de dados, bem como a duração da bateria e o alto custo inicial dos dispositivos, podem representar um desafio para o crescimento da receita até 2027.[8,9]

Existem vários exemplos de tecnologias vestíveis comercialmente disponíveis atualmente, entre elas, destacam-se as camisetas biométricas para detecção ambiental e monitoramento de parâmetros fisiológicos.[10] A camisa inteligente Hexoskin da Adidas,[11] por exemplo, inclui sensores têxteis para monitoramento cardíaco, respiratório e atividades gerais, e possibilita a análise de dados através de uma plataforma conectada. Já a camisa *PoloTech* da Ralph Lauren,[12] apresenta em sua composição fibras de prata que coletam e transmitem os dados via *Bluetooth*. Embora os vestíveis já tenham se consagrado no mercado, ainda existe a necessidade de se melhorar a funcionalidade desses produtos, garantindo o conforto, economia, confiabilidade e estabilidade.[7]

A aplicação da eletrônica na medicina propiciou o desenvolvimento de dispositivos vestíveis capazes de melhorar questões relacionadas à saúde e ao conforto do paciente, e que podem ser subdivididos em dois campos estratégicos: os sensores vestíveis (incluindo têxteis inteligentes) e os atuadores vestíveis. Enquanto os sensores detectam um estímulo externo e o convertem em um sinal, os atuadores contemplam os sistemas capazes não apenas de detectar, como também de responder ativamente a sinais elétricos ou a estímulos. O estudo de atuadores, diferentemente dos sensores, encontra-se nos estágios iniciais de crescimento e se baseia na nanotecnologia para superar os desafios da área, estimulando a demanda de novos vestíveis.[13]

Tecnologias avançadas de processamento de materiais oferecem meios interessantes para a fabricação de eletrônicos finos, flexíveis, laváveis e duráveis para a próxima geração de vestíveis, com a promessa de se ajustar melhor ao corpo humano e garantir a medição dos parâmetros fisiológicos com maior precisão.[7] Assim, os sistemas vestíveis de alta sensibilidade têm mostrado perspectivas crescentes para aplicações

como no monitoramento da saúde humana, detecção de doenças, liberação controlada de fármacos, produtos eletrônicos inteligentes, dentre outros.[14,15] Os dispositivos médicos vestíveis da geração atual possuem precisão limitada e dependem da intervenção dos usuários no registro de dados. Progressos relevantes na concepção destes dispositivos ocorreram nos últimos anos e a integração com substratos poliméricos deu origem às plataformas elásticas e flexíveis capazes de digitalizar sinais biológicos ou até mesmo monitorar a administração de fármacos com elevado grau de eficiência.[16,17]

Nesse cenário, os materiais avançados baseados em nanotecnologia, em especial nanofibras, têm sido estudados visando o desenvolvimento de dispositivos flexíveis com alto grau de sensibilidade e funções exclusivas. De fato, a nanotecnologia é um campo multidisciplinar que vem ganhando notoriedade dentro do contexto dos biomateriais devido seu enorme potencial de desenvolvimento de novos materiais com aplicações avançadas. A superfície destes nanomateriais promove um comportamento mecânico, químico e biológico interessante e distinto dos macromateriais, o que torna seu desempenho rentável e singular. Em função da vasta empregabilidade, a nanomedicina constitui-se como um ramo de destaque dentro da nanotecnologia.[18–20] No entanto, vários obstáculos limitam a aplicação prática de tais sistemas, como a dificuldade de produzir/sintetizar e processar esses materiais. A eletrofiação, entretanto, destaca-se por ser um procedimento simples, seguro e com elevado custo-benefício e, portanto, tem sido amplamente estudada para superar essas limitações.[21,22]

17.2 DISPOSITIVOS VESTÍVEIS

A pele humana, um sensor multifuncional natural, é capaz de transmitir uma série de estímulos que podem ser monitorados remotamente por dispositivos vestíveis, os quais são comumente anexados à pele como acessório ou embutidos em roupas.[3,23] Os sinais biológicos transmitidos pela pele fornecem informações importantes sobre o estado de saúde, a partir dos quais é possível avaliar temperatura corporal, frequência cardíaca, pressão arterial, nível de oxigênio e velocidade da onda de pulso, por exemplo (Fig. 17.1). Além disso, o suor também pode ser empregado como um analito rico em biomarcadores. Esses biossinais são capazes de detectar alterações significativas do organismo e revelam-se como um meio muito eficaz de monitoramento da saúde do indivíduo, sendo continuamente estudados, portanto, no desenvolvimento de dispositivos altamente tecnológicos.[17]

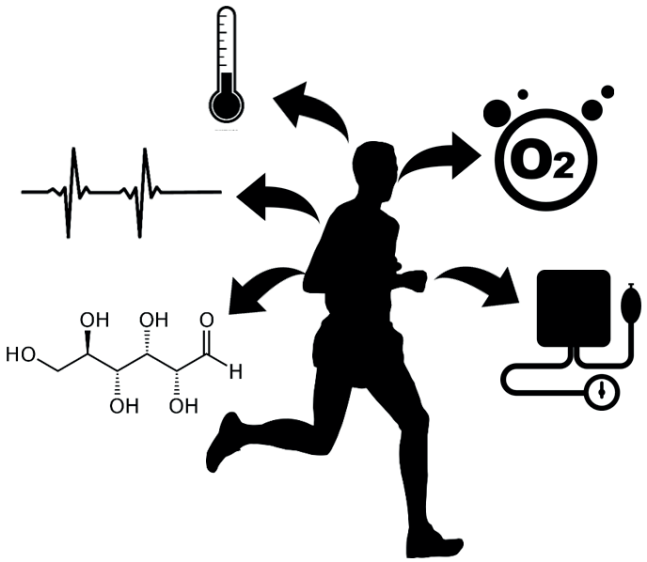


Figura 17.1. Esquema dos sinais biológicos (*e.g.*, pressão, temperatura, pulsação, biomarcadores, etc.) passíveis de monitoramento.

A complexidade do sistema vestível está diretamente relacionada ao sinal/analito de interesse, bem como sua quantidade física disponível para a análise. A funcionalidade do sistema pode ser estendida e o desempenho dos sensores pode ser melhorado a partir da avaliação multiplexada, isto é, análise simultânea de duas ou mais informações, criando dados adicionais para compensação e calibração, sem exigir acesso a grandes conjuntos de dados de treinamento. Isso porque a análise multiplexada no processo de tomada de decisão algorítmica pode reduzir consideravelmente os efeitos de fatores comportamentais, ambientais e externos (*e.g.*, saúde do indivíduo, alimentação, ambiente, álcool, estresse, drogas, dentre outros) nos resultados do diagnóstico. Vale ressaltar que além da confiabilidade dos dados, os dispositivos vestíveis de última geração também devem ser biocompatíveis, energeticamente eficientes e compactos, sem comprometer o desempenho final.[5]

Os dispositivos eletrônicos médicos vestíveis disponíveis comercialmente atualmente, no entanto, tendem a apresentar integração deficiente com a pele e relativo incômodo por serem essencialmente rígidos e volumosos. Ademais, dificultam a mobilidade e o contínuo monitoramento preciso a longo prazo.[16,17] A bioadesão entre os dispositivos vestíveis e a pele é fator determinante para obtenção dos sinais e, em muitos casos, é uma questão crítica, uma vez que a pele se caracteriza por ser uma estrutura complexa, não plana e em constante movimento. Para superar esses contratempos é comum o uso de elementos como braçadeira mecânica, fita adesiva, gel, agulhas penetrantes, dentre outros.[24,25] Todos esses métodos, no entanto, apresentam falhas quanto ao conforto e

conveniência, bem como desgaste a longo prazo e precisão deficiente do monitoramento da saúde. Os sensores metálicos tradicionais, por exemplo, apresentam extensibilidade limitada, prejudicando a adesão a pele e, consequentemente, a avaliação e confiabilidade das informações.[1,25]

A seleção de materiais é fator crucial no desenvolvimento do vestível, pois deve ser atendida uma série de características e funções para garantir o desempenho final. Dentre esses requisitos, devem ser estáveis estruturalmente, apresentarem flexibilidade, conforto e serem biocompatíveis. No caso dos atuadores, esses dispositivos ainda devem ter sensibilidade aprimorada e baixo tempo de resposta, além de serem capazes de responder ativamente aos estímulos aplicados.[13] Nesse aspecto, comparado aos componentes baseados em metais, os polímeros, em função de suas características como comportamento mecânico adequado, fácil processamento, baixo peso e custo, bem como alto desempenho, têm gerado atenção crescente para a confecção de vestíveis, seja sensores ou atuadores.[26]

As direções de pesquisas futuras e os desafios da área biomédica para esses sistemas baseados em polímeros incluem o desenvolvimento de dispositivos altamente sensíveis e extensíveis, visando fornecer resultados mais precisos. Desse modo, requisitos devem ser atendidos, como alta elasticidade e sensibilidade, grande conforto e desgaste de longo prazo (vida útil). Pesquisadores têm dedicado esforços consideráveis na criação dessas tecnologias e progressos importantes já foram alcançados em relação às inovações da tecnologia de processamento.[1] Nessa perspectiva, polímeros eletroativos (*e.g.*, poli(3,4-etelenodioxitiofeno):poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)) e nanomateriais derivados do carbono (*e.g.*, nanotubos de carbono e grafeno) são alguns exemplos que já se tornaram bastante populares nesse panorama.[13]

Recentemente, o uso da pele eletrônica artificial (*e-skin*) possibilita oportunidades únicas no cenário de vestíveis. Capaz de detectar e discriminar sinais fisiológicos humanos estáticos e estímulos táteis dinâmicos, a pele eletrônica artificial baseada em sensores de pressão ganhou destaque e passou a ser intensamente estudada para seu potencial uso em aplicações como sistemas de monitoramento de saúde, diagnósticos médicos, robótica leve, auto tratamento e interfaces homem-máquina (Fig. 17.2).[21] No entanto, a elaboração de dispositivos com flexibilidade adequada, baixo peso e custo, continua sendo uma desafio para a concepção dos sensores de pressão.[27]

Nesse sentido, tem-se testemunhado, também, grande avanço no estudo de novas fontes de energia ultrafinas, elásticas e confiáveis capazes de garantir sua aplicação de forma efetiva, com o intuito de atender melhor a requisitos como flexibilidade. E, embora o cenário de peles sintéticas ainda apresente inúmeros desafios, os crescentes avanços nos estudos de interfaces já permitem visualizar conquistas admiráveis na biomedicina.[28]

Os sensores de pressão, em função de características como peso e flexibilidade, estão sendo estudados para o desenvolvimento dispositivos vestíveis e avançaram bastante

no campo de monitoramento de sinais fisiológicos humanos. Entre os vários mecanismos de transdução, os efeitos piezoresistivo, capacitivo, triboelétrico e piezoelétrico são geralmente utilizados para converter os estímulos em sinais elétricos. Dentre esses mecanismos, o efeito piezoelétrico apresenta grande destaque por possuir maior sensibilidade e tempo rápido de resposta, por essa razão é comumente utilizado na concepção das *e-skins*.[27]

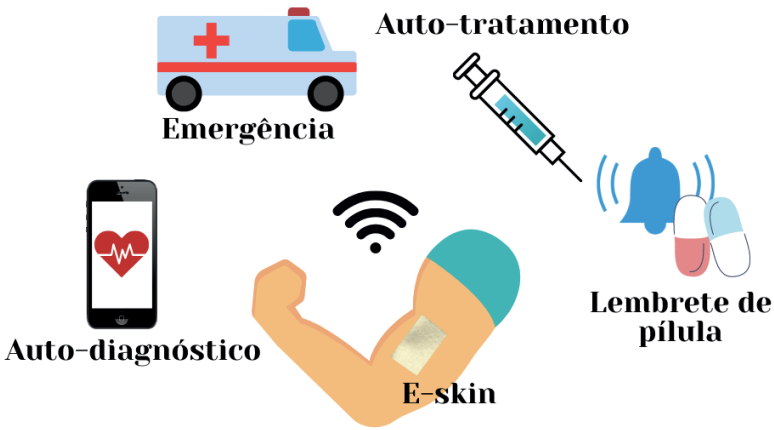


Figura 17.2. Representação de potenciais aplicações da pele eletrônica (*e-skin*) no monitoramento/diagnóstico de saúde sem fio.

A nanoengenharia tem se consolidado em diversas áreas e se apresenta no campo de vestíveis como um meio promissor e funcional à concepção e criação dos têxteis inteligentes, isto é, produtos têxteis baseados em fibras, filamentos e fios, tecidos ou não, capazes de interagir com o ambiente/usuário.[29,30] Esses materiais nanoestruturados dão origem a dispositivos leves e flexíveis, além de satisfazer requisitos, como bom desempenho e aparência, isto é, o aspecto e a configuração. O grande desafio atual é que as abordagens convencionais para funcionalizar os tecidos levam à deterioração, como consequência dos efeitos a longo prazo (*e.g.*, lavagem), assim, a nanotecnologia pode desempenhar um papel importante na introdução de funções inovadoras com efeitos prolongados aos têxteis. Nesse aspecto, estruturas com funções específicas (hidrofobia, ação antibacteriana, comportamento antiestético etc.) têm sido estudadas com o intuito de introduzir funcionalidades mais elevadas aos dispositivos vestíveis.[29,31]

Neste contexto, as estruturas poliméricas tridimensionais baseadas em nanofibras têm ganhado grande destaque. Características exclusivas das nanofibras como transparência óptica, alta área superficial, baixo custo e boa flexibilidade/resistência mecânica oferecem a esses materiais um grande potencial para serem aplicados como dispositivos vestíveis e de armazenamento de energia.[32] Os métodos mais comuns reportados na literatura para a produção de sistemas vestíveis baseado em nanofibras

condutoras incluem: a eletrofiação de compostos poliméricos condutores em substratos flexíveis[33,34] ou a imersão de fibras eletrofiadas em soluções contendo material condutor (maiores detalhes no Capítulo 2).[35] Essas técnicas, no entanto, apresentam deficiências potencialmente prejudiciais às características elétricas do material resultante. Quanto a primeira estratégia, o preparo de uma solução eletrofiável pode resultar na degradação das propriedades elétricas intrínsecas dos componentes condutores, já no que tange ao segundo método, a imersão das fibras eletrofiadas em uma solução contendo material condutor requer várias etapas e tende a gerar superfícies irregulares que podem prejudicar o desempenho do dispositivo final. Embora possam apresentar deficiências, esses processos têm-se mostrado muito promissores no desenvolvimento de novas estruturas condutoras baseadas em nanofibras.[21,26,36,37]

Embora apresente algumas limitações, as fibras eletrofiadas ainda assim têm sido alvo de inúmeras investigações visando aplicações como sensores (maiores detalhes no Capítulo 12). Essas nanoestruturas garantem, dentre outros fatores, maior flexibilidade na seleção de materiais, bem como facilidade na incorporação de agentes. Ademais, a partir da eletrofiação é possível controlar e obter estruturas finais com características e propriedades específicas e, no geral, essas estruturas apresentam desempenho superior em termos de sensibilidade se comparadas a filmes do mesmo material.[31]

17.3 POLÍMEROS E SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Os materiais piezoelétricos são capazes de gerar tensão elétrica por meio de deformações induzidas por forças como pressão, vibração, alongamento, flexão ou torção. Os polímeros, em especial, apresentam-se como uma classe promissora para este fim, uma vez que combinam propriedades como flexibilidade estrutural, facilidade de processamento e boa resistência química.[38] O desenvolvimento de vestíveis com alimentação própria (*e.g.*, *e-skin*) tem se concentrado na busca por piezoelétricos com flexibilidade adequada, baixo peso e custo, facilidade de processamento e segurança ambiental, mas a escolha e concepção destes materiais continua sendo desafiadora.[27]

O uso de nanofibras na produção de materiais piezoelétricos para vestíveis é destaque em diversas pesquisas, e o emprego do PVDF recebe especial atenção nesse contexto. O PVDF é um polímero termoplástico sintético e pode se apresentar também na forma de copolímero pela introdução aleatória dos monômeros trifluoreltileno (TrFE) e hexafluorpropileno (HFP). Essas estruturas apresentam alta polaridade devido à simetria espacial dos átomos de hidrogênio e flúor. Assim, ao receber um estímulo mecânico, o dipolo formado entre as cadeias pelos grupos CF_2 e CH_2 gera o efeito piezoelétrico que permite a aplicação deste material em sensores, atuadores, células solares, etc.[39,40] Persano *et al.*[38] produziram matrizes independentes de nanofibras alinhadas de PVDF. O estudo apontou que a estrutura resultante obtida a partir da eletrofiação empregando

um coletor de rotação rápida apresentava potencial aplicação para sensores de pressão simples, exibindo excelente resposta no regime de pressão extremamente pequena. O alinhamento das fibras permitiu esse desempenho otimizado sem a necessidade de processamento adicional. Zeng *et al.*[41] apresentaram um novo nanogerador de energia elétrica vestível baseado em nanofibras de PVDF-$NaNbO_3$ (componente piezoelétrico) e um tecido de malha condutor elástico de poliuretano segmentado e fios de poliamida revestida de prata, como os eletrodos superior e inferior, respectivamente. Segundo os autores, o nanogerador foi capaz de produzir consistentemente tensões comparáveis ao movimento de caminhada humana. Além disso, foi verificado que a estrutura era capaz de manter seu desempenho após 1.000.000 de ciclos de compressão, consagrando-se como uma promessa ao cenário de vestíveis. Hansen *et al.*,[42] contudo, propuseram uma vertente diferente para a aplicação do PVDF como nanogerador. Os autores criaram um dispositivo híbrido composto de nanofibras de PVDF para a coleta de energia mecânica e uma célula biocombustível enzimática para a coleta de energia bioquímica (glicose/O_2), podendo funcionar de forma simultânea ou individual. O objetivo do estudo consistia em construir um nanossistema autoalimentado para aplicações biomédicas. A criação de um dispositivo autoalimentado baseado em nanofibras de PVDF também foi alvo de estudo de Zhou *et al.*[3] Os autores projetaram uma *e-skin* altamente sensível à pressão a partir de nanofibras de PVDF revestidas com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (Fig. 17.3). Foram visualizadas mudanças significativas na área de contato sob carga ultrabaixa em ampla faixa de pressão, com tempo de resposta rápido e boa durabilidade.

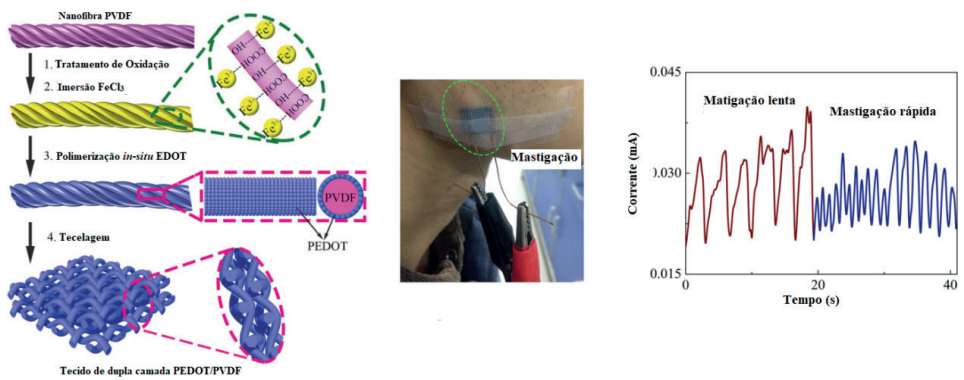


Figura 17.3. Ilustração esquemática da preparação do tecido de nanofibra PEDOT/PVDF e o monitoramento do movimento muscular do rosto humano. Adaptada da referência [3] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2017 Y. Zhou, *et al.*

Verpoorten *et al.*[43] reportaram a fabricação de um sensor piezoelétrico flexível baseado em nanofibras eletrofiadas de poli(óxido de etileno) (PEO) e PEDOT:PSS. As nanofibras foram depositadas diretamente sobre uma fina placa de polidimetilsiloxano

(PDMS) para proporcionar estabilidade e flexibilidade, melhorando a conveniência de aplicação (Fig. 17.4a). Foi realizado o tratamento térmico da nanoestrutura para promover a reticulação entre PEO e PSS de forma a aumentar condutividade do material, preservando a morfologia das nanofibras. Por último, contatos elétricos foram criados espalhando uma pasta condutora obtida pela mistura de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) e PDMS nas extremidades das mantas de nanofibras. Os autores identificaram que a manta de nanofibras reticuladas apresentaram alta condutividade e alta porosidade. Ademais, o tratamento térmico aplicado garantiu uma boa adesão entre as mantas e o substrato PDMS, o que permitiu uma transferência ideal da tensão mecânica aplicada para as nanofibras. A caracterização elétrica do material indicou, sobretudo, que essa nova estrutura pode ser potencialmente aplicada como um sensor flexível para monitoramento do corpo humano (Fig. 17.4b).

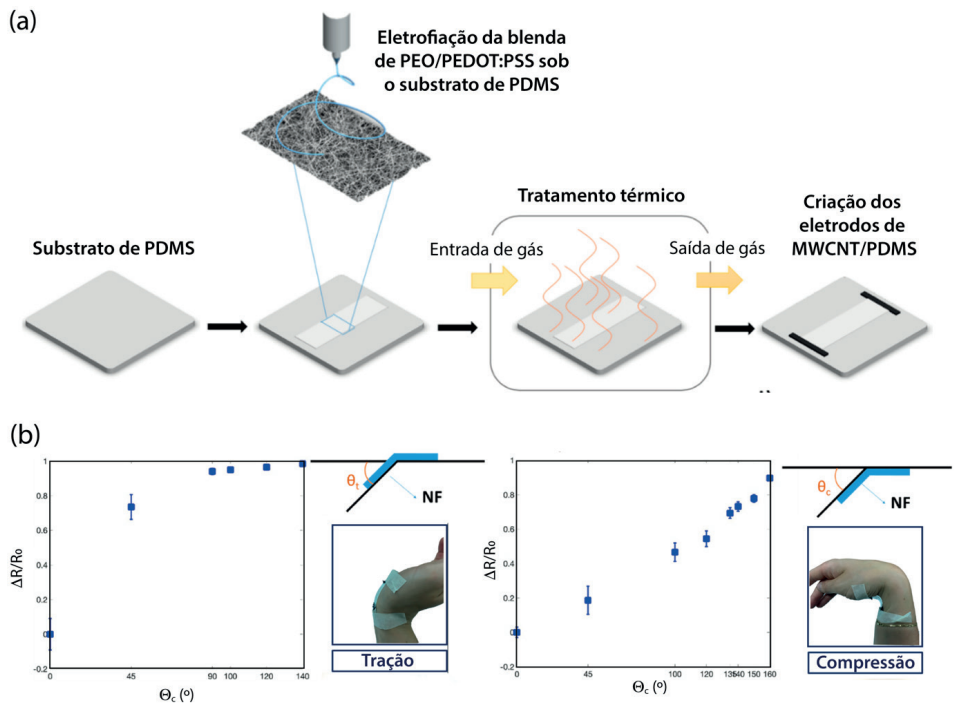


Figura 17.4. (a) Representação esquemática do fluxo do processo usado para fabricar o sensor piezoelétrico baseado em nanofibras reticuladas de PEO/PEDOT:PSS e (b) caracterização elétrica. Adaptada da referência [43] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2020 E Verpoorten, *et al.*

As peles eletrônicas com autoalimentação apresentam oportunidades únicas para detecção e discriminação de sinais estáticos e dinâmicos e, embora o uso de PVDF se destaque, recentemente a piezoeletricidade de nanofibras de gelatina tem sido estudada,

se consagrando como um dos materiais piezoelétricos naturais mais abundantes.[27] Nesse aspecto, Ghosh *et al*.[27] produziram uma bio-*e-skin* totalmente autônoma para monitoramento de pressão cutânea baseada em nanofibras de gelatina de peixe (NGP) eletrofiadas. Os efeitos piezoelétricos superiores das NGPs permitiram a detecção de pressão dinâmica em ampla faixa, possuindo, ainda, alta durabilidade (mais de 108.000 ciclos) sob estímulo tátil dinâmico. Os resultados sugerem que o sensor desenvolvido pode ser aplicado não apenas como pele eletrônica, mas também como dispositivo médico implantável e em cirurgias, visando o monitoramento da saúde e diagnósticos. A piezoeletricidade na gelatina surge pela orientação dos dipolos formados pelos grupos –CONH. Além disso, os dispositivos eletrônicos produzidos a partir deste material possuem funcionalidades como biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e não carcinogenicidade.[27]

Os sensores piezoresistivos também são alvos de diversos estudos que buscam produzir dispositivos flexíveis e extensíveis de monitoramento de saúde, interfaces homem-máquina e pele eletrônica.[44,45] Esses materiais são capazes de traduzir estímulos mecânicos em sinais elétricos por meio de mudanças na resistência elétrica, diferentemente dos piezoelétricos que, quando submetidos a uma deformação, geram tensão.[45,46] A produção de sensores com alta sensibilidade, resposta rápida, boa estabilidade e baixo custo de fabricação ainda é um desafio, embora progressos consideráveis na área já tenham sido alcançados. Nesse aspecto, a morfologia e microestrutura são fatores cruciais para melhorar a sensibilidade dos sensores de pressão. Nanotubos de carbono, grafeno, polímeros condutores, entre outros, são frequentemente utilizados no desenvolvimento de sensores piezoresistivos devido às suas excelentes propriedades de conversão mecânica, elétrica e térmica.[47]

Qi *et al*.[48] desenvolveram um sensor têxtil vestível e flexível piezoresistivo a partir de nanofibras eletrofiadas de poliuretano incorporadas com nanotubos de carbono capazes de detectar e diferenciar os múltiplos estímulos mecânicos de pressão, alongamento e flexão. A estrutura complexa do sensor, composta por fios macroscópicos, nanofibras elásticas submicrométricas e redes de percolação de nanotubos de carbono, garantiram uma maior área de contato, isto é, com múltiplos locais de contato e espaço amplo de deformação para detecção multimodal, com sensibilidade aprimorada e ampla faixa de detecção. Além disso, o dispositivo se mostrou capaz de diferenciar múltiplos estímulos mecânicos com diferentes respostas resistivas, apresentando, ainda, alta durabilidade. Os autores evidenciaram que o sensor apresenta enorme potencial para ser aplicado no monitoramento de saúde, como pele eletrônica ou inteligência artificial. Kweon, Lee e Oh[21] produziram esponjas baseadas em nanofibras com estrutura casca/núcleo de poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropeno) (PVDF-FP)/ PEDOT usando eletrofiação tridimensional (3D). O processo de obtenção de nanofibras por eletrofiação coaxial é uma remodelação da eletrofiação convencional, criado com a finalidade de aperfeiçoar a qualidade e a funcionalidade das estruturas resultantes.[49] A esponja obtida foi utilizada para criar um sensor de pressão do tipo piezoresistivo. As

mantas de nanofibras apresentaram uma sensibilidade à pressão superior às estruturas dimensionais convencionais devido à sua porosidade aprimorada e área de contato ajustável por pressão.[21] Hou, Zhang e Fang[50] desenvolveram um material candidato promissor para aplicação como sensor piezoresistivo e dispositivo vestível. Os autores desenvolveram aerogéis de nanofibras de carbono superelásticos com estrutura de rede fibrosa 3D a partir de um método simples e de baixo custo utilizando nanofibras eletrofiadas de poliamida como precursoras. Os estudos demonstraram que a estrutura resultante apresentava densidade ultrabaixa e resiliência elástica robusta mesmo sob pressão compressiva, além de exibir deformação plástica ultrabaixa e baixa dissipação de energia mesmo após 1000 ciclos de carga-descarga.

Os sensores triboelétricos constituem-se como outra frente de estudo no desenvolvimento dos vestíveis e são capazes de converter energia oriunda do atrito mecânico em energia elétrica. A conformidade mecânica e a elasticidade são igualmente importantes para esses sensores. Polímeros elastoméricos como PDMS,[51–53] silicone, etileno-acetato de vinila (EVA)[54] são alguns exemplos de materiais que têm sido reportados na literatura para a fabricação desses sensores. No entanto, o emprego das nanofibras obtidas por eletrofiação oferece vantagens superiores, como maior flexibilidade, respirabilidade e facilidade de produção, além de apresentarem uma área de contato maior, melhorando, assim, o efeito de triboelétrico e, consequentemente, o desempenho desses dispositivos.[55] Nesse sentido, inúmeros trabalhos têm utilizado nanofibras eletrofiadas na produção de vestíveis visando sensores triboelétricos. Li *et al.*[55] propuseram uma nova estrutura baseada em nanofibras elásticas para a produção de um sensor triboelétrico. A manta foi produzida pela eletrofiação simultânea de PVDF-HFP e eletropulverização do copolímero tribloco poli(estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno) (SEBS). As microesferas da fase borracha atuam como ligantes elásticos e modificadores hidrofóbicos para aumentar a elasticidade e a impermeabilidade das nanofibras. A estrutura resultante apresentou alta flexibilidade, grande hidrofobia, respirabilidade, excelente integração com têxteis elásticos e capacidade de alimentar uma matriz de 200 diodos emissores de luz (LEDs) e um relógio eletrônico. Huang *et al.*[56] co-eletrofiaram etilcelulose com poliamida 6 para atuar como o material triboelétrico positivo, e para o negativo utilizaram MXene (monocamadas de carbonetos e nitretos de metais de transição com excelente condutividade elétrica e capacitância volumétrica) incorporada em nanofibras de PVDF (Fig. 17.5). O dispositivo apresentou excelente durabilidade, estabilidade e desempenho, além de mostrar capacidade de coletar energia para alimentar LEDs e monitorar os movimentos humanos. A combinação de efeitos também é estudada na literatura. Por exemplo, Li *et al.*[57] buscaram melhorar o desempenho piezoelétrico e triboelétrico das nanofibras de PVDF com adição de nanopartículas de óxido de zinco revestidas de carbono como aditivo. O dispositivo produzido apresentou alta sensibilidade e excelente estabilidade, evidenciando que a adição de nanopartículas piezoelétricas fornece uma abordagem interessante e inovadora para melhorar simultaneamente os efeitos piezoelétricos e triboelétricos do polímero ferroelétrico, visando aplicações como sensores vestíveis altamente sensíveis.

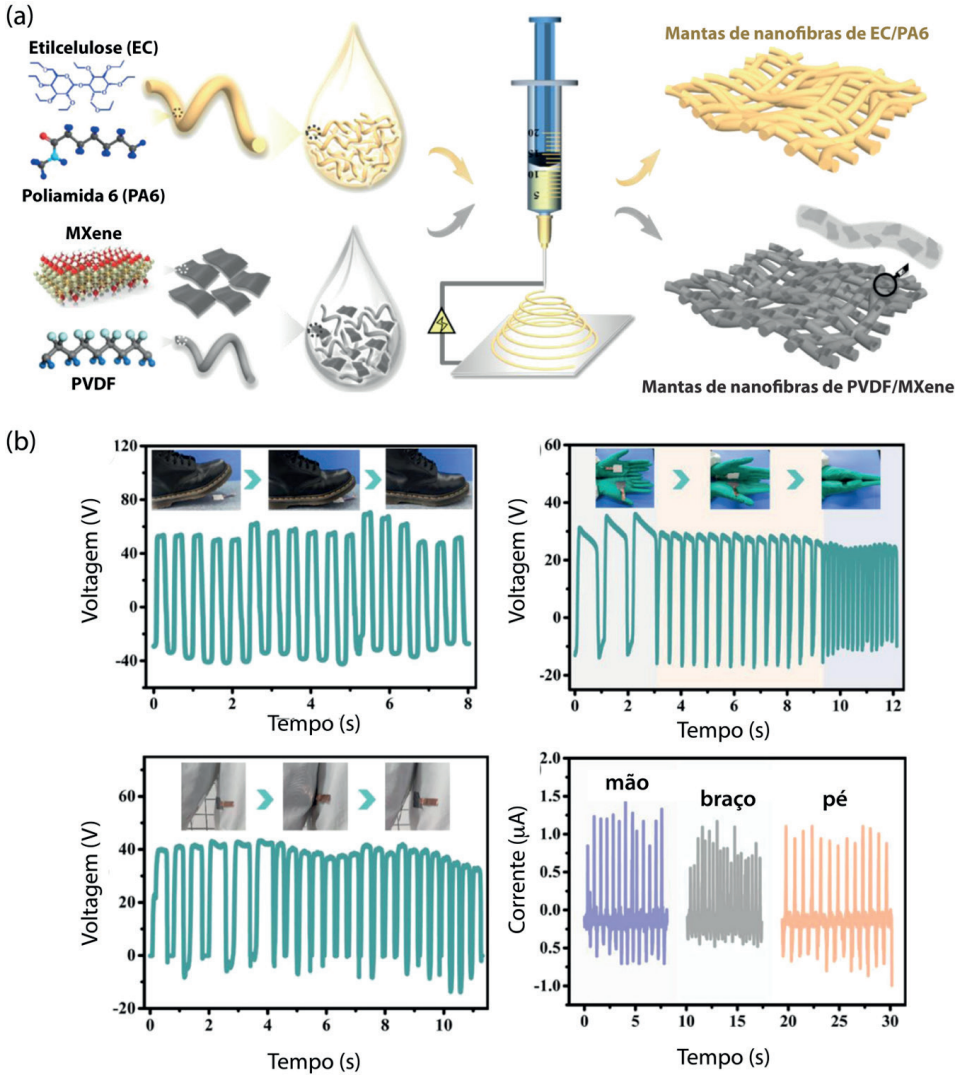


Figura 17.5. (a) Processo de fabricação do sensor triboelétrico totalmente estruturado em nanofibras (b) aplicações do sensor autoalimentado para detecção de movimento humano, como andar, bater palmas e mover os braços. Adaptada com permissão da referência [56]. Copyright 2021 American Chemical Society.

A detecção precoce de doenças por meio de sensores vestíveis é outra área bastante visada atualmente, visto que pode resultar em desfechos clínicos potencialmente melhores, uma vez que nesses casos o tratamento terapêutico tende a apresentar maior eficiência. Os biomarcadores digitais apresentam informações relevantes e potencial para indicar alterações neurológicas e fisiológicas, como a previsão de doenças como Alzheimer e câncer, bem como o monitoramento de suas progressões. Diversas pesquisas estão sendo conduzidas atualmente nesse campo dos sistemas vestíveis e alguns resultados

já indicaram a correlação das alterações mínimas no perfil do indivíduo com um declínio posterior da saúde. Esses estudos visam analisar, principalmente, sinais por meio de técnicas avançadas de processamento, coletando uma série de dados para a construção do chamado fenótipo digital (estado do indivíduo). Assim, seria possível discernir mudanças singulares da saúde do usuário por meio de alterações cognitivas, comportamentais, sensoriais e motoras que podem preceder as manifestações de determinadas doenças.[58,59]

O cenário dos dispositivos eletrônicos vestíveis, no entanto, expandiu com o advento da pandemia do coronavírus e novos estudos buscam a detecção precoce de casos assintomáticos e pré-sintomáticos de COVID-19 por meio destes dispositivos. Ao contrário dos testes clínicos, os sistemas vestíveis podem oferecer um monitoramento contínuo e em tempo real da saúde do indivíduo, permitindo controle mais preciso sobre as condições fisiológicas e o seu estado. Esses estudos, contudo, apresentam limitações, uma vez que a disponibilidade dos dispositivos vestíveis para as populações de baixa renda é limitada. Além disso, os métodos de detecção também requerem dados robustos e completos e a falta de informações fisiológicas adicionais pode reduzir o desempenho diagnóstico.[5] O uso das nanofibras na construção dos dispositivos vestíveis, entretanto, pode ser capaz de superar algumas dessas limitações, por ser uma alternativa barata capaz de atender a um maior número de pessoas, especialmente em regiões que carecem de recursos.[60]

As nanofibras, por possuírem características únicas como alta área superficial, têm sido estudadas para a formulação de sensores químicos visando a detecção de biomarcadores específicos de certas enfermidades ou marcadores químicos indicativos da saúde do indivíduo (maiores detalhes no Capítulo 12). A elevada razão de aspecto das nanofibras permite maior contato com o analito alvo, garantindo, assim, maior sensibilidade e seletividade do sensor. Progressos relevantes na detecção de malária, câncer e uma série de outras doenças já foram observados nos últimos anos.[60,61]

Para aplicações como vestíveis de detecção é comum o uso de nanofibras contendo nanotubos de carbono, materiais inorgânicos, polímeros naturais e sintéticos.[62–65] A escolha do material, no entanto, é fator crucial na construção do sistema e deve ser avaliada levando em conta a aplicação, custo e propriedade final requerida. Além disso, características das nanofibras como diâmetro, distribuição de diâmetro, alinhamento e funcionalização também apresentam grande impacto sobre o desempenho final do dispositivo vestível e devem ser considerados e analisados previamente no estudo e desenvolvimento do sistema.[60]

Peng *et al.*[66] projetaram uma *e-skin* autoalimentada baseada em multicamadas de nanofibras de poliamida 66 e poliacrilonitrila para monitoramento da respiração em tempo real e diagnóstico da síndrome de apneia-hipopneia obstrutiva do sono. A respiração é um indicador muito importante para avaliar o estado de saúde e doenças relacionadas ao sono. A estrutura porosa espacial micro/nanohierárquica formada entre as nanofibras entrelaçadas e entre as camadas de nanofibras foi capaz de fornecer alta área de superfície específica, garantindo uma sensibilidade à pressão aprimorada. Assim, os autores desenvolveram um

sistema de monitoramento e detecção que apresentou conforto no uso, alta sensibilidade e foi facilmente fabricado. Ademais, o dispositivo apresentou excelente estabilidade ao trabalho e boa permeabilidade ao ar, apresentando, assim, potencial aplicação no monitoramento da respiração.

O diagnóstico de doenças a partir de dispositivos vestíveis segue avançando, visto que a detecção precoce permite tratamentos aprimorados e mais eficazes, melhorando significativamente os resultados clínicos. Esse campo, no entanto, encontra-se nos estágios iniciais de desenvolvimento, mas projeções indicam que as nanofibras apresentam-se como materiais promissores para tal aplicação e, atualmente, já fazem parte de diversas pesquisas no campo de imunossensores e detecção de doenças.[60]

O desenvolvimento de e-têxteis e têxteis inteligentes ampliou as aplicações de atuadores vestíveis que passaram a ser empregados como elementos de aquecimento, dispositivos terapêuticos, músculos artificiais, dispositivos de reabilitação e sistemas de administração de fármacos.[13] Os atuadores podem ser definidos como dispositivos que respondem a um sinal elétrico, estímulo ou sinal obtido pelo sensor. Esses estímulos podem ser em decorrência de uma tensão mecânica aplicada, temperatura, campo magnético, agentes químicos, dentre uma infinidade de outros mecanismos. Já as respostas contemplam uma série de reações como deformações, liberação de substâncias, mudanças na superfície, morfologia, aumento da permeabilidade, etc. (Fig. 17.6).[13,67] Essa característica é significativa em tecnologias vestíveis, uma vez que é capaz de atuar ativamente na manutenção e reparo do organismo, minimizando respostas adversas.[68,69]

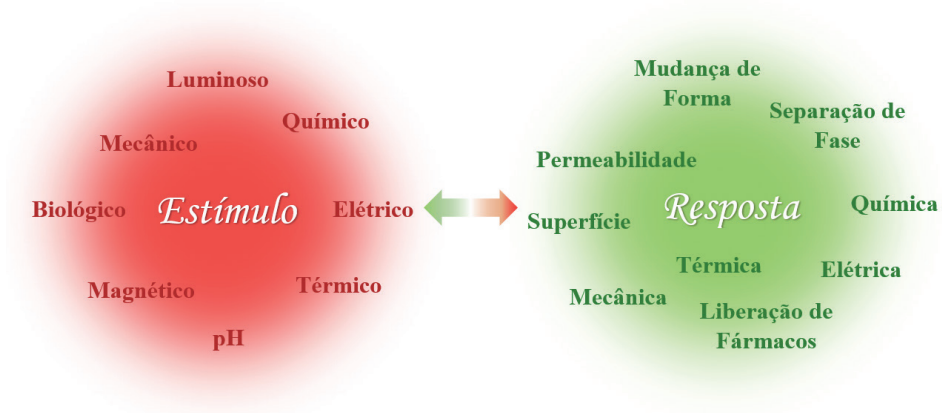


Figura 17.6. Estímulos e mecanismos de transdução.

A análise de biofluidos a partir de dispositivos vestíveis para monitoramento das condições fisiológicas e bioquímicas dos organismos é um exemplo do emprego e relevância dos atuadores vestíveis na biomedicina atualmente. Existem sistemas, por

exemplo, capazes de monitorar o nível de glicose a partir do suor e ativar a administração de medicamentos a partir de microagulhas para corrigir o nível glicêmico e controlar a diabetes, superando as desvantagens do monitoramento glicêmico convencional.[70,71]

Embora a importância dos nanomateriais em atuadores vestíveis não seja comparável à sua presença em sensores vestíveis, o seu uso tem-se destacado em algumas aplicações interessantes como dispositivos terapêuticos e de administração de fármacos. A aplicação das nanofibras nesse contexto, no entanto, ainda não é tão evidente, mas se apresenta como um campo em grande ascensão.[13]

Buscando criar um sistema vestível ativo, Yang *et al.*[72] desenvolveram máscaras faciais com gerenciamento térmico, de modo a aumentar o conforto do usuário. As máscaras foram fabricadas a partir de nanofibras de poliamida 6 em um substrato nanoporoso de polietileno (nanoPE). As fibras atuaram removendo partículas poluentes, afetando minimamente o fluxo de ar. O design fibras/nanoPE permitiu não apenas o controle e otimização da filtragem de partículas como garantiu as propriedades térmicas desejadas ao produto. Os sistemas fibras/nanoPE e fibras/Ag/nanoPE foram fabricados a partir da transferência de nanofibras eletrofiadas de poliamida 6 para nanoPE perfurado ou substrato de nanoPE revestido com Ag. Enquanto o primeiro sistema sem a presença da prata permitiu alta eficiência de captura de partículas poluentes, baixa queda de pressão e excelentes propriedades de resfriamento radiativo, a presença da prata no segundo sistema possibilitou, ainda, refletir a maior parte da radiação do corpo humano, resultando no aquecimento. O design da máscara facial proposta é demonstrado na Figura 17.7.

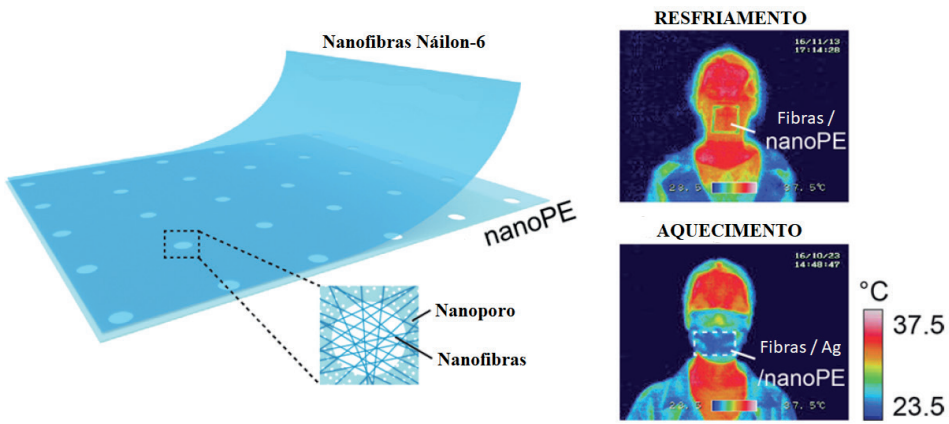


Figura 17.7. Design da máscara facial baseada em nanofibras de poliamida 6 em um substrato nanoporoso de polietileno (nanoPE). Adaptada com permissão da referência [72]. Copyright 2017 American Chemical Society.

A aplicação da eletrônica na medicina propiciou o desenvolvimento de dispositivos de liberação de fármacos capazes de melhorar questões relacionadas a saúde e conforto do paciente. O uso destes dispositivos permite, por exemplo, uma ampla gama de terapias inteligentes, aptas a fornecer informações científicas relacionadas ao medicamento ou ao tempo da próxima dose.[73] As inconveniências atuais com os dispositivos eletrônicos vestíveis incluem problemas relacionados à biocompatibilidade, vida útil e consumo de energia. Fatores esses que têm limitado o uso de sistemas automatizados aptos a detectarem estímulos fisiológicos e dosarem a terapia de forma efetiva a longo prazo, mas que vêm sendo estudados em diversas frentes de pesquisa com o intuito de melhor ajustá-los a aplicações biomédicas.[74]

A terapia por meio de sistemas vestíveis de entrega controlada de fármaco é mais uma aplicação dos atuadores e surge como um meio inovador de grande potencial para a realização da administração transdérmica. Esse meio de administração busca superar as dificuldades e impertinências da administração convencional oral, nasal, intramuscular e intravenosa. Destaca-se por apresentar maior eficácia terapêutica e redução significativa da toxicidade, além de se constituir como um método indolor e não invasivo. Micelas, nanopartículas, nanofibras e filmes finos podem ser usados como sistemas de liberação de fármacos e podem ser projetados para acionarem a liberação ativa do fármaco por meio de estímulos externos que possibilita o tratamento de longo prazo, por exemplo, para doenças crônicas.[4,75]

Aplicações repetidas em determinado local para tratamentos prolongados e prevenção de efeitos colaterais nocivos gastrointestinais também se constituem como benefícios da administração transdérmica.[70,76–78] Além disso, é possível aplicar dosagens inferiores do fármaco por esse método, uma vez que não há degradação enzimática química de primeira passagem e metabolismo hepático do fármaco. Essa técnica, contudo, apresenta algumas dificuldades inerentes da aplicação, como no caso da camada do estrato córneo (SC) que se configura como barreira principal ao transporte de fármaco à derme. Ademais, a determinação do intervalo de tempo entre a administração e o alcance de concentração terapêutica, definido como *lag-time*, e a possibilidade de desencadeamento de tolerância e/ou resistência também são contratempos deste método de ministração de fármacos. Assim, novos estudos buscam na nanotecnologia formas de superar os limites da administração transdérmica típica.[4,78–80]

Dada as vantagens da liberação transdérmica, diversos estudos têm buscado avançar nesse campo. Esta evolução pode ser subdividida em gerações, que se destacam quanto ao foco e método estudado. A primeira geração dedicou-se em adaptar as propriedades físico-químicas dos fármacos, como meio de facilitar a difusão através da pele. Buscando uma nova vertente, a pesquisa de segunda geração focou em melhorar a permeabilidade do fármaco à pele por meio de estimuladores acionados por forças motrizes externas, tais como temperatura, forças mecânicas etc. Deste modo, a liberação

de fármacos pôde ser facilmente ativada e desativada, controlando-se estes estímulos externos. Já a terceira geração concentrou-se na pele e adotou métodos que pudessem causar a destruição microscópica da epiderme para favorecer a entrega de drogas, como exemplo as microagulhas. Embora os avanços na administração transdérmica das gerações anteriores buscassem maximizar a eficiência da administração de medicamentos, a geração atual mira um ponto a mais, a liberação controlada e induzida por *feedback*, por meio de sensores e dispositivos eletrônicos capazes de monitorarem e controlarem o tratamento de forma individualizada.[81] De fato, os sistemas vestíveis biointegrados com capacidade de detecção e armazenamento de dados fazem parte desta área em crescimento.[82] O desenvolvimento desses dispositivos ainda encontra alguns desafios, principalmente referente à bioaplicação, de modo a garantir o bom desempenho elétrico sob as várias deformações impostas pelos tecidos biológicos.[83]

Yun *et al.*[84] produziram um sistema de entrega transdérmica eletro-responsivo a partir de nanofibras eletrofiadas de poli(álcool vinílico)/poli(ácido acrílico)/MWCNTs. A modificação da superfície dos nanotubos foi realizada por oxifluoração para melhorar a eletrossensibilidade do hidrogel com a distribuição uniforme do eletrocondutor. Resultados apontaram que a liberação do fármaco apresentava variação em detrimento da tensão elétrica aplicada, que segundo os autores, ocorre devido às variações da ionização dos grupos funcionais nas matrizes poliméricas. Ademais, os testes de viabilidade celular revelaram que as nanofibras são biocompatíveis.

Gogurla *et al.*[83] desenvolveram uma tatuagem eletrônica epidérmica (*e-tattoo*) baseada em nanotubos de carbono dispersos em uma rede de nanofibras de seda. O sistema visava aplicações multifuncionais, entre elas gerar calor para terapia e atuar como um estimulador para administração transdérmica de fármacos, apresentando profundidade de penetração na pele superior a 500 μm. Resultados indicaram que a condutividade da tatuagem foi altamente estável sob a deformação mecânica. Os testes desenvolvidos pelos autores utilizando pele de porco apontaram, ainda, a possibilidade de monitorar o aquecimento e a liberação de fármaco através da estimulação da *e-tattoo* por meio de correntes elétricas e ópticas, ou seja, a tatuagem foi capaz de converter a potência óptica aplicada em calor para a terapia e minimizar os possíveis danos pela iluminação direta na pele. As tatuagens eletrônicas integradas à pele humana abrem um novo caminho da geração de vestíveis, mas ainda se encontram nos estágios iniciais de desenvolvimento.

17.4 DESENVOLVIMENTOS, DESEMPENHOS E INOVAÇÕES

O uso dos sistemas vestíveis é notável e crescente no contexto atual, principalmente por apresentam inúmeras funcionalidades dentro da biomedicina. O avanço da computação, das tecnologias sem fio e do processamento de materiais têm estimulado a criação de sensores/atuadores flexíveis, inteligentes e de baixo custo. É evidente que os estudos de

vestíveis evoluem de forma contínua para atender as necessidades e novas demandas da sociedade. Nesse aspecto, mudanças globais no cenário socioeconômico também têm impulsionado e acelerado o desenvolvimento desses sistemas com o intuito de aderirem melhor às novas realidades. A concepção de dispositivos com maior grau de conforto, precisão e sensibilidade, capazes de fornecerem dados mais específicos e aprimorados é vastamente explorado atualmente. Assim, estudos atuais e direções de pesquisas futuras dedicam esforços às inovações baseadas em nanofibras eletrofiadas devidos às suas características únicas e otimizadas. Essas estruturas já são empregadas no projeto de inúmeras aplicações como monitoramento remoto, peles eletrônicas, sensores autoalimentados, dispositivos para detecção de doenças e sistemas inteligentes capazes de atuar em resposta a um estímulo. Diferentemente dos sensores, no entanto, os atuadores vestíveis ainda estão nos estágios iniciais de desenvolvimento devido a algumas limitações relacionadas principalmente a materiais e suas funcionalidades. Os dispositivos vestíveis, sensores ou atuadores, marcam a nova era do controle e monitoramento da saúde humana e a nanotecnologia se consagra como uma oportunidade de superar os desafios para o desenvolvimento desses sistemas.

REFERÊNCIAS

1. Gao, Q.; Zhang, J.; Xie, Z.; Omisore, O.; Zhang, J.; Wang, L.; Li, H. Highly stretchable sensors for wearable biomedical applications. *J Mater Sci* **2019**, *54*, 5187–5223.

2. Awolusi, I.; Marks, E.; Hallowell, M. ;*Autom Constr* **2018**, *85*, 96.

3. Zhou, Y.; He, J.; Wang, H.; Qi, K.; Nan, N.; You, X.; Shao, W.; Wang, L.; Ding, B.; Cui, S. ;*Sci Rep* **2017**, 1.

4. Amjadi, M.; Sheykhansari, S.; Nelson, B. J.; Sitti, M. ;*Advanced Materials* **2018**, *30*, 1.

5. Ates, H. C.; Yetisen, A. K.; Güder, F.; Dincer, C. ;*Nat Electron* **2021**, *4*, 13.

6. Cima, M. J. ;*Nat Biotechnol* **2014**, *32*, 642.

7. Koydemir, H. C.; Ozcan, A. Wearable and Implantable Sensors for Biomedical Applications. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2018**, *11*, 127–146.

8. Grand View Research Wearable Technology Market Size | Industry Report, 2020-2027.

9. Markets and Markets Wearable Technology Market by Product (Wristwear, Headwear, Footwear, Fashion & Jewelry, Bodywear), Type (Smart Textile, Non-Textile), Application (Consumer Electronics, Healthcare, Enterprise & Industrial), and Geography - Global Forecast to 2026.

10. Feitosa, A. Esta camiseta conectada é capaz de monitorar seu estado de saúde para prevenir ataques cardíacos - Gizmodo Brasil https://gizmodo.uol.com.br/chronolife-camiseta-conectada-saude/ (accessed Sep 4, 2022).

11. Camisas inteligentes Hexoskin - Métricas cardíacas, respiratórias, de sono e atividade https://www.hexoskin.com/ (accessed Sep 4, 2022).

12. RL Mag - PoloTech: Cardio https://www.ralphlauren.com/rlmag/polotech-cardio.html?ab=en_US_rlmag_polotech-strength_L1 (accessed Sep 4, 2022).

13. Jayathilaka, W. A. D. M.; Qi, K.; Qin, Y.; Chinnappan, A.; Serrano-García, W.; Baskar, C.; Wang, H.; He, J.; Cui, S.; Thomas, S. W.; Ramakrishna, S. ;*Advanced Materials* **2019**, *31*, 1805921.

14. Nahavandi, D.; Alizadehsani, R.; Khosravi, A.; Acharya, U. R. ;*Comput Methods Programs Biomed* **2022**, *213*, 106541.

15. Iqbal, S. M. A.; Mahgoub, I.; Du, E.; Leavitt, M. A.; Asghar, W. ;*npj Flexible Electronics 2021 5:1* **2021**, *5*, 1.

16. Wang, B.; Facchetti, A. Mechanically Flexible Conductors for Stretchable and Wearable E-Skin and E-Textile Devices. *Advanced Materials* **2019**, *31*.

17. Liu, Y.; Pharr, M.; Salvatore, G. A. Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring. *ACS Nano* **2017**, *11*, 9614–9635.

18. Emerich, D. F.; Thanos, C. G. ;*Expert Opin Biol Ther* **2003**, *3*, 655.

19. Subbiah, T.; Bhat, G. S.; Tock, R. W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S. S. ;*J Appl Polym Sci* **2005**, *96*, 557.

20. Wu, W.; Haick, H. ;*Advanced Materials* **2018**, *30*, 1705024.

21. Kweon, O. Y.; Lee, S. J.; Oh, J. H. ;*NPG Asia Mater* **2018**, *10*, 540.

22. Garg, K.; Bowlin, G. L. ;*Biomicrofluidics* **2011**, *5*, 013403.

23. Yang, H.; Yu, J.; Zo, H.; Choi, M. ;*Telematics and Informatics* **2016**, *33*, 256.

24. Tang, Y.; Zhao, Z.; Hu, H.; Liu, Y.; Wang, X.; Zhou, S.; Qiu, J. ;*ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 27432.

25. Ma, Z.; Bourquard, C.; Gao, Q.; Jiang, S.; Iure-Grimmel, T. de; Huo, R.; Li, X.; He, Z.; Yang, Z.; Yang, G.; Wang, Y.; Lam, E.; Gao, Z.; Supponen, O.; Li, J. ;*Science (1979)* **2022**, *377*, 751.

26. Wu, S.; Liu, P.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Qin, X. ;*Sens Actuators B Chem* **2017**, *252*, 697.

27. Ghosh, S. K.; Adhikary, P.; Jana, S.; Biswas, A.; Sencadas, V.; Gupta, S. D.; Tudu, B.; Mandal, D. ;*Nano Energy* **2017**, *36*, 166.

28. Tian, R.; Liu, Y.; Koumoto, K.; Chen, J. ;*Joule* **2019**, *3*, 1399.

29. Stoppa, M.; Chiolerio, A. ;*Sensors 2014, Vol. 14, Pages 11957-11992* **2014**, *14*, 11957.

30. Oatley, G.; Choudhury, T.; Buckman, P. ;*Sensors 2021, Vol. 21, Page 8008* **2021**, *21*, 8008.

31. Chinnappan, A.; Baskar, C.; Baskar, S.; Ratheesh, G.; Ramakrishna, S. ;*J Mater Chem C Mater* **2017**, *5*, 12657.

32. Guo, L.; Wan, K.; Liu, B.; Wang, Y.; Wei, G. ;*Nanotechnology* **2021**, *32*, 442001.

33. Mousavi, S.; Kang, K.; Park, J.; Park, I. ;*RSC Adv* **2016**, *6*, 104131.

34. Peng, S.; Zhu, P.; Wu, Y.; Mhaisalkar, S. G.; Ramakrishna, S. ;*RSC Adv* **2011**, *2*, 652.

35. Zhan, P.; Zhai, W.; Wang, N.; Wei, X.; Zheng, G.; Dai, K.; Liu, C.; Shen, C. ;*Mater Lett* **2019**, *236*, 60.

36. Merlini, C.; Barra, G. M. O.; Medeiros Araujo, T.; Pegoretti, A. ;*RSC Adv* **2014**, *4*, 15749.

37. Chinnappan, A.; Baskar, C.; Baskar, S.; Ratheesh, G.; Ramakrishna, S. An overview of electrospun nanofibers and their application in energy storage, sensors and wearable/flexible electronics. *J Mater Chem C Mater* **2017**, *5*, 12657–12673.

38. Persano, L.; Dagdeviren, C.; Su, Y.; Zhang, Y.; Girardo, S.; Pisignano, D.; Huang, Y.; Rogers, J. A. ;*Nat Commun* **2013**, *4*, 1.

39. Song, J. Y.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C. ;*J Electrochem Soc* **2000**, *147*, 3219.

40. Nunes-Pereira, J.; Sencadas, V.; Correia, V.; Rocha, J. G.; Lanceros-Méndez, S. ;*Sens Actuators A Phys* **2013**, *196*, 55.

41. Zeng, W.; Tao, X.-M.; Chen, S.; Shang, S.; Chan, H. L. W.; Choy, S. H. ;*Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 2631.

42. Hansen, B. J.; Liu, Y.; Yang, R.; Wang, Z. L. ;*ACS Nano* **2010**, *4*, 3647.

43. Verpoorten, E.; Massaglia, G.; Ciardelli, G.; Pirri, C. F.; Quaglio, M. ;*Nanomaterials* **2020**, *10*, 2166.

44. Li, J.; Fang, L.; Sun, B.; Li, X.; Kang, S. H. ;*J Electrochem Soc* **2020**, *167*, 037561.

45. Duan, L.; D'hooge, D. R.; Cardon, L. ;*Prog Mater Sci* **2020**, *114*, 100617.

46. Nguyen, T.; Dinh, T.; Phan, H. P.; Pham, T. A.; Dau, V. T.; Nguyen, N. T.; Dao, D. V. ;*Mater Horiz* **2021**, *8*, 2123.

47. Cheng, Y.; Ma, Y.; Li, L.; Zhu, M.; Yue, Y.; Liu, W.; Wang, L.; Jia, S.; Li, C.; Qi, T.; Wang, J.; Gao, Y. ;*ACS Nano* **2020**, *14*, 2145.

48. Qi, K.; Zhou, Y.; Ou, K.; Dai, Y.; You, X.; Wang, H.; He, J.; Qin, X.; Wang, R. ;*Carbon N Y* **2020**, *170*, 464.

49. Jiang, H.; Wang, L.; Zhu, K. ;*Journal of Controlled Release* **2014**, *193*, 296.

50. Hou, X.; Zhang, R.; Fang, D. ;*Ceram Int* **2020**, *46*, 2122.

51. Chen, J.; Guo, H.; He, X.; Liu, G.; Xi, Y.; Shi, H.; Hu, C. ;*ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8*, 736.

52. Shin, S. Y.; Saravanakumar, B.; Ramadoss, A.; Kim, S. J. ;*Int J Energy Res* **2016**, *40*, 288.

53. Ko, Y. H.; Nagaraju, G.; Lee, S. H.; Yu, J. S. ;*ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6*, 6631.

54. Zhang, D.; Wu, C.; Guo, Q.; Zhou, Q. ;*Advances in Transdisciplinary Engineering* **2022**, *22*, 161.

55. Li, Y.; Xiong, J.; Lv, J.; Chen, J.; Gao, D.; Zhang, X.; Lee, P. S. ;*Nano Energy* **2020**, *78*, 105358.

56. Huang, J.; Hao, Y.; Zhao, M.; Li, W.; Huang, F.; Wei, Q. ;*ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13*, 24774.

57. Li, X.; Ji, D.; Yu, B.; Ghosh, R.; He, J.; Qin, X.; Ramakrishna, S. ;*Chemical Engineering Journal* **2021**, *426*, 130345.

58. Elenko, E.; Underwood, L.; Zohar, D. ;*Nat Biotechnol* **2015**, *33*, 456.

59. Kourtis, L. C.; Regele, O. B.; Wright, J. M.; Jones, G. B. ;*NPJ Digit Med* **2019**, *2*, 9.

60. Horne, J.; McLoughlin, L.; Bridgers, B.; Wujcik, E. K. ;*Sensors and Actuators Reports* **2020**, *2*, 100005.

61. Krilaviciute, A.; Heiss, J. A.; Leja, M.; Kupcinskas, J.; Haick, H.; Brenner, H. ;*Oncotarget* **2015**, *6*, 38643.

62. Zhang, D. A.; Rand, E.; Marsh, M.; Andrews, R. J.; Lee, K. H.; Meyyappan, M.; Koehne, J. E. ;*Molecular Neurobiology 2013 48:2* **2013**, *48*, 380.

63. Asghari, S.; Rezaei, Z.; Mahmoudifard, M. ;*Analyst* **2020**, *145*, 2854.

64. Park, S. J.; Lee, S. H.; Yang, H.; Park, C. S.; Lee, C. S.; Kwon, O. S.; Park, T. H.; Jang, J. ;*ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8*, 28897.

65. Gupta, R. K.; Periyakaruppan, A.; Meyyappan, M.; Koehne, J. E. ;*Biosens Bioelectron* **2014**, *59*, 112.

66. Peng, X.; Dong, K.; Ning, C.; Cheng, R.; Yi, J.; Zhang, Y.; Sheng, F.; Wu, Z.; Wang, Z. L. ;*Adv Funct Mater* **2021**, *31*.

67. Gao, S.; Tang, G.; Hua, D.; Xiong, R.; Han, J.; Jiang, S.; Zhang, Q.; Huang, C. ;*J Mater Chem B* **2019**, *7*, 709.

68. Galler, K. M.; D'Souza, R. N.; Hartgerink, J. D. ;*J Mater Chem* **2010**, *20*, 8730.

69. Franz, S.; Rammelt, S.; Scharnweber, D.; Simon, J. C. ;*Biomaterials* **2011**, *32*, 6692.

70. Lee, H.; Song, C.; Baik, S.; Kim, D.; Hyeon, T.; Kim, D. H. ;*Adv Drug Deliv Rev* **2018**, *127*, 35.

71. Gao, W.; Emaminejad, S.; Nyein, H. Y. Y.; Challa, S.; Chen, K.; Peck, A.; Fahad, H. M.; Ota, H.; Shiraki, H.; Kiriya, D.; Lien, D.-H.; Brooks, G. A.; Davis, R. W.; Javey, A. ;*Nature* **2016**, *529*, 509.

72. Yang, A.; Cai, L.; Zhang, R.; Wang, J.; Hsu, P.-C.; Wang, H.; Zhou, G.; Xu, J.; Cui, Y. ;*Nano Lett* **2017**, *17*, 3506.

73. Nagarajan, S.; Bechelany, M.; Kalkura, N. S.; Miele, P.; Bohatier, C. P.; Balme, S. In *Applications of Targeted Nano Drugs and Delivery Systems*; Elsevier, 2019; pp. 595–625.

74. Yetisen, A. K.; Martinez-Hurtado, J. L.; Ünal, B.; Khademhosseini, A.; Butt, H. ;*Advanced Materials* **2018**, *30*, 1706910.

75. Cianchetti, M.; Laschi, C.; Menciassi, A.; Dario, P. ;*Nat Rev Mater* **2018**, *3*, 143.

76. Prausnitz, M. R.; Langer, R. Transdermal drug delivery. *Nat Biotechnol* **2008**, *26*, 1261–1268.

77. Chien, Y. W. ;*Drug Dev Ind Pharm* **1987**, *13*, 589.

78. Pastore, M. N.; Kalia, Y. N.; Horstmann, M.; Roberts, M. S. ;*Br J Pharmacol* **2015**, *172*, 2179.

79. Martins, M. R. F. M.; Veiga, F. ;*Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2002**, *38*, 33.

80. Wang, J.; Kaplan, J. A.; Colson, Y. L.; Grinstaff, M. W. ;*Adv Drug Deliv Rev* **2017**, *108*, 68.

81. Lee, H.; Song, C.; Baik, S.; Kim, D.; Hyeon, T.; Kim, D.-H. ;*Adv Drug Deliv Rev* **2018**, *127*, 35.

82. Son, D.; Lee, J.; Qiao, S.; Ghaffari, R.; Kim, J.; Lee, J. E.; Song, C.; Kim, S. J.; Lee, D. J.; Jun, S. W.; Yang, S.; Park, M.; Shin, J.; Do, K.; Lee, M.; Kang, K.; Hwang, C. S.; Lu, N.; Hyeon, T.; Kim, D.-H. ;*Nat Nanotechnol* **2014**, *9*, 397.

83. Gogurla, N.; Kim, Y.; Cho, S.; Kim, J.; Kim, S. ;*Advanced Materials* **2021**, *33*, 2008308.

84. Yun, J.; Im, J. S.; Lee, Y. S.; Kim, H. Il ;*Eur Polym J* **2011**, *47*, 1893.

SOBRE OS AUTORES

GABRIELLA ONILA DO NASCIMENTO SOARES: Possui graduação em Engenharia de Materiais pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) com pesquisas voltadas ao processamento de materiais poliméricos, nanotecnologia e liberação controlada de fármacos. Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG-PPGEM), na área de concentração de biomateriais e nanotecnologia de vestíveis para liberação tópica de fármacos. Cargo atual de representante comercial e promotora de soluções customizadas ao cliente na Bayer, indústria química.
http://lattes.cnpq.br/9074527988265712

RODRIGO LAMBERT ORÉFICE: Possui graduação em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais/PPGEM pela UFMG, doutorado em Materials Science and Engineering pela University of Florida/USA e pós-doutorado na Cornell University/USA. Atualmente é professor titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG e coordenador do Conselho de Pós-graduação da Escola de Engenharia da UFMG. Foi membro da câmara de assessoramento de ciências exatas e materiais da FAPEMIG (2014-2017) e diretor da regional Minas Gerais da Associação Brasileira de Polímeros (2015-2017). Atualmente faz parte da diretoria da ABPol nacional e do CA-MM do CNPq. Atua na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Materiais Conjugados Não-Metálicos, Polímeros e Biomateriais.
http://lattes.cnpq.br/4612177644565039

CAPÍTULO 18

FIBRAS ELETROFIADAS EM FOTÔNICA: LASER ALEATÓRIO E MICROESTRUTURAÇÃO COM PULSOS ULTRACURTOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131218

Leonardo De Boni
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP
Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Sabrina N. C. dos Santos
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Kelly Tasso de Paula
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Lucas Fiocco Sciuti
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Lucas Konaka Nolasco
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP
Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

André Luis Romero
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP
Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Cleber Renato Mendonça
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP
Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

18.1 INTRODUÇÃO

A Fotônica, ciência que trata do estudo das propriedades e aplicações de fótons, lidando com a geração, detecção e manipulação de sinais luminosos, tem importante impacto tecnológico, sendo uma via de interesse para a geração de novas tecnologias em diversas áreas do conhecimento, desde comunicações ópticas até medicina.[1–5] O desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos requer tanto

o desenvolvimento de novos materiais, quando de métodos para o seu processamento. Há ainda um grande interesse no desenvolvimento de dispositivos fotônicos flexíveis e poliméricos, que atendam às atuais demandas de miniaturização, integração de componentes e, dependendo da aplicação desejada, biocompatibilidade. Neste sentido, fibras poliméricas nanoestruturadas vêm recebendo considerável atenção por agregarem diversas características desejáveis para Óptica e Fotônica, dentre as quais podemos destacar sua transparência, flexibilidade e biocompatibilidade.[6–8] Diferentes abordagens podem ser utilizadas para produzir nanofibras poliméricas, dentre as quais a eletrofiação, baseada no alongamento de uma solução de polímero sob forças eletrostáticas, surge como uma opção de grande interesse por ser uma tecnologia que combina custo relativamente baixo e facilidade de produção. A eletrofiação possibilita ainda produzir materiais fotônicos funcionais através da incorporação de outros componentes opticamente ativos, como corantes orgânicos,[9,10] nanopartículas metálicas,[11,12] e íons terras raras,[13] conferindo ainda mais versatilidade no que se refere à obtenção de dispositivos fotônicos, uma característica altamente desejável.

Neste capítulo, inicialmente discutimos acerca da utilização de pulsos laser de femtossegundos no processamento avançado de fibras eletrofiadas. Em linhas gerais, neste tipo de processamento, um feixe laser é focalizado de forma a produzir altas intensidades luminosas, resultando em interações não lineares da luz com a matéria, que levam às alterações espacialmente localizadas no material. Esta localização espacial, combinada com a varredura do feixe laser, ou a movimentação da amostra, permite a obtenção de estruturas complexas pré-definidas. Pulsos laser ultracurtos podem, por exemplo, ser utilizados para a remoção controlada de material, ou ainda para a modificação de suas propriedades estruturais ou morfológicas, viabilizando alta resolução nestes processos. Este tipo de técnica é denominado de microfabricação (*micromachining*). Serão abordadas aplicações de estruturas produzidas com pulsos de femtossegundos em nanofibras eletrofiadas em sensores e arcabouços para estudar o crescimento celular.

Na parte final do capítulo, discutimos a respeito da utilização de nanofibras eletrofiadas em lasers aleatórios, uma importante aplicação deste tipo de material. Lasers aleatórios têm atraído considerável interesse devido às suas excelentes propriedades e simplicidade de fabricação. Diferentemente de lasers convencionais, onde o meio de ganho está inserido em uma cavidade óptica precisamente projetada com espelhos, o fenômeno óptico de laser aleatório é causado pelo espalhamento múltiplo em um meio de ganho desordenado. As características morfológicas inerentes às nanofibras eletrofiadas, aliadas ao controle de sua dimensão e à possibilidade de incorporação de materiais luminescentes, torna esse tipo de material uma excelente plataforma para o desenvolvimento de lasers aleatórios, incluindo lasers aleatórios flexíveis, no caso de fibras poliméricas.

Nas seções que se seguem, serão apresentados aspectos fundamentais e aplicados referentes ao processamento de fibras eletrofiadas, bem como a sua utilização em dispositivos de lasers aleatórios.

18.2 MICROESTRUTURAÇÃO COM PULSOS ULTRACURTOS EM FIBRAS ELETROFIADAS

O laser tem percorrido um longo caminho de aprimoramentos desde 1960, que culminou nos lasers de pulsos ultracurtos da atualidade, sendo uma inovação tecnológica que possibilitou o avanço no estudo da interação da luz com a matéria e estabeleceu as bases para uma enorme quantidade de aplicações inovadoras.[14] A combinação de laser de femtossegundos com materiais fotônicos levou à técnica de microestruturação a laser com pulsos de femtossegundos, uma ferramenta útil e amplamente utilizada para a obtenção de microestruturas funcionais em diversas áreas da ciência e tecnologia.[15–20] De modo geral, essa técnica consiste em um processo ultrarrápido de interação da luz com a matéria, em que os pulsos ultracurtos são focalizados em um material.[21] Uma vez que a duração do pulso é extremamente curta (10^{-15} s), e a intensidade luminosa é alta quando esta luz é incidida em um pequeno volume no material (focalizada), haverá uma interação não linear da luz com a matéria, e uma série de processos ultrarrápidos são iniciados como, por exemplo, ionização multifotônica, ionização de tunelamento e ionização de avalanche, os quais serão abordados com mais detalhes na seção 18.2.1.[21] A combinação desses processos induz a produção de estruturas micro/manométricas permanentes na superfície ou no volume dos materiais. A microestruturação a laser é uma técnica empregada no processamento de materiais, com capacidade de alterar suas propriedades superficiais e ópticas. Além disso, é um processo de etapa única, de alta precisão e confiabilidade.[22,23]

Tal técnica de processamento de materiais é bastante utilizada via dois tipos de interação, de acordo com o interesse de aplicação. A primeira é a utilização destes pulsos ultracurtos para produzir uma alteração física nas propriedades ópticas de um pequeno volume dentro de um material transparente, como guias de onda ópticos[24] e formação de nano/microvazios.[25] Os pulsos ultracurtos também são empregados para a remoção de material, em um processo conhecido como ablação a laser, o qual produz estruturas superficiais periódicas,[26] superfícies superhidrofóbicas[27] e guias de onda em filmes finos de vidros (por exemplo, calcogenetos[28]). Uma enorme variedade de materiais tem sido explorada com processamento a laser, dos quais, podemos destacar semicondutores,[29]515 and 343 nm cristais,[30] compósitos[31] e polímeros.[32,33] Entre estes, os materiais poliméricos são amplamente estudados para uma grande variedade de aplicações como, por exemplo, optoeletrônica, sensores, biomedicina e fotônica.[34–37] Particularmente, nanofibras poliméricas eletrofiadas destacam-se como uma alternativa de regeneração tecidual, uma vez que simulam o microambiente da matriz extracelular, possibilitando a proliferação e transporte de nutrientes para as células.[38] Dessa forma, a microestruturação a laser de femtossegundos se mostrou uma técnica adequada para a produção de padrões estruturados em nanofibras com a finalidade de melhorar o desenvolvimento, infiltração e migração celular.[38–40] Como o processamento com laser de femtossegundos é governado pela óptica não linear, é possível produzir alterações predominantemente no volume focal, minimizando assim danos colaterais na região de contorno da microestrutura.

18.2.1 Fundamentos

Lasers de femtossegundos geram pulsos extremamente curtos e com uma intensidade luminosa da mesma ordem de magnitude da amplitude do campo elétrico interatômico (~10^8 V/m).[41] Desse modo, torna-se possível acessar o regime da óptica para altas intensidade (óptica não linear), em que processos como a ionização não linear são responsáveis pela geração de uma grande densidade de elétrons. Neste caso, para um certo valor crítico, um dano permanente no material é ocasionado devido à absorção contínua da radiação incidente, em um processo conhecido como quebra óptica.[42,43] Neste processo, tanto a remoção do material quanto a modificação estrutural local podem ocorrer, dependendo da energia do laser. No caso da ablação, cujo processo ocorre na superfície do material, a remoção deste é causada por um conjunto de micro explosões. Estas são causadas tanto pelo desbalanço local das cargas elétricas quanto pelo abrupto aquecimento acima do ponto de vaporização do material, sendo esta determinada pela quantidade de energia transferida para a rede através do plasma eletrônico. Já a modificação estrutural pode ocorrer tanto na superfície quanto no volume do material, caso este seja transparente para o comprimento de onda do laser. Assim, a microestruturação com pulsos ultracurtos é utilizada para a fabricação de microestruturas com grande precisão. Tal característica pode ser atribuída principalmente aos processos ópticos não lineares, que, como já mencionado, ocorrem preferencialmente no volume focal do feixe, uma vez que são processos altamente dependentes da intensidade luminosa. Ainda, como a duração do pulso é mais curta que o período das relaxações vibracionais, a maior parte da energia incidente é rapidamente transferida e acumulada localmente no material, aquecendo-o, enquanto a rede permanece "congelada" para a dissipação dos efeitos térmicos, segundo o modelo de duas temperaturas.[44–46] Assim, pulsos de femtossegundos, ao contrário dos pulsos com maior duração de pulso, geram dano no material com menos interações térmicas, contribuindo para o confinamento da região de modificação.

18.2.1.1 Óptica Não Linear

Devido à intensidade luminosa dos lasers de femtossegundos ser extremamente alta, a interação desta luz com a matéria não pode ser tratada no regime de óptica linear, e sim no regime da óptica não linear, como mencionado na seção anterior. Neste caso, a resposta do material será não linear com relação ao campo óptico incidente,[47] gerando novos efeitos ópticos com aplicações fotônicas.

No regime da óptica linear, a polarização induzida no material é linear com o campo elétrico incidente $(\vec{E})$, como descrito no modelo de Drude-Lorentz, que trata o átomo como um oscilador harmônico clássico. Assim, a polarização $(\overrightarrow{P_L}(t))$ é descrita por:

$$\overrightarrow{P_L}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t), \qquad (3.1)$$

em que, $\mathcal{E}_0$ é a constante de permissividade do vácuo, e $X^{(1)}$ é a susceptibilidade linear.

Já, no regime da óptica não linear, tal modelo não é mais válido para descrever os novos efeitos que surgem. Neste caso, há a necessidade de considerar osciladores não harmônicos[47]. Desse modo, a polarização total induzida, $\vec{P}(t)$ é representada por uma série de potências no campo elétrico, dada por:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \cdots], \qquad (3.2)$$

em que, $X^{(2)}$ e $X^{(3)}$ são as susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Ainda, podemos rearranjar a Eq. 3.2 da seguinte forma:

$$\vec{P}(t) = \overrightarrow{P_L}(t) + \overrightarrow{P_{NL}}(t)\,, \qquad (3.3)$$

sendo a polarização total $(\vec{P})$ representada pela soma da polarização linear $(\overrightarrow{P_L})$ e não linear $(\overrightarrow{P_{NL}})$, está última dada por:

$$\overrightarrow{P_{NL}} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \cdots\right]. \qquad (3.4)$$

Cada termo da susceptibilidade óptica não linear é responsável por novos fenômenos ópticos não lineares. A susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem, por exemplo, é responsável pela geração de segundo harmônico e soma e diferença de frequência, entre outros, enquanto a geração de terceiro harmônico e do índice de refração não linear são originados no $X^{(3)}$[47], por exemplo.

No contexto deste capítulo, entraremos em detalhe apenas nos processos absortivos não lineares, responsáveis pelo dano físico no material através da geração de uma alta densidade eletrônica local. Em materiais não-metálicos, a banda de valência é separada da banda de condução pela energia de *gap* (E_g), como ilustrado na Figura 18.1. Neste caso, a luz só será absorvida pelo material caso a energia do fóton, dada por $E = hv$ (sendo h a constante de Plank e v a frequência da luz incidente), for maior ou igual a energia E_g ($hv \geq E_g$), no processo denominado absorção linear da luz,[48] em que os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução.

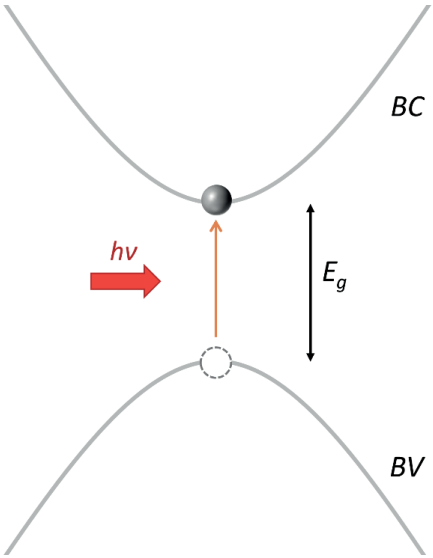


Figura 18.1. Ilustração da absorção da luz por um elétron em um material não condutor. Neste caso, o elétron é promovido da banda de valência (*BV*) para a banda de condução (*BC*) quando o fóton tem energia maior ou igual à energia do *gap* (E_g).

Os processos absortivos não lineares, como, por exemplo, o de absorção de dois fótons, só ocorrem quando a intensidade de luz é muito elevada. Além disso, nesse processo não linear, um único fóton não possui energia suficiente para fazer com que um elétron transponha a energia do gap ($hv < Eg$). Neste caso, processos como a fotoionização e ionização por avalanche podem ocorrer,[48] desde que a intensidade de luz seja alta o suficiente. A fotoionização pode ser dividida em dois processos: a ionização multifotônica e tunelamento.

No caso da ionização multifotônica, um processo relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade óptica não linear,[49] múltiplos fótons são absorvidos simultaneamente por um mesmo elétron que se encontra na banda de valência, de tal forma que a energia total dos fótons absorvidos seja suficiente para promover o elétron para a banda de condução, como ilustrado na Figura 18.2a. Ou seja, no processo de ionização multifotônica tem-se:

$$mhv \geq E_g, \qquad (3.5)$$

sendo *m* o número de fótons envolvidos no processo.

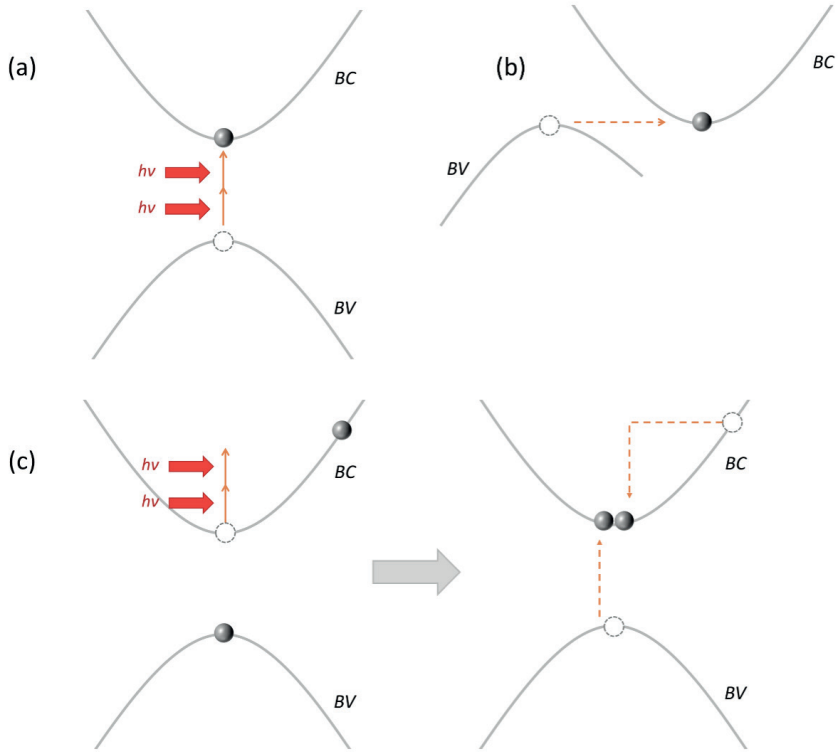


Figura 18.2. Absorção não linear da luz, em que um elétron é promovido da banda de valência (*BV*) para a banda de condução (*BC*) através da (a) ionização multifotônica, (b) ionização por tunelamento e (c) ionização por avalanche.

Já na ionização por tunelamento,[47] o intenso campo elétrico aplicado no material deforma o potencial elétrico que confina os elétrons na banda de valência, permitindo o tunelamento para a banda de condução, como ilustrado na Figura 18.2b.

Por fim, a ionização por avalanche,[47] ilustrada na Figura 18.2c, ocorre quando um elétron já localizado na banda de condução (geralmente originado por um dos processos anteriores), chamado de elétron semente, absorve fótons até atingir uma energia maior ou igual à energia do *gap.* Deste modo, quando este elétron energeticamente excitado na banda de condução colide com um elétron da banda de valência, acaba transferindo sua energia, resultando em dois elétrons localizados no mínimo de energia da banda de condução (ionização por impacto). Este processo se repete continuamente enquanto o material é excitado pelo laser, gerando um crescimento exponencial de elétrons na banda de condução, dando origem a um processo em avalanche.

18.2.1.2 Influência de Parâmetros Experimentais

A microestruturação via pulsos ultracurtos se baseia em muitos processos da óptica não linear para a geração de dano no material de interesse, como mencionado anteriormente. Assim, a intensidade do laser é de extrema importância, uma vez que o regime da óptica não linear só é acessado em altas intensidades, da ordem de GW/cm^2. Desse modo, parâmetros experimentais que induzem mudanças na intensidade do laser influenciam diretamente este processo, como a abertura numérica (AN) de uma lente objetiva, por exemplo, que focaliza o feixe em um volume focal muito pequeno, aumentando a intensidade luminosa. O comprimento de onda central do laser (λ) é também de grande relevância, já que está atrelado aos diversos efeitos ópticos não lineares.

A fluência de limiar de dano, que é a energia de excitação por área mínima necessária para promover dano no material (J/cm^2), é também um dos principais parâmetros a se levar em consideração no processamento de materiais via lasers de femtossegundos. Quanto mais próximo estivermos de tal valor, melhor será a resolução do processo de microfabricação, já que há uma minimização de danos colaterais, assim como uma diminuição da área do dano em si. A Figura 18.3 mostra a melhora da resolução e a diminuição dos danos em linhas micro fabricadas em GaN. Nesta se destaca um aumento da largura da linha micro fabricada e o aparecimento de imperfeições quando a fluência aplicada vai de cerca de 0,7 para 8 J/cm^2.

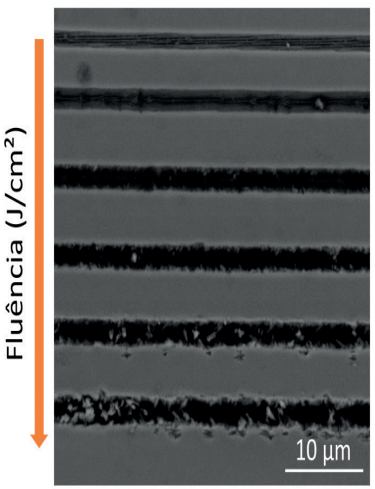


Figura 18.3. Imagem de MEV de linhas microestruturadas em GaN utilizando um laser pulsado de Yb:KGW em 1030 nm com uma taxa de 60 pulsos aplicados por área. Cada linha foi micro fabricada em diferentes fluências, variando a fluência de 0,7 até 8 J/cm^2.

Assim, parâmetros como a taxa de repetição do laser (*f*) e a velocidade de varredura da amostra (*V*) são de grande importância para definir a resolução e a minimização dos danos colaterais, uma vez que a quantidade de pulsos que atingem a amostra em uma dada área (definido como *N*) será controlada por uma combinação de parâmetros, sendo dada por:[50]

$$N = \vartheta_3\left(0, e^{-2\left(\frac{V}{fw_0}\right)^2}\right), \qquad (3.6)$$

em que ϑ_3 é a função teta de Jacobi e w_0 é a cintura do feixe laser na região focal. A relevância para o conhecimento desses parâmetros vem do chamado efeito de incubação: quanto maior for o número de pulsos por área no material, menor será a fluência limiar de dano.[51–53] Além disso, também foi comprovado que existe uma relação entre a duração temporal do pulso (τ) e a fluência de limiar.[54] Desta forma, uma investigação da combinação ideal dos parâmetros experimentais descritos aqui se torna imprescindível para a produção de microestruturas via microestruturação a lasers de femtossegundos.

18.2.2 Métodos experimentais

O esquema experimental para a produção de estruturas por meio da técnica de microestruturação com pulsos laser ultracurtos é basicamente constituído por três componentes essenciais: o sistema laser, o estágio de translação da amostra e elementos ópticos que atuam na focalização do feixe laser na amostra, como lentes ou lentes objetivas de microscópio. Além desses, vários outros parâmetros experimentais atuam para se obter o produto final desejado, como citado na seção 18.2.1., bem como as propriedades inerentes do material de interesse.

O esquema simplificado empregado no processamento a laser de materiais, podendo ser utilizado na remoção ou na modificação do material, é ilustrado na Figura 18.4. Como podemos observar, o feixe laser é focalizado na amostra por uma lente objetiva de microscópio fixa, ao passo que a amostra está posicionada sob um estágio de translação automatizado que permite o controle, através de um computador, da posição (XYZ) da amostra em relação ao feixe laser durante o processo de fabricação. A translação do material é limitada conforme o deslocamento mínimo e máximo permitido para cada um dos eixos motorizados do aparato experimental.

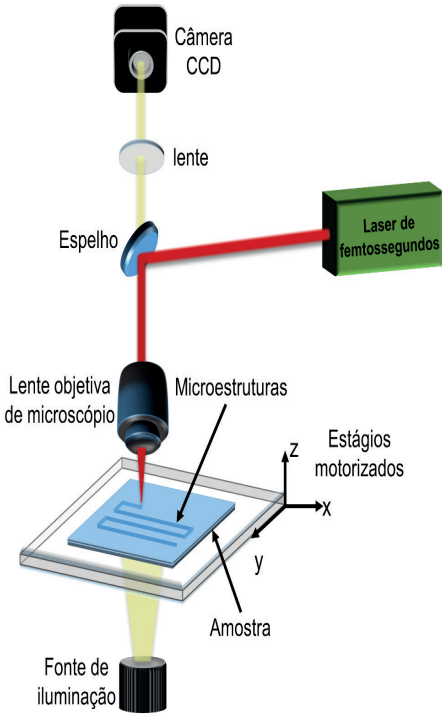


Figura 18.4. Esquema simplificado da configuração experimental utilizada no processamento de materiais utilizando lasers de femtossegundos.

Neste esquema (Fig. 18.4), uma câmera CCD e uma fonte de iluminação possibilitam acompanhar em tempo real a microestruturação. A produção de arquiteturas mais elaboradas pode ser obtida com a introdução de um obturador mecânico para o feixe laser no sistema experimental. Este terá a função de bloquear o feixe em períodos controlados, previamente estabelecidos pelo operador, impossibilitando a microestruturação em determinadas regiões da amostra, criando assim regiões que não são fisicamente alteradas.

A combinação adequada dos parâmetros experimentais (seção 18.2.1.2) no processo de microfabricação pode, por exemplo, reduzir os efeitos de difusão térmica, para que a formação de zonas afetadas pelo calor seja a menor possível no entorno da região irradiada, aumentando a resolução espacial.[55] Os pulsos ultracurtos já são conhecidos por diminuir o aquecimento local, mas os parâmetros experimentalmente escolhidos pelo operador podem ser definidos de forma a suprimir ainda mais esse efeito.

18.2.3 Aplicações

Os *scaffolds* (estruturas tridimensionais com uma estrutura porosa) em membranas eletrofiadas têm sido empregados extensivamente em aplicações de engenharia de tecidos, pois oferecem um microambiente compatível com as células.[56–59] No entanto,

uma das principais limitações são as fibras densas, com tamanho de poro pequeno e, consequentemente, uma pobre infiltração celular. Assim, a fim de contornar essas limitações, a microfabricação a laser com pulsos de femtossegundos vem sendo aplicada para gerar estruturas micrométricas em nanofibras eletrofiadas.[40,60] Por exemplo, a Figura 18.5 apresenta uma ilustração de um sistema experimental empregado para a produção de estruturas de poli(ácido lático) (PLA). Neste caso, os componentes ópticos são alinhados de forma a direcionar a irradiação do feixe laser em direção ao filme posicionado no sistema motorizado. Isto é feito para se avaliar as características de ablação, e assim determinar as melhores condições de microfabricação e estruturas desejadas.[40] Especificamente, a microfabricação foi realizada em um sistema de laser amplificado de Ti:Safira que fornece pulsos de 150 fs, operando em 800 nm, com taxa de repetição de 1 kHz. Primeiro, usando pulsos únicos do laser de fs, a energia do laser foi alterada (combinando uma lâmina de meia onda e um polarizador) e mudanças correspondentes no tamanho das estruturas foram avaliadas. Posteriormente, usando uma energia de pulso fixa de 35 μJ, o número de pulsos foi variado para determinar as mudanças na profundidade de ablação. Após um estudo inicial, foram determinados os parâmetros de ablação, com estruturas padronizadas de diâmetros de 50, 100 e 200 μm e espaçamentos adjacentes entre as estruturas de 50 e 200 μm nos *scaffolds*. Assim, após a avaliação de biocompatibilidade e desempenho biológico, foi demonstrado que a ablação a laser de fs pode ser usada para aumentar a infiltração de células em estruturas eletrofiadas. Isto indica não só a possiblidade de criação de recursos desejados em escala micrométrica, mas também uma abordagem na fabricação de estruturas porosas e tridimensionais para engenharia de tecidos biológicos.

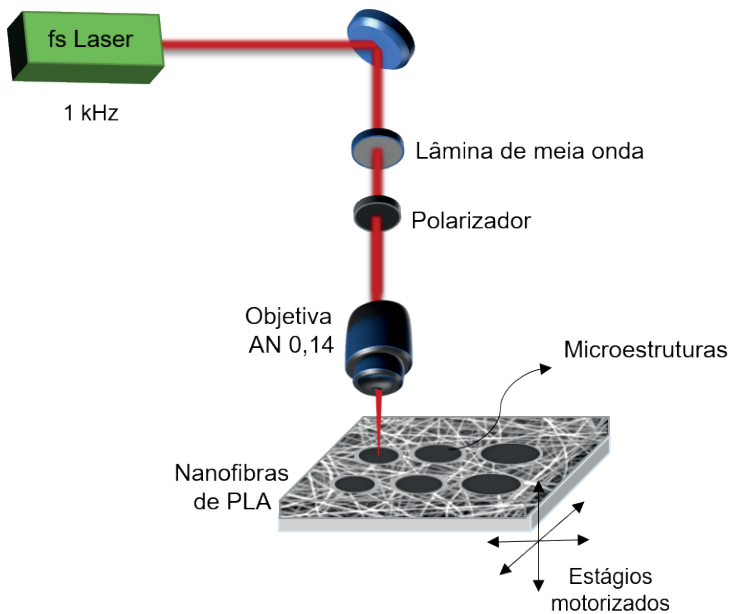


Figura 18.5. Representação da configuração experimental do processo de microfabricação em membranas de PLA eletrofiadas, incluindo os principais componentes do sistema e a ilustração da estruturação realizada.

Vale destacar aqui a importância do uso de laser de pulsos de femtossegundos para modificar e padronizar a superfície de polímeros e materiais compósitos para várias aplicações, desde biomédicas a eletrônicas. Assim, a ablação utilizando laser de pulso de femtossegundos foi empregada como um método flexível, controlável e conveniente para a micro-padronização de mantas de nanofibras eletrofiadas de poliamida (PA6) modificadas com dissulfeto de molibdênio (MoS_2).[61] As membranas eletrofiadas de poliamida foram microfabricadas usando um laser de Ti:Safira que fornece pulsos de 50 fs, operando em 800 nm, com taxa de repetição de 5 MHz. A microfabricação foi realizada focalizando (com o auxílio de uma objetiva de microscópio de 0,65 AN) os pulsos de laser de femtossegundos na amostra. A influência da energia de pulso do laser e da velocidade de varredura nas nanofibras foi investigada. Usando parâmetros otimizados de microfabricação (energia de pulso de 20 nJ e velocidade de varredura da amostra de 50 μm/s), foram produzidos micropilares com diferentes periodicidades, de 40 μm, 30 μm, e 20 μm. É importante ressaltar que, neste caso, a escala nanométrica das fibras foi preservada após o processamento a laser. As estruturas obtidas são apresentadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Figura 18.6. As membranas eletrofiadas de PA6 modificadas com MoS_2 mostraram boas propriedades de fotoluminescência, mesmo após a microestruturação a laser de fs, mantendo uma boa distribuição de MoS_2 por toda a superfície da membrana. Os resultados indicaram o potencial da técnica de microfabricação para modificar a superfície das membranas eletrofiadas com propriedades luminescentes para aplicações biomédicas e optoeletrônicas.[61]

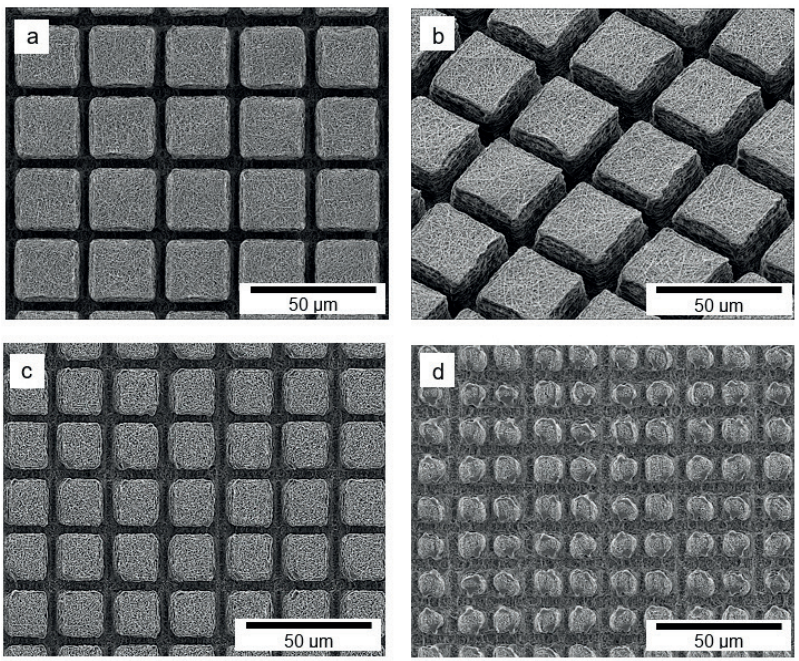


Figura 18.6. Imagens de MEV dos micropilares fabricados com periodicidade de (a) 40 μm com seção de topo, (b) 40 μm com inclinação de 45º, (c) 30 μm com seção de topo, e (d) 20 μm com seção de topo. Reimpressa da referência [61] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2019 K.T. Paula, *et al.*

Como dito anteriormente, embora nanofibras eletrofiadas forneçam uma matriz extracelular favorável, padrões de superfície em microescalas podem ser necessários para estudos do controle da adesão, da proliferação e da migração celular. No entanto, a microfabricação com as técnicas disponíveis em nanofibras eletrofiadas combinadas com polímero/biomaterial se torna difícil devido à textura fibrosa da superfície e da presença dos biomateriais. Assim, como exemplo, foram investigados os efeitos de ablação usando pulsos de laser de femtossegundos em nanofibras eletrofiadas de policaprolactona e gelatina (PCL/gelatina) e também a taxa de crescimento resultante das células depositadas.[62] Para isso, foi empregado um laser de Ti:Safira amplificado, Clark-MXR, com duração de pulso de 150 fs, centrado em 775 nm e taxa de repetição de 1 kHz. Para a realização dos testes e determinação das condições ideais de fabricação, uma série de componentes ópticos foram usados para variar a energia do pulso. O feixe do laser foi focalizado com a ajuda de uma objetiva de microscópio de 0,42 AN. As linhas microfabricadas são apresentadas de forma ilustrativa na Figura 18.7; as larguras médias das linhas variaram de cerca de 15 µm a 50 µm, respectivamente, para energias de pulso de 0,75 µJ a 10 µJ, usando velocidade de varredura de 20 mm/s. Para a avaliação dos possíveis efeitos da ablação no crescimento celular, foram fabricados microporos com 200 μm de diâmetro na superfície das nanofibras eletrofiadas de PCL/gelatina. Além disso, nenhuma alteração das propriedades químicas das nanofibras de PCL/gelatina foi observada após a irradiação do laser de femtossegundos. Os testes de cultura de células mostraram que as taxas máximas de crescimento celular eram as mesmas dentro dos microporos ablacionados a laser e em superfícies de nanofibras eletrofiadas de PCL/gelatina, demonstrando que a microfabricação a laser de femtossegundos não alterou a biocompatibilidade da superfície das nanofibras. Como o PCL/gelatina é uma mistura de polímeros biodegradáveis com boa biocompatibilidade e propriedades mecânicas e físico-químicas interessantes, o material é promissor para fabricação de nanofibras para uso na engenharia de tecidos biológicos.[62]

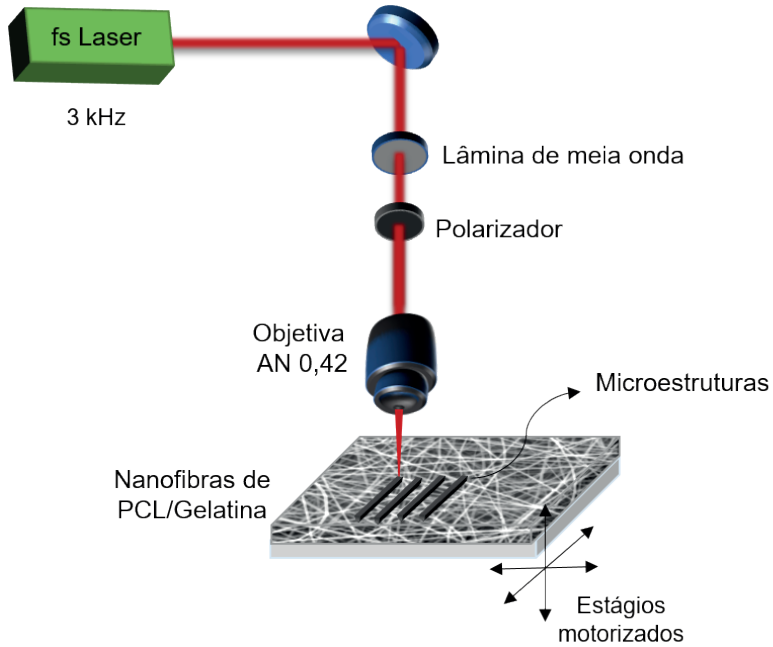


Figura 18.7. Representação da configuração experimental do processo de microfabricação em nanofibras eletrofiadas de PCL/Gelatina, incluindo os principais componentes do sistema e uma ilustração da estruturação realizada.

18.3 LASER ALEATÓRIO COM FIBRAS ELETROFIADAS

O laser aleatório é um dispositivo fascinante devido à ausência de uma estrutura de cavidade necessária nos lasers convencionais, de modo que seu mecanismo para a amplificação de luz está relacionado com o grau de espalhamento que a luz experimenta: uma característica contraintuitiva em relação à emissão de luz coerente.[63] Especificamente, um laser convencional utiliza os modos ressonantes de uma cavidade para obter a retroalimentação positiva no meio de ganho do sistema laser, resultando na emissão estimulada em cascata que leva à emissão laser.[64] Em contrapartida, a retroalimentação positiva em um laser aleatório é obtida através de múltiplos espalhamentos de luz, resultando no expressivo aumento do caminho óptico da luz no meio de ganho, fazendo com que o ganho resultante do processo de emissão estimulada seja maior que as perdas ocasionadas pelo espalhamento de luz.[64] Os múltiplos espalhamentos da luz podem se tornar ressonantes, ou seja, a luz pode retornar a um espalhador que já há tinha espalhado antes. Com isso, um caminho fechado se forma, o qual pode ser pensado como uma microcavidade óptica. Isso faz com que fótons com uma energia específica sofram interferência construtiva, gerando assim um modo de emissão laser aleatório.

Os lasers aleatórios podem ser divididos em duas categorias que se diferem na disposição do meio de ganho e dos espalhadores. Como comparação, a Figura 18.8a mostra um laser convencional, composto de um meio de ganho entre dois espelhos paralelos que compõem a cavidade. Nesse caso, há uma retroalimentação localizada dos fótons dentro da cavidade. No caso da Figura 18.8b, a relação entre o meio de ganho e o elemento gerador da retroalimentação dos fótons ainda é ordenada, porém disposta de forma periódica com relação aos dois componentes. Já o laser aleatório é obtido no momento que não há ordem no elemento que gera a retroalimentação. Portanto, neste caso, tal elemento deixa de ser um elemento reflexivo e passa a atuar como elemento espalhador. Tais espalhadores podem estar separados do meio de ganho (Fig. 18.8c) ou no próprio interior do meio de ganho (Fig. 18.8d).

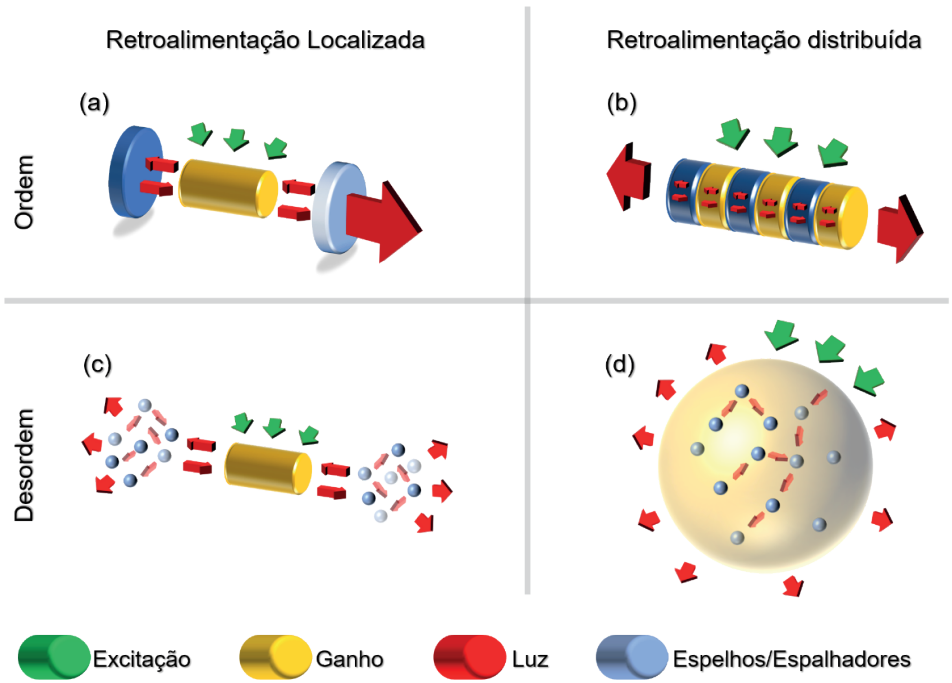


Figura 18.8. (a) Esquema de laser com retroalimentação localizada, (b) esquema de laser com retroalimentação distribuída, (c) esquema de laser aleatório com retroalimentação localizada e (d) esquema de laser aleatório com retroalimentação distribuída.

A ausência de uma cavidade óptica para esse tipo de emissão laser levou a uma aplicação direta ainda hoje explorada em diversas áreas: dispositivos emissores de luz miniaturizados com característica laser. Um dos primeiros trabalhos, reportado por Cao e colaboradores,[65] utilizou pó de semicondutor para geração de lasers aleatórios. Especificamente, os autores empregaram filmes de 6 µm de espessura com pó de óxido de zinco (ZnO) com diâmetro médio em torno de 100 nm. Nesse caso, as partículas de ZnO atuaram como o meio de ganho (excitação do ZnO) e também como o meio espalhador

(alto índice de refração). Através da excitação do filme fino, foi observado o surgimento de picos no espectro de emissão dos filmes de largura de linha ultrafinos (~ 0.3 nm), típicos de emissão laser com cavidade. Observou-se que vários desses picos surgiam com o aumento da energia de excitação em diferentes posições do espectro de emissão, cujo comportamento foi explicado através de espalhamentos múltiplos da luz em diferentes caminhos fechados nas partículas de ZnO, levando a uma interferência construtiva dos fótons nestes caminhos.

A possibilidade de emissão laser em estruturas microscópicas abriu portas para o surgimento de sensores baseados em lasers aleatórios. Tais sensores, em sua maioria, se utilizam das diferenças nas características de espalhamento entre dois estados do ambiente a ser avaliado pelo sensor.[64] Por exemplo, na área da saúde já foi demonstrado a aplicação de corante em tecido humano para diferenciação entre tecidos saudáveis e cancerígenos.[66] O tecido saudável apresenta uma distribuição com um leve grau de aleatoriedade nas células que o compõe, que nesse caso, serão os centros espalhadores. Com a adição de rodamina 6G, um corante orgânico altamente emissor, a excitação do corante leva a emissão laser aleatório com alguns poucos picos característicos. Em contrapartida, quando se excita a rodamina 6G presente em um tecido cancerígeno, em que as células se multiplicam e/ou crescem de forma desordenada, o grau de espalhamento é maior, refletindo no perfil do espectro de emissão laser aleatório, que passou a conter um número maior de picos de emissão laser devido a maior possibilidade de espalhamentos múltiplos aumentando a retroalimentação dos fótons.

18.3.1 Fundamentos

Como um laser aleatório possui características muito semelhantes a de um laser convencional, para um melhor entendimento dos fundamentos de um laser aleatório, primeiro veremos alguns princípios básicos a respeito de um laser convencional, em seguida um breve resumo dos mecanismos de interação da luz com a matéria.

18.3.1.1 Laser convencional

A teoria do laser convencional e seus mecanismos de amplificação utilizando uma cavidade ótica foram demonstrados por Theodore Maiman[67] em 1960. Desde então, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuíto de se encontrar novos materiais que aumentem a eficiência de energia na geração de lasers. A palavra LASER, é um acrônimo originado na língua inglesa: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação de luz por emissão estimulada de radiação). A luz gerada por um laser possui características especiais, tais como: é extremamente colimada e direcional, monocromática (uma única cor) e coerente (os fótons possuem mesma frequência, direção e fase). Na Figura 18.9, uma representação esquemática dos componentes básicos de um laser

convencional são ilustrados.[68,69] Nesta, se observa uma fonte externa de energia (FE), responsável por excitar o sistema e popular os níveis metaestáveis do meio ativo, ou seja, elevando os elétrons que se encontram no estado fundamental para um estado excitado de energia. Existem diferentes tipos de fontes externas: fontes óticas (lasers ou lâmpada), de descarga elétrica e reação química. O meio de ganho (MG) pode ser composto de vários tipos de materiais (sólidos, líquidos ou gasosos), em que sua eficiência depende de sua estrutura atômica, a qual deve possuir elétrons que, em alguns casos, possam ser excitados em níveis de energia metaestáveis.[70] Além disso, é importante que o meio de ganho esteja entre dois espelhos paralelos (E1, E2), os quais definem a cavidade ressonante do laser, e a direção de retroalimentação. Por exemplo, o espelho E1 possui reflexividade de 100%, enquanto o espelho E2 é ligeiramente menos reflexivo, permitindo a saída de uma pequena porcentagem da radiação laser da cavidade. Esses elementos são responsáveis pelo mecanismo de retroalimentação positiva e, quando estão em perfeito alinhamento, criam as condições necessárias para que a emissão espontânea do meio de ganho seja refletida, retornando ao meio de ganho novamente. Isto irá induzir uma emissão estimulada em cascata, a qual ao atingir um certo limiar de intensidade, faz com que os fótons que deixam a cavidade através do espelho E2 tenham características de um feixe de luz laser.

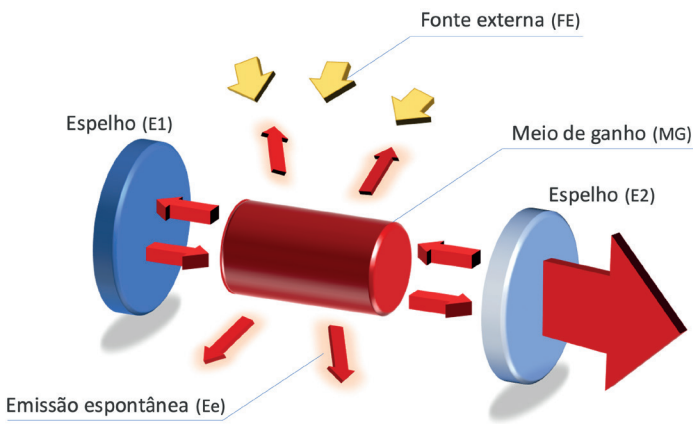


Figura 18.9. Representação esquemática e simplificada de um laser convencional: dois espelhos paralelos, em que E1 possui refletância total e E2 refletância parcial. Entre os espelhos se encontra o meio de ganho (MG), o qual é excitado por uma fonte externa de energia FE.

18.3.1.2 Mecanismos de interação da Luz com a Matéria

Um novo conceito proposto por Albert Einstein em 1917 veio ser a base fundamental de funcionamento de um laser: emissão estimulada, que além da emissão espontânea de fótons, poderia ocorrer induzida por outros fótons de mesma energia.

Na Figura 18.10 são ilustrados os efeitos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada em um sistema atômico composto de dois níveis de energia, para um

átomo hipotético qualquer, em que se tem os níveis designados por *n1* e *n2*, e a energia correspondente de cada nível designados por *E1* e *E2*.

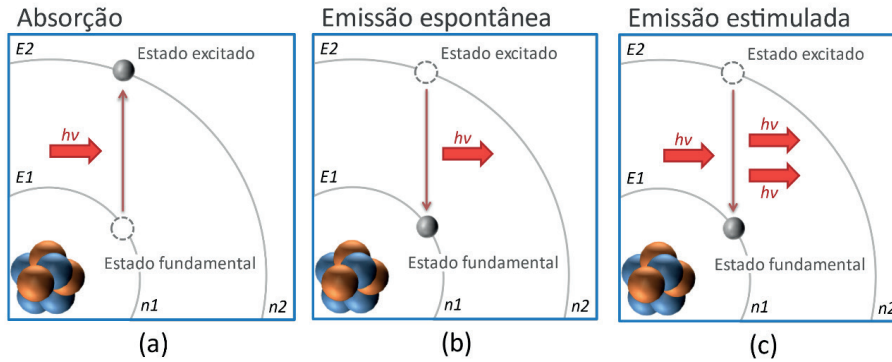


Figura 18.10. Diagrama esquemático representando os mecanismos de (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.

Na Figura 18.10a, temos a representação do mecanismo de absorção,[68,70] que ocorre quando o sistema atômico está no estado fundamental e absorve uma certa quantidade de energia, fazendo com que o elétron passe para um nível de maior energia, mudando assim o sistema para o estado excitado. A energia necessária para excitar esse sistema é dada por: $E2 - E1 = hv$, em que h é a constante de Planck (6.626×10^{-34} J.s) e v é a frequência do fóton de excitação. Um sistema atômico excitado não permanece neste estado por muito tempo, ou seja, os elétrons tendem a voltar para o nível de menor energia (estado fundamental), podendo emitir fótons com energia *hv*. Temos então o mecanismo de emissão espontânea,[68,70] representado na Figura 18.10b, em que os fótons provenientes desse mecanismo possuem fases e frequências aleatórias. Na Figura 18.10c, podemos observar o mecanismo de emissão estimulada,[68,70] em que o sistema já se encontra no estado excitado e a transição para o estado fundamental é induzida por outro fóton que apresenta a diferença de energia entre os estados eletrônicos do átomo hipotético, gerando assim dois fótons. Este sistema estimula o surgimento de um fóton com as mesmas características do fóton que estimulou o decaimento, possuindo a mesma fase, frequência e energia *hv*.

Os fótons gerados durante a emissão estimulada, ao se propagarem pelo meio de ganho do laser, vão estimular o decaimento de outros elétrons que estiverem no estado excitado, e assim repetidamente. Portanto, esse processo em cascata será o responsável pela amplificação da luz dentro de uma cavidade laser. Os três mecanismos descritos anteriormente ocorrem simultaneamente dentro da cavidade de um laser; contudo para que seja eficiente, a contribuição da emissão estimulada deve superar a contribuição da emissão espontânea somada a todas as outras perdas do sistema, como, por exemplo, a perda por absorção e espalhamento. Quando o processo de amplificação deste sistema

atinge um valor de limiar de intensidade, o fenômeno laser acontece, resultando em um feixe de luz coerente, monocromático e colimado.

18.3.1.3 Laser Aleatório

Da mesma maneira que os lasers convencionais, o laser aleatório obedece aos mesmos princípios físicos da interação da luz com a matéria, tal como a sua constituição. Possuem um meio de ganho (MG), o qual usualmente é composto por um corante, e no interior desse meio de ganho existem partículas (ou sistemas) que constituem os centros espalhadores (Ce) para a luz. Também existe uma fonte externa de excitação para o meio ativo, frequentemente chamada de Bombeio (Bo). Ao contrário dos lasers convencionais, os lasers aleatórios não possuem cavidade externa, sendo esta substituída por partículas responsáveis pelos múltiplos espalhamentos da luz, como ilustrado na Figura 18.11.

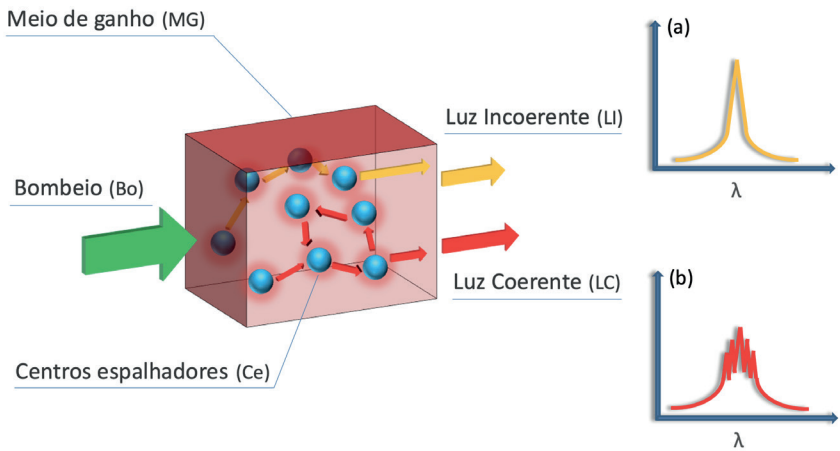


Figura 18.11. Ilustração de um Laser Aleatório e seus principais elementos de funcionamento. No volume temos o meio de ganho (MG) (representado pela cor avermelhada), distribuído uniformemente, e os centros espalhadores (Ce). As setas de (a) cor laranja demonstram a luz incoerente gerada (LI) e as (b) de cor vermelha a retroalimentação coerente (LC) gerada por um caminho fechado para o espalhamento da luz.

Os centros espalhadores têm uma grande importância na determinação dos regimes de funcionamento dos lasers aleatórios, pois estes determinarão o tipo de espalhamento que a luz, tanto a de bombeio quanto a da emissão do meio ativo, vão sofrer.[71] No caso dos distintos espalhamentos de luz que ocorrem em um laser aleatório, estes estão diretamente ligados ao tamanho das partículas utilizadas e podem ser explicados em três modelos diferentes. O espalhamento *Rayleigh*[72] considera que as partículas devem ter um tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Esse modelo é utilizado para explicar os fenômenos de espalhamento que ocorrem em sólidos e líquidos transparentes, mas usualmente é muito utilizado nos fenômenos de espalhamento em gases e não é um

dos espalhamentos principais que atuam no laser aleatório. No caso de partículas com tamanho da ordem de comprimento de onda da luz incidente, o espalhamento *Mie*[73] é o modelo mais utilizado para explicar os regimes de laser aleatório, em que são empregadas as equações de Maxwell com as devidas condições de contorno. Quando temos partículas com tamanhos muito maiores que o comprimento de onda da luz, podemos utilizar a *óptica geométrica* para calcular a propagação da luz, utilizando os princípios básicos de propagação retilínea da luz e a lei de Snell (reflexão e refração), e também as equações de Fresnel.[69,70]

Devido ao padrão aleatório dos múltiplos espalhamentos no interior do meio de ganho, dois tipos de laser aleatório podem ser gerados: o laser aleatório incoerente e o coerente. Na Figura 18.11a, temos o perfil de emissão espectral resultante de um laser aleatório do tipo incoerente, em que podemos observar no interior do material o trajeto da luz representada pelas setas de cor laranja. Neste caso, os múltiplos espalhamentos se propagam no interior do meio de ganho em caminhos aleatórios quaisquer antes de sair do material. Esse aumento do caminho óptico da luz, ocasionada pelos espalhamentos, é responsável pelo aumento da amplificação da luz. Com isso, a partir de um certo limiar de intensidade de bombeio, temos como resultado um espectro de emissão com um único pico estreito e intenso. Devido a certas particularidades nas propriedades do comprimento do espalhamento no meio de ganho, no caminho livre dos fótons e no comprimento de onda da emissão, pode-se dizer que a propagação da luz é difusa. Com isso, o laser incoerente apresenta uma contribuição mínima de retroalimentação. Em contrapartida, a Figura 18.11b mostra o perfil de emissão espectral de um laser aleatório do tipo coerente. Neste caso, representado pelas setas vermelhas, a luz espalhada no meio ativo pode se tornar ressonante, ou seja, a luz retorna a um centro espalhador que já a tinha espalhado antes. Esta retroalimentação pode ser pensada como uma microcavidade, em que efeitos de interferência construtiva acabam resultando em um espectro de emissão com picos extremamente finos, comumente chamados de "*spikes*". Este comportamento está relacionado ao caminho livre dos fótons ser igual ao comprimento de onda da emissão. O surgimento destes picos (*spikes*) é algo que diferencia os dois tipos de lasers aleatórios.

18.3.2 Métodos experimentais

Para os estudos do fenômeno de laser aleatório, um aparato experimental relativamente simples é utilizado. Neste, são realizados testes para avaliar se o material em estudo possui ou não as características de um laser aleatório, tais como: limiar de intensidade e estreitamento da largura de linha espectral em função do aumento da energia de bombeio.[74,75] Pode-se observar na Figura 18.12 uma representação esquemática do aparato experimental e dos componentes ópticos típicos utilizados. Por possuir alta energia por pulso, para a grande maioria dos experimentos são utilizados lasers de Nd:YAG

Q-*switched* pulsado como fonte de bombeio, com comprimentos de ondas centrados em 1064, 532, 355 e 266 nm, dependendo da curva de absorção do meio ativo a ser utilizado.[76] Normalmente, esses lasers apresentam pulsos de largura temporal de alguns nanossegundos e taxa de repetição baixa, de 10 a 20 Hz.

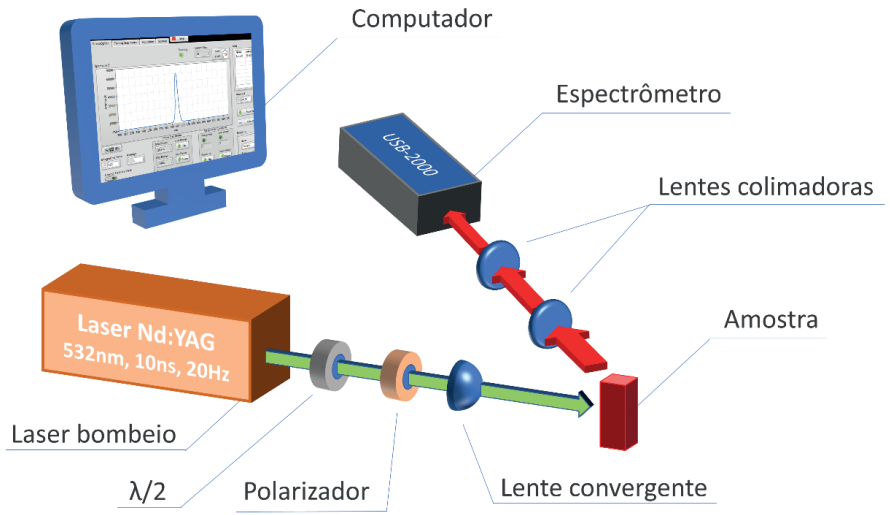


Figura 18.12. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado em medidas de laser aleatório.

Para o controle da energia de bombeio, utiliza-se um conjunto composto de uma lâmina de meia onda, a qual apresenta um controle de rotação computadorizado, e um polarizador fixo. Logo em seguida, o feixe laser é focalizado por uma lente convergente, a qual possui a possibilidade de translação, visando controlar o diâmetro do feixe de excitação na amostra. Para a coleta da emissão, normalmente é utilizado um conjunto de lentes na configuração de telescópio, em que boa parte da emissão é colimada e enviada a um espectrômetro portátil, o qual é interligado ao computador para o armazenamento dos espectros e posterior análise dos dados.

Os resultados e gráficos apresentados na Figura 18.13 foram obtidos em uma amostra polimérica contendo um corante orgânico (rodamina B) como meio ativo, que é utilizado na calibração do aparato experimental de laser aleatório. Esses resultados refletem muito bem os efeitos de emissão de laser aleatório e podem ser utilizados para exemplificar como os espectros de emissão são analisados. A análise dos espectros de emissão para diferentes energias de bombeio possibilitam a construção dos gráficos de intensidade de emissão espectral e o da largura a meia altura do espectro principal de emissão laser aleatório, ambos em função da energia de bombeio.

Na Figura 18.13 são apresentados espectros de emissão em função da energia de bombeio do laser. Podemos observar que os espectros para energias menores que 100 μJ

apresentam apenas uma banda larga, a qual está relacionada à emissão de fluorescência da Rodamina, ou seja, apenas à emissão espontânea do meio de ganho. Para energias superiores a 120 μJ, tem-se o aparecimento de um pequeno pico estreito nos espectros, em aproximadamente 560 nm, este relacionado à emissão de laser aleatório. Observa-se que com o aumento da energia de bombeio, o pico da emissão laser fica cada vez mais intenso e com uma largura mais estreita.

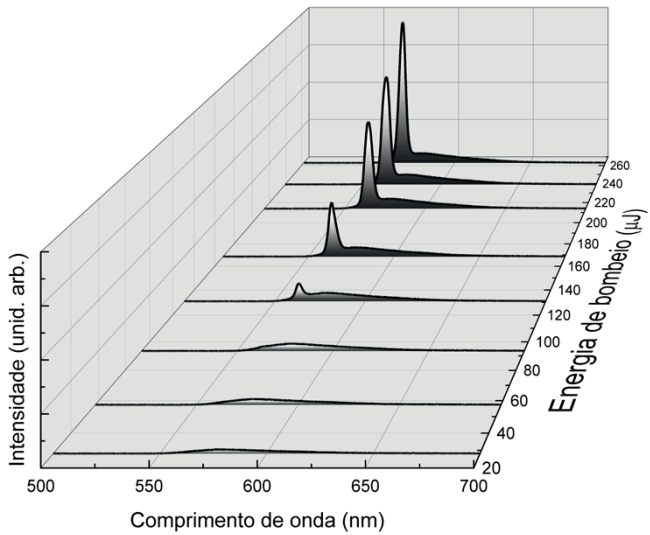


Figura 18.13. Espectros de emissão de um laser aleatório em função da energia do bombeio.

A partir dos espectros de emissão (Fig. 18.13) é possível observar dois comportamentos importantes para a confirmação de uma emissão com características de laser aleatório; a curva de intensidade de emissão e o estreitamento da largura a meia altura dos espectros. Com a ajuda de uma rotina matemática programada, é possível compor os espectros de emissão com funções do tipo Gaussianas, em que importantes parâmetros são fornecidos. Para a análise do comportamento de lasers aleatórios, pode-se apenas utilizar o valor máximo da intensidade da Gaussiana principal que descreve o pico estreito particular do espectro, representado por "h" na Figura 18.14, e o valor da largura completa a meia altura, descrito como "FWHM" (*Full Width at Half Maximum*). Este parâmetro é muito utilizado em medidas de duração temporal de pulsos e larguras espectrais.

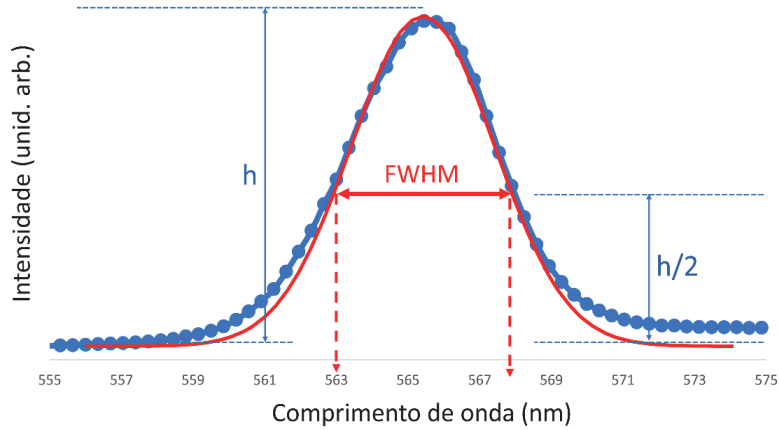


Figura 18.14. Demonstração do valor máximo de intensidade (h) e da largura completa a meia altura (FWHM) de um típico espectro de emissão de laser aleatório através de um ajuste usando uma única função Gaussiana.

Na Figura 18.14 se observa na cor azul o espectro experimental de emissão de laser aleatório, com pontos compondo a curva, e sobreposto a este, uma curva vermelha proveniente do ajuste utilizando uma função Gaussiana. Além do método matemático para obtenção desses parâmetros, pode-se utilizar também a análise geométrica do gráfico, traçando linhas verticais (setas tracejadas em vermelho) até o eixo de comprimento de onda, permitindo a largura do espectro em sua meia altura completa. Em seguida, com os dados obtidos da função Gaussiana para cada espectro independente, é possível construir gráficos característicos para a caracterização de laser aleatórios. Por exemplo, na Figura 18.15, observa-se o comportamento típico de um laser aleatório, em que a largura espectral (círculos pretos) sofre um estreitamento significativo com o aumento da energia de bombeio.

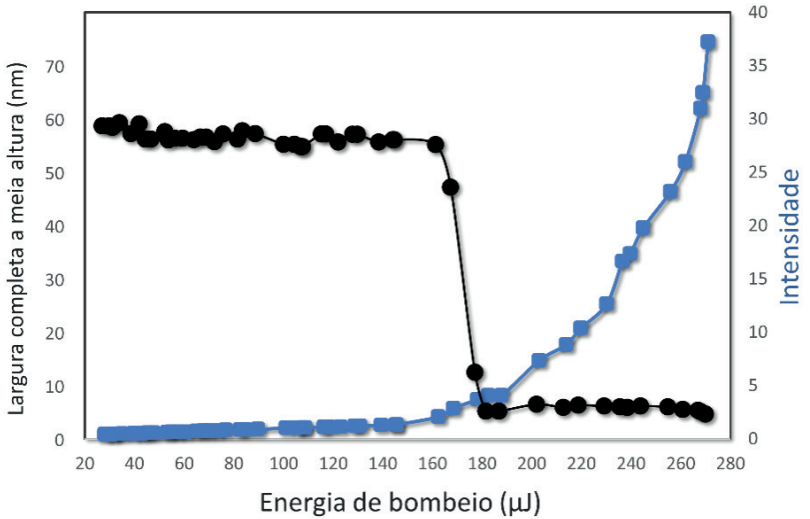


Figura 18.15. Comportamento típico de um laser aleatório em que ocorre uma redução significativa da largura do espectro e um aumento exponencial da intensidade de emissão, ambos em função do aumento da energia de bombeio.

Também na Figura 18.15 é possível ver, a partir de um certo valor de energia do bombeio (160 μJ), um aumento expressivo da intensidade de emissão dos espectros. A partir dessa energia de bombeio, ocorre uma mudança brusca da inclinação da curva de intensidade. Em torno desse valor de energia do bombeio, é definido o limiar de energia de emissão laser, no qual podemos distinguir dois diferentes comportamentos, ou seja: antes deste limiar, a luz emitida pelo sistema é composta praticamente pela emissão espontânea do meio ativo; e depois deste limiar de energia, em grande parte, a luz é composta por processo chaveados pela emissão estimulada do sistema.

18.3.3 Aplicações

Recentemente, as fibras eletrofiadas vem sendo amplamente estudadas como materiais promissores para emissão laser aleatório. Isso se deve pela grande possibilidade de escolha de parâmetros geométricos das fibras eletrofiadas. Além disso, elas podem ser facilmente dopadas, principalmente com corantes orgânicos de alta eficiência quântica de fluorescência com emissão em todo o espectro visível. As fibras eletrofiadas também podem ser obtidas com a introdução de nanopartículas no volume da amostra, pois apresentam alto índice de refração e, portanto, aumentam a intensidade de espalhamento. Por exemplo, fibras flexíveis de acetato de celulose reforçadas mecanicamente pela adição de óxido de polietileno contendo nanopartículas de ZnO foram eletrofiadas com e sem a adição de nanopartículas de prata (Ag) para estudo do efeito da prata no sistema.[77] Nesse caso, as nanopartículas de ZnO funcionam como o meio de ganho através de sua excitação em 355 nm e respectiva emissão em 387 nm. Os resultados mostraram que as partículas

de prata diminuíram o limiar de ação laser em até 80% devido à ressonância de plasma da prata. Uma vantagem do uso de nanopartículas como meio de ganho é a fotoestabilidade. Nesse trabalho, não foi reportado pelos autores uma degradação observável por mais de 10000 pulsos do laser de bombeio.

Laser aleatório em fibras eletrofiadas se destaca por sua versatilidade em modos de explorar a miniaturização dos emissores com características laser. Chen e colaboradores[78] produziram fibras eletrofiadas de álcool polivinílico (PVA) com adição de nanopartículas de prata de diferentes tamanhos, o que ocasionou um deslocamento do máximo de absorção dessas partículas, de 400 nm para 570 nm. Além disso, as fibras foram dopadas com um corante orgânico como meio ativo de amplificação. A excitação desse material levou a um acoplamento do campo elétrico da luz emitida pelo corante com a ressonância de plasma das nanopartículas de prata. O acoplamento leva a uma diminuição do caminho livre médio de espalhamento da luz, aumentando assim a possibilidade de emissão do laser aleatório.

A fibra eletrofiada com nanopartículas de prata foi usada para a fabricação de um protótipo de LED de emissão de luz branca. Para isso, foi utilizado um LED azul com uma camada de nanofibras de perovskita emitindo na região do verde e por fim uma camada com a fibra dopada com o corante orgânico, este emitindo na região do vermelho com as nanopartículas de prata. Através do controle da espessura da camada de fibras eletrofiadas foi possível obter um emissor de luz branca com estabilidade térmica.

Outra característica interessante dos lasers aleatórios em nanofibras eletrofiadas desordenadas é a forma como os múltiplos espalhamentos da luz podem ocorrer. Por exemplo, o retroespalhamento da luz nesse tipo de material pode ser devido ao espalhamento da luz entre fibras próximas e, portanto, gerar um estado de múltiplo espalhamento localizado[79,80]. Por outro lado, a luz pode ser guiada pela nanofibra, gerando assim um modo laser espacialmente expandido.[79] Uma vez que os vários modos de emissão laser aleatório estão espacialmente separados, o conjunto de nanofibras eletrofiadas é um potencial material para laser aleatórios com seletividade de modo e, portanto, seletividade de comprimento de onda do laser aleatório.

Camposeo *et al.*[56] estudaram fibras eletrofiadas composta de poliestireno (PS) dopadas com 1% em massa de nanopartículas de TiO_2 que aumentam o efeito do espalhamento da amostra. Além disso, foi adicionado 5% em massa de corante orgânico baseado em fluoreno e carbazol. Eles mostraram que, excitando as fibras micrométricas, de diâmetro típico entre 2 a 5 μm, modos de emissão de até 200 μm de extensão espacial surgiam e com largura espectral de 0.15 nm. Tal evidência pode abrir caminho para aplicações em microsensores químicos através da detecção de agentes que alterariam o perfil espectral da emissão laser aleatório através do múltiplo espalhamento entre as fibras. Neste caso, tal informação pode ser rapidamente transmitida para outras localizações da amostra através dos modos estendidos que ocorrem nesse tipo de material até chegar em um sensor acoplado nessa região da amostra.

Essa característica distinta do comportamento dos modos emissores em nanofibras eletrofiadas levou a novas pesquisas sobre a relação entre os modos. Por exemplo, Sciuti *et al.*[81] estudou a interação desses modos em fibras eletrofiadas como função do tempo. Para isso, vários espectros de emissão consecutivos foram obtidos para uma mesma energia de excitação em uma posição fixa da amostra. As fibras eletrofiadas eram compostas de polimetilmetacrilato (PMMA) e dopada com 5% em massa de rodamina B, um corante orgânico com alta eficiência quântica de fluorescência. O diâmetro médio das fibras foi de aproximadamente 480 nm. Observou-se que a emissão de laser aleatório pelas fibras dopadas pode ser tanto coerente, ou seja, apresenta vários modos estreitos emissores, quanto incoerentes, ou seja, apresenta um perfil espectral de emissão típico de um laser com baixa realimentação, dependendo da posição da amostra em que a excitação ocorria. Isso foi relacionado com a densidade de fibras variável no espaço que pode levar ao surgimento de diferente número de modos.

Outra característica interessante observada é a mudança da correlação entre os modos como função do tempo. Para isso, foi analisada a correlação entre espectros de emissão obtidos em diferentes tempos, mas com a excitação fixa em uma mesma área da amostra. A variação da correlação entre modos mostra a influência entre a intensidade de emissão de pares de modos emissores, como mostrado na Figura 18.16. Esse efeito está relacionado com a sobreposição espacial desses modos na fibra.[82] Com isso, esse trabalho mostra que por mais que a área de excitação seja sempre a mesma, os modos tendem a se sobrepor dinamicamente no tempo devido a pequenas mudanças tanto na conformação das fibras quanto na interação da luz com o corante orgânico.

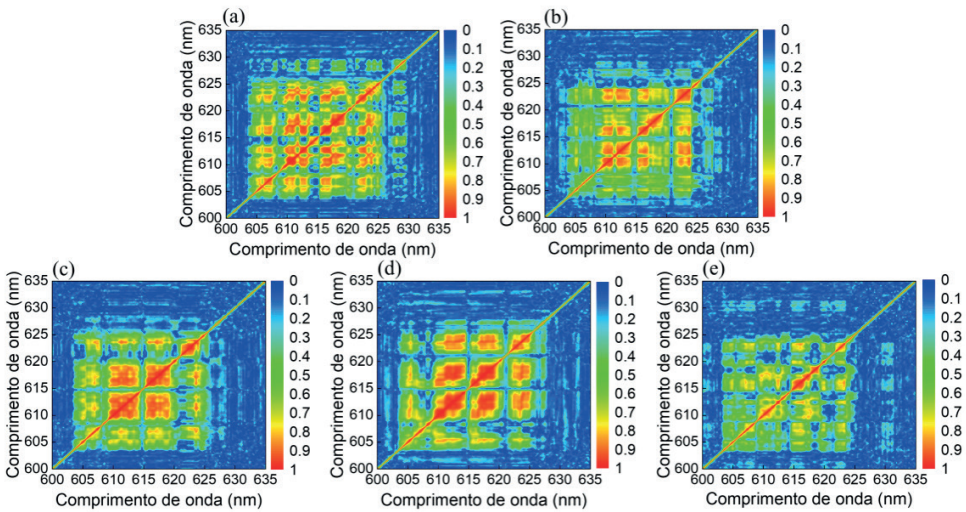


Figura 18.16. Mapas de correlação temporal para emissão coerente para cada 100 pulsos de excitação com 2 μJ de energia: (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400 e (e) 500 pulsos. Dinâmica de competição de modos é evidenciado pela variação da correlação em função do tempo.

18.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Fibras eletrofiadas são materiais extremamente versáteis no que se refere ao processo de fabricação; podem ser produzidas com distintos materiais aos quais pode-se incorporar componentes ativos, possibilitando sua funcionalização. Neste capítulo foi feita, inicialmente, uma descrição de aspectos fundamentais relevantes ao processamento de fibra eletrofiadas com pulsos laser de femtossegundos, e que permite uma estruturação controlada e com alta resolução para a obtenção de padrões que podem ser utilizados em diversas aplicações como, no desenvolvimento de sensores e de estruturas que permitem o controle do crescimento celular. Fibras eletrofiadas apresentam também características interessantes que vêm sendo exploradas no desenvolvimento de lasers aleatórios. Portanto, neste capítulo apresentamos aspectos fundamentais a respeito de lasers aleatórios, bem como alguns resultados obtidos para esse tipo de dispositivo em fibras eletrofiadas. A associação de nanofibras eletrofiadas e lasers aleatórios tem potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos para o sensoriamento de processos físicos, químicos e biológicos. Finalmente, as perspectivas do uso de fibras eletrofiadas em Fotônica são bastante promissoras, tendo em vista que há ainda a possibilidade de serem exploradas em outros aspectos como, por exemplo, em processos não lineares.

REFERÊNCIAS

1. Xie, S.; Li, H.; Li, B. ;*Sci. China Ser. G Physics, Mech. Astron.* **2009**, *52*, 856.

2. Keiser, G.; Xiong, F.; Cui, Y.; Shum, P. P. ;*J. Biomed. Opt.* **2014**, *19*, 080902.

3. Ertman, S.; Rutkowska, K.; Wolinski, T. R. ;*J. Light. Technol.* **2019**, *37*, 2516.

4. Alexander Schmidt, M.; Argyros, A.; Sorin, F. ;*Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 13.

5. Son, G.; Han, S.; Park, J.; Kwon, K.; Yu, K. ;*Nanophotonics* **2018**, *7*, 1845.

6. Zhang, Y. Z.; Venugopal, J.; Huang, Z.-M.; Lim, C. T.; Ramakrishna, S. ;*Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2583.

7. Ishii, D.; Ying, T.; Yamaoka, T.; Iwata, T. ;*Materials (Basel).* **2009**, *2*, 1520.

8. Rodríguez, K.; Gatenholm, P.; Renneckar, S. ;*Cellulose* **2012**, *19*, 1583.

9. Panthi, G.; Park, M.; Kim, H.-Y.; Lee, S.-Y.; Park, S.-J. ;*J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 26.

10. Camposeo, A.; Di Benedetto, F.; Stabile, R.; Cingolani, R.; Pisignano, D. ;*Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143115.

11. Son, W. K.; Youk, J. H.; Park, W. H. ;*Carbohydr. Polym.* **2006**, *65*, 430.

12. Jin, W.-J.; Jeon, H. J.; Kim, J. H.; Youk, J. H. ;*Synth. Met.* **2007**, *157*, 454.

13. Wang, H.; Li, Y.; Sun, L.; Li, Y.; Wang, W.; Wang, S.; Xu, S.; Yang, Q. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 396.

14. Malinauskas, M.; Žukauskas, A.; Hasegawa, S.; Hayasaki, Y.; Mizeikis, V.; Buividas, R.; Juodkazis, S. ;*Light Sci. Appl.* **2016**, *5*, e16133.

15. He, J.; Xu, B.; Xu, X.; Liao, C.; Wang, Y. ;*Photonic Sensors* **2021**, *11*, 203.

16. Minoshima, K.; Kowalevicz, A. M.; Hartl, I.; Ippen, E. P.; Fujimoto, J. G. ;*Opt. Lett.* **2001**, *26*, 1516.

17. Della Valle, G.; Osellame, R.; Laporta, P. ;*J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 013001.

18. Vorobyev, A. Y.; Guo, C. ;*Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 7272.

19. Ovsianikov, A.; Ostendorf, A.; Chichkov, B. N. ;*Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 6599.

20. Flamini, F.; Magrini, L.; Rab, A. S.; Spagnolo, N.; D'Ambrosio, V.; Mataloni, P.; Sciarrino, F.; Zandrini, T.; Crespi, A.; Ramponi, R.; Osellame, R. ;*Light Sci. Appl.* **2015**, *4*, e354.

21. Sugioka, K.; Cheng, Y. ;*Light Sci. Appl.* **2014**, *3*, e149.

22. Gattass, R. R.; Mazur, E. ;*Nat. Photonics* **2008**, *2*, 219.

23. Piqué, A.; Auyeung, R. C. Y.; Kim, H.; Charipar, N. A.; Mathews, S. A. ;*J. Phys. D. Appl. Phys.* **2016**, *49*, 223001.

24. Santos, S. N. C.; Almeida, G. F. B.; Almeida, J. M. P.; Hernandes, A. C.; Mendonça, C. R. ;*Opt. Laser Technol.* **2021**, *140*, 107030.

25. Kanehira, S.; Si, J.; Qiu, J.; Fujita, K.; Hirao, K. ;*Nano Lett.* **2005**, *5*, 1591.

26. Almeida, G. F. B.; Martins, R. J.; Otuka, A. J. G.; Siqueira, J. P.; Mendonca, C. R. ;*Opt. Express* **2015**, *23*, 27597.

27. Yang, H.; Xu, K.; Xu, C.; Fan, D.; Cao, Y.; Xue, W.; Pang, J. ;*Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 333.

28. Almeida, J. M. P.; Barbano, E. C.; Arnold, C. B.; Misoguti, L.; Mendonça, C. R. ;*Opt. Mater. Express* **2017**, *7*, 93.

29. Nolasco, L. K.; Almeida, G. F. B.; Voss, T.; Mendonça, C. R. ;*J. Alloys Compd.* **2021**, *877*, 160259.

30. Almeida, G.; Martins, R. J.; Siqueira, J.; Almeida, J. M.; Rodrigues, J.; Mendonça, C. ;*Opt. Mater. (Amst).* **2018**, *83*, 229.

31. Paula, K. T.; Gaál, G.; Almeida, G. F. B.; Andrade, M. B.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; Riul, A.; Rodrigues, V.; Mendonça, C. R. ;*Opt. Laser Technol.* **2018**, *101*, 74.

32. Paula, K. T.; Silva, K. L. C.; Mattos, A. V. A.; de Andrade, M. B.; Sanfelice, R. C.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R. ;*Opt. Mater. (Amst).* **2021**, *116*, 111083.

33. Avila, O. I.; Almeida, J. M. P.; Henrique, F. R.; Fonseca, R. D.; Almeida, G. F. B.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R. ;*J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 3579.

34. Roth, G.-L.; Hessler, S.; Kefer, S.; Girschikofsky, M.; Esen, C.; Hellmann, R. ;*Opt. Express* **2020**, *28*, 18077.

35. Yuan, W.-H.; Lv, J.-M.; Cheng, C.; Hao, X.-T.; Chen, F. ;*Opt. Mater. (Amst).* **2015**, *49*, 110.

36. Ma, Y.; Jiang, L.; Hu, J.; Liu, H.; Wang, S.; Zuo, P.; Ji, P.; Qu, L.; Cui, T. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 17155.

37. Sato, Y.; Tsukamoto, M.; Shinonaga, T.; Kawa, T. ;*Appl. Phys. A* **2016**, *122*, 184.

38. Götze, M.; Farhan, A. M.; Kürbitz, T.; Krimig, O.; Henning, S.; Heilmann, A.; Hillrichs, G. ;*J. Laser Micro/Nanoengineering* **2017**, *12*, 286.

39. Rebollar, E.; Cordero, D.; Martins, A.; Chiussi, S.; Reis, R. L.; Neves, N. M.; León, B. ;*Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 4091.

40. Lee, B. L.-P.; Jeon, H.; Wang, A.; Yan, Z.; Yu, J.; Grigoropoulos, C.; Li, S. ;*Acta Biomater.* **2012**, *8*, 2648.

41. Bulgakova, N. M. ;*J. Laser Micro/Nanoengineering* **2007**, *2*, 76.

42. Cerami, L.; Mazur, E.; Nolte, S.; Schaffer, C. B. In *Ultrafast Nonlinear Optics*; Thomson, R.; Leburn, C.; Reid, D., Eds.; Springer International Publishing: Heidelberg, 2013; pp. 287–321.

43. Quinto-Su, P. A.; Venugopalan, V. In *Methods in Cell Biology*; 2007; Vol. 82, pp. 111–151.

44. Kanavin, A. P.; Smetanin, I. V.; Isakov, V. A.; Afanasiev, Y. V.; Chichkov, B. N.; Wellegehausen, B.; Nolte, S.; Momma, C.; Tünnermann, A. ;*Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 14698.

45. Anisimov, S. I.; Kapeliov.Bl; Perelman, T. L. ;*Zhurnal Eksp. I Teor. Fiz.* **1974**, *66*, 776.

46. Elgul, R.; Matiolli, L.; Vieira Junior, N. D.; De, W. In *Laser Pulses - Theory, Technology, and Applications*; Peshko, I., Ed.; InTech, 2012.

47. Boyd, R. W. In *Nonlinear Optics*; Elsevier, 2008; pp. 1–67.

48. Ams, M.; Marshall, G. D.; Dekker, P.; Dubov, M.; Mezentsev, V. K.; Bennion, I.; Withford, M. J. ;*IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2008**, *14*, 1370.

49. Boyd, R. W. In *Nonlinear Optics*; Elsevier, 2008; pp. 135–206.

50. Machado, L. M.; Samad, R. E.; de Rossi, W.; Junior, N. D. V. ;*Opt. Express* **2012**, *20*, 4114.

51. Jee, Y.; Becker, M. F.; Walser, R. M. ;*J. Opt. Soc. Am. B* **1988**, *5*, 648.

52. Ashkenasi, D.; Lorenz, M.; Stoian, R.; Rosenfeld, A. ;*Appl. Surf. Sci.* **1999**, *150*, 101.

53. Martin, S.; Hertwig, A.; Lenzner, M.; Kruger, J.; Kautek, W. ;*Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2003**, *77*, 883.

54. Terasawa, E.; Shibuya, T.; Satoh, D.; Moriai, Y.; Ogawa, H.; Tanaka, M.; Kuroda, R.; Kobayashi, Y.; Sakaue, K.; Washio, M. ;*Appl. Phys. A* **2020**, *126*, 446.

55. Sugioka, K.; Cheng, Y. *Femtosecond Laser 3D Micromachining for Microfluidic and Optofluidic Applications*; SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology; 1st ed.; Springer London: London, 2014.

56. Niemczyk-Soczynska, B.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 2636.

57. Zhang, X.; Li, L.; Ouyang, J.; Zhang, L.; Xue, J.; Zhang, H.; Tao, W. ;*Nano Today* **2021**, *39*, 101196.

58. Yoo, H. S.; Kim, T. G.; Park, T. G. ;*Adv. Drug Deliv. Rev.* **2009**, *61*, 1033.

59. Venkatakrishnan, K.; Vipparty, D.; Tan, B. ;*Opt. Express* **2011**, *19*, 15770.

60. Adomavičiūtė, E.; TAMULEVIČIUS, T.; ŠIMATONIS, L.; FATARAITĖ-URBONIENĖ, E.; STANKEVIČIUS, E.; TAMULEVIČIUS, S. ;*Mater. Sci.* **2015**, *21*, 44.

61. Paula, K.; Mercante, L.; Schneider, R.; Correa, D.; Mendonca, C. ;*Photonics* **2019**, *6*, 3.

62. Lim, Y. C.; Johnson, J.; Fei, Z.; Wu, Y.; Farson, D. F.; Lannutti, J. J.; Choi, H. W.; Lee, L. J. ;*Biotechnol. Bioeng.* **2011**, *108*, 116.

63. Sapienza, R. ;*Nat. Rev. Phys.* **2019**, *1*, 690.

64. Wiersma, D. S. ;*Nat. Phys.* **2008**, *4*, 359.

65. Cao, H. ;*Waves in Random Media* **2003**, *13*, R1.

66. Polson, R. C.; Vardeny, Z. V. ;*Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1289.

67. Maiman, T. H. ;*Nature* **1960**, *187*, 493.

68. Young, M. *Optics and Lasers*; Springer Series in Optical Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1984; Vol. 5.

69. Tipler, P. A.; Mosca, G. Physics for scientists and engineers **2007**, 1328.

70. Serway, R. A.; Jewett, J. W. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*; 9th ed.; 2014.

71. Andreasen, J.; Asatryan, A. A.; Botten, L. C.; Byrne, M. A.; Cao, H.; Ge, L.; Labonté, L.; Sebbah, P.; Stone, A. D.; Türeci, H. E.; Vanneste, C. ;*Adv. Opt. Photonics* **2011**, *3*, 88.

72. Piazza, R.; Degiorgio, V. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*; Elsevier, 2005; pp. 234–242.

73. Wriedt, T. In *Springer Series in Optical Sciences*; 2012; Vol. 169, pp. 53–71.

74. Sciuti, L. F.; Gonçalves, T. S.; Tomazio, N. B.; de Camargo, A. S. S.; Mendonça, C. R.; De Boni, L. ;*J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 16747.

75. Alves, C. C.; Mendonça, C. R.; de Boni, L.; Caiut, J. M. A. ;*J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 16849.

76. Theerthagiri, J.; Karuppasamy, K.; Lee, S. J.; Shwetharani, R.; Kim, H.; Pasha, S. K. K.; Ashokkumar, M.; Choi, M. Y. ;*Light Sci. Appl.* **2022**, *11*, 250.

77. da Silva-Neto, M. L.; de Oliveira, M. C. A.; Dominguez, C. T.; Lins, R. E. M.; Rakov, N.; de Araújo, C. B.; Menezes, L. de S.; de Oliveira, H. P.; Gomes, A. S. L. ;*Sci. Rep.* **2019**, *9*, 11765.

78. Chen, W.-C.; Shiao, J.-H.; Tsai, T.-L.; Jiang, D.-H.; Chen, L.-C.; Chang, C.-H.; Lin, B.-H.; Lin, J.-H.; Kuo, C.-C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 2783.

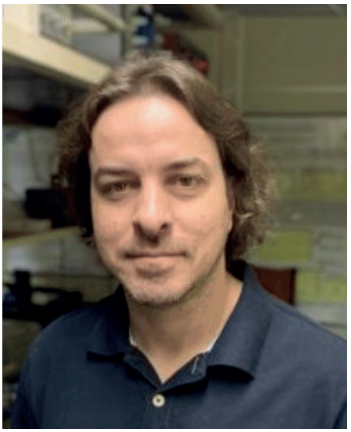
79. Resta, V.; Camposeo, A.; Montinaro, M.; Moffa, M.; Kazlauskas, K.; Jursenas, S.; Tomkeviciene, A.; Grazulevicius, J. V.; Pisignano, D. ;*Opt. Express* **2017**, *25*, 24604.

80. Albuquerque de Oliveira, M. C.; de Souza Menezes, L.; Pincheira, P. I. R.; Rojas-Ulloa, C.; Gomez, N. R.; de Oliveira, H. P.; Leônidas Gomes, A. S. ;*Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 728.

81. Sciuti, L. F.; Mercante, L. A.; Correa, D. S.; De Boni, L. ;*J. Lumin.* **2020**, *224*, 117281.

82. Leonetti, M.; Conti, C.; Lopez, C. ;*Nat. Photonics* **2011**, *5*, 615.

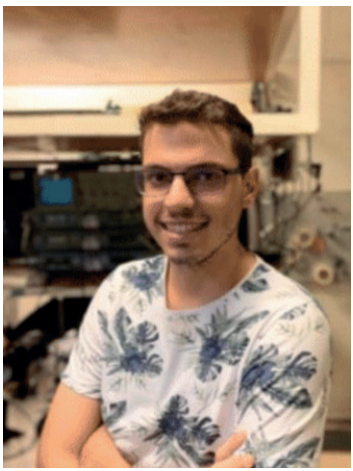
SOBRE OS AUTORES



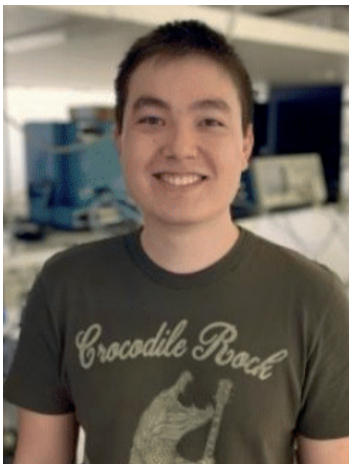
LEONARDO DE BONI: Formou-se em Bacharelado em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1998) e Licenciatura em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2001). Fez seu Mestrado (2000) e Doutorado (2004) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo. Em seu doutorado, suas atividades de pesquisa tinham como foco o estudo de absorções multifotônicas e de estados excitados em materiais. Realizou Pós-doutoramento (2005-2007) no Instituto de Física de São Carlos. Em 2007 até 2009, fez um Pós-Doutorado no na Universidade Central da Flórida - EUA. Atualmente, é Prof. Dr. no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. Seus interesses de pesquisa incluem o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas não-lineares resolvidas ou não no tempo para o estudo dos efeitos não lineares e suas dinâmicas em novos materiais fotônicos. Além disso, paralelamente, desenvolve estudos em laser aleatórios.
http://lattes.cnpq.br/2401618350456850

SABRINA N. C. SANTOS: Possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) - Campus Rio Claro (2012). Mestrado em Ciências (2015) no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) na Universidade de São Paulo onde realizou a caracterização estrutural e de superfície de materiais poliméricos naturais. Doutorado em Ciências (2019) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo no Grupo de Fotônica onde investigou as não linearidades ópticas de terceira-ordem e a produção de guias de ondas tridimensionais. Seus interesses de pesquisa incluem microfabricação com pulsos ultracurtos em materiais e óptica não linear.
http://lattes.cnpq.br/1841639813971267

KELLY T. PAULA: Possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus Rio Claro (2013). Mestrado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho (UNESP) (2016) onde desenvolveu pesquisas no Laboratório de Novos Materiais e atuou na área de caracterização óptica de materiais preparados pelo processo sol-gel dopados com azocorantes. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo (2020) onde desenvolveu pesquisa na área de óptica não linear utilizando a técnica de microfabricação com pulsos ultracurtos para estudar as condições de processamento em materiais.
http://lattes.cnpq.br/5512994938633339

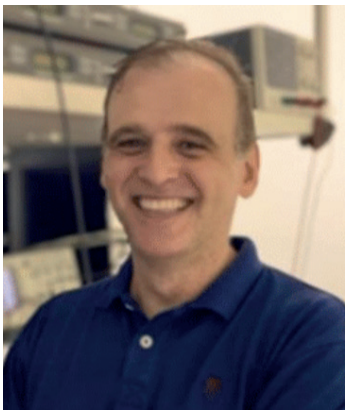


LUCAS F. SCIUTI: Possui bacharelado em Física com habilitação Teórico-Experimental pela Universidade de São Paulo no Instituto de Física de São Carlos (2016). Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo na Escola de Engenharia de São Carlos (2019) através do estudo de propriedades fotônicas de lasers aleatórios em diferentes materiais orgânicos. Atualmente é doutorando em Física na mesma instituição, onde estuda propriedades de espalhamento não linear em moléculas orgânicas através de técnicas experimentais e modelagem fenomenológica.
http://lattes.cnpq.br/6633590141687955



LUCAS K. NOLASCO: Formou-se em Física com habilitação em Óptica e Fotônica pela Universidade de São Paulo no Instituto de Física de São Carlos (2018), possui Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo na Escola de Engenharia de São Carlos (2021) onde estudou a microfabricação com pulsos ultracurtos no GaN e diamante CVD, e atualmente é doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais na mesma instituição, onde estuda o processamento de materiais poliméricos em escala micro/nanométrica com pulsos laser de femtossegundos.
http://lattes.cnpq.br/2708642784722823

ANDRÉ L. S. ROMERO: Possui graduação em Análise e Desenvolvimento de Sistemas pelo Centro Universitário Estácio, polo Ribeirão Preto (2018). Como Técnico responsável pelo Grupo de Fotônica desde 2001 desenvolve projetos nas áreas de Instrumentação Eletrônica e de programas para controle de processos e aquisição de dados. Atualmente faz mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo na Escola de Engenharia de São Carlos, onde desenvolve pesquisas com lasers aleatórios em materiais poliméricos na aplicação de sensores.
http://lattes.cnpq.br/0020417733819467



CLEBER R. MENDONÇA: Recebeu seu doutorado em Física em 2000 pela Universidade de São Paulo (USP). Em 2001 ele trabalhou como pós-doutorado no The College of Optics and Photonics (CREOL), EUA. Ingressou como docente no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP em 2001, onde atualmente é Professor Titular. Em 2003, juntamente com os professores Sergio C. Zílio e Máximo Siu Li fundou o Grupo de Fotônica do IFSC. De 2005 a 2007, ele trabalhou em microfabricação com pulsos ultracurtos e dinâmica ultrarrápida como pesquisador visitante na Universidade Harvard. Ele recebeu o prêmio ICO/ICTP Gallieno Denardo em 2010 e foi designado membro sênior da OSA em 2013. Seus interesses atuais de pesquisa são processos ópticos não lineares e microfabricação com pulsos laser de femtossegundos.
http://lattes.cnpq.br/9208665857677299

CAPÍTULO 19

PRODUÇÃO EM LARGA ESCALA DE FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO E OUTROS MÉTODOS ALTERNATIVOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131219

Aline Moreira de Alcântara
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG

Anderson de Oliveira Lobo
Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Piauí, Teresina - PI

Caio Vinicius Lima Natarelli
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP

José Manoel Marconcini
Laboratório Nacional para Agricultura (LNNA), Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos - SP

Juliano Elvis Oliveira
Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG

Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Laboratório Nacional para Agricultura (LNNA), Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos - SP

Rafael Melo Cardoso
Laboratório Nacional para Agricultura (LNNA), Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos - SP

Rafaella Takehara Paschoalin
Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

Thiago Domingues Stocco
Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo - SP

19.1 INTRODUÇÃO

O termo nanotecnologia está cada vez mais presente no dicionário da ciência e inovação. Nos últimos anos, diversas áreas do conhecimento têm explorado cada vez mais o uso de nanomateriais, *i.e.*, que possuem dimensões de 1 até 100nm (maiores detalhes no Capítulo 1), os quais podem ser considerados a próxima geração de materiais com propriedades especificas melhoradas.[1] As nanofibras estão entre esses materiais em escala nanométrica com várias propriedades interessantes.[2] Dentre as propriedades especificas, a alta área superficial ativa, elevada flexibilidade e capacidade de incorporação de partículas atribuem às nanofibras um

potencial elevado para diversas aplicações, incluindo: filtração,[3] (bio)sensores,[4,5] liberação controlada de drogas,[6,7] curativos para feridas,[8] engenharia de tecidos,[9] entre outras. Tal versatilidade e vasta gama de aplicações evidenciam a necessidade de escalabilidade da produção de micro/nanofibras. Dentre as diversas técnicas de produção de fibras, a eletrofiação (do inglês, *electrospinning*) é reconhecida como a mais difundida e eficiente, capaz de produzir fibras poliméricas, cerâmicas, compósitas, etc. (maiores detalhes no Capítulo 2). Além disso, essa técnica é capaz de gerar de forma contínua fibras ultrafinas para diferentes aplicações, conforme apresentado nos capítulos anteriores.

No universo empreendedor, *startups* que utilizam a técnica de eletrofiação como solução tecnológica são cada vez mais presentes no Brasil, com é o caso da empresa *3D Biotechnology Solution*,[10] a qual se propõe a entregar materiais customizados para curativos e engenharia de tecidos. No contexto mundial, já há diversas iniciativas de empresas e *startups* que exploram o uso da eletrofiação, sendo a maioria delas voltada para desenvolvimento de materiais para aplicações em engenharia de tecidos e curativos baseados em sistemas inteligentes para liberação de fármacos.

Em contrapartida ao sucesso na produção de fibras, a técnica de eletrofiação possui uma limitação relacionada à escalabilidade do processo.[11] A produtividade de um equipamento de eletrofiação com capilar único (*single-needle*) gira em torno de 0,001 a 1 g h^{-1},[12] e para um maior rendimento de produção, a simples estratégia de aumento de vazão pode trazer desvantagens em termos da morfologia/estrutura do material formado (maiores detalhes no Capítulo 2). Do ponto de vista industrial, este desafio representa uma oportunidade para que o método seja cada vez mais aplicado em larga escala. Para aumentar a capacidade de produção da técnica, diversas propostas vêm sendo empregadas. Em geral, uma das abordagens mais simples é aumentar o número de cones de Taylor formados durante o processo de eletrofiação.[13] Para isto, as estratégias adotadas envolvem a modificação do sistema de capilar único, seja pelo aumento do número de capilares ou até mesmo uma abordagem sem capilar, onde sistemas que utilizam força centrífuga se mostram viáveis para a obtenção de fibras.[11] Estes sistemas de eletrofiação adaptados podem ser divididos de acordo com o princípio de funcionamento: sistemas com capilares e sistemas livres de capilar.

19.2 ESTRATÉGIAS PARA PRODUÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS EM LARGA ESCALA

Para a produção de fibras eletrofiadas em larga escala, muitos desafios e obstáculos necessitam ser solucionados. Neste contexto, o desenvolvimento de sistemas capazes de produzir fibras com alto rendimento através da geração de um maior número de cones de Taylor simultaneamente, sem que isso altere as propriedades das mesmas, aparece como uma estratégia promissora, como será discutido a seguir.

19.2.1 Sistemas com capilares

O primeiro exemplo a ser citado é a obtenção de um maior número de cones de Taylor utilizando um sistema com capilar, conforme reportado por Vaseashta.[14] Neste trabalho, o autor reportou a formação de até três cones de Taylor mediante a modificação no coletor, de forma a gerar uma variação do campo elétrico ao longo do coletor, porém em termos práticos o sistema mostrou instabilidade no quesito de entupimento do capilar e não apresentou melhora na produtividade. Zhang e colaboradores[15] reportaram um sistema com capilar único capaz de formar múltiplos cones de Taylor (*multi-jet*). A agulha modificada, mostrada na Figura 19.1, se assemelha a uma esfera em uma ponta de caneta, a partir da qual há a formação de múltiplos jatos estáveis, o que evita problemas de entupimento e facilita a manutenção do equipamento, aumentando a produtividade em até 12 vezes. Visando versatilidade, uma regulagem no tamanho da esfera pode ser efetuada para aumentar a formação de jatos dependendo do sistema utilizado.[15]

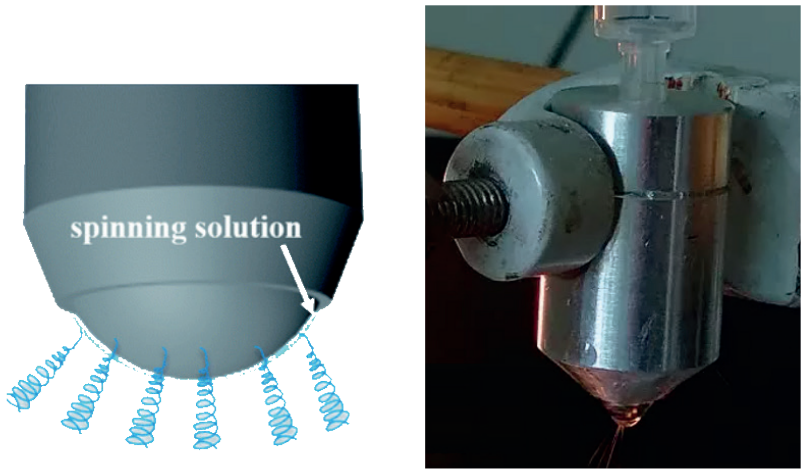


Figura 19.1. Representação do sistema com seringa única com conformação esférica (esquerda), e foto do equipamento capaz de gerar múltiplos jatos durante o processo de fiação (direita). Adaptada da referência [15] sob os termos da licença Creative Commons 3.0 Unported (CC BY-NC 3.0). Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry.

Sistemas de capilares múltiplos (*multi nozzle*) também vêm sendo empregados para aumentar a produtividade do sistema de eletrofiação. Neste tipo de sistema, múltiplos jatos de solução são ejetados das agulhas, que podem estar presentes em diferentes conformações e quantidades.[16–19] As abordagens descritas na literatura envolvem desde capilares duplos, triplos, quádruplos ou até mais bicos com arranjos que variam entre lineares, cúbicos, hexagonais ou circulares.[20] As principais vantagens desses sistemas são, além do aumento de produtividade, o uso de voltagens inferiores, possibilidade de obtenção

de sistemas do tipo *core-shell*, sistemas porosos ou de múltiplos materiais. Porém, algumas desvantagens são observadas como perturbações intra-jatos, baixas vazões necessárias para estabilidade do sistema e dificuldade no controle do entupimento dos bicos.[20] Tais desvantagens tem impacto direto na morfologia das fibras, onde perturbações intra-jatos afetam a capacidade de ligação fibra-fibra gerada e distribuição não homogênea no coletor, enquanto a baixa vazão irá refletir diretamente na produtividade das fibras. Já o entupimento dos canais de fiação também serão responsáveis por um material não consistente obtido no final do processo, requerendo sempre intervenções para limpeza e checagem de processo, o que pode comprometer mais ainda a produtividade devido à necessidade de pausas no processo de produção das fibras. O aumento no número de capilares também irá afetar drasticamente o tamanho do equipamento. Além disso, um fator importante a ser considerado é a interação entre os campos elétricos. No sistema linear utilizando 9 capilares proposto por Theron e colaboradores,[16] por exemplo, foi observada distorção nos ângulos de fiação, o que acarretou a inconsistência nas morfologias e reprodutibilidade de formação das fibras. Em um estudo com diferentes conformações, desde lineares, concêntricas e elípticas, Tomaszewski e colaboradores[17] observaram que jatos das extremidades iniciaram o processo de fiação sem que os jatos centrais fossem iniciados, devido à blindagem do campo elétrico nos capilares centrais, e concluíram que a conformação concêntrica representava a melhor estratégia dentre as geometrias estudadas.

Mesmo diante dos diversos desafios para se aumentar a produtividade da técnica de eletrofiação, algumas empresas já obtiveram sucesso no desenvolvimento de equipamentos que apresentam produtividade superior a 200 g h^{-1}.[21] Exemplos de empresas que vem empregando esta abordagem com sucesso são a Yflow® S.D.[22] e a Inovenso Inc.[23] A Yflow® S.D. é capaz de fornecer módulos de capilares múltiplos (10 a 20 capilares) para serem instalados em seus equipamentos de eletrofiação. O equipamento Nanospinner 416 da Inovenso Inc é capaz de comportar até 204 capilares e promete entregar fibras com diâmetro em torno de 50 – 400 nm, atingindo níveis de produtividade de até 5.000 g por dia. Tais equipamentos evidenciam que a escalabilidade da produção de fibras através da estratégia de multiplicar a quantidade de fiadeira (*spinneret*) com múltiplas capilares (*multi-nozzle*) é viável e recorrente, tanto no meio acadêmico como no universo empreendedor/industrial.

19.2.2 Sistemas sem capilar

Alternativamente, sistemas que funcionam na ausência de capilares (*needleless*) também são capazes de trazer soluções no quesito escalabilidade de produção de fibras eletrofiadas. Esta estratégia funciona similarmente à eletrofiação convencional, porém ela permite que o jato carregado seja formado diretamente no líquido sem o uso de uma agulha/capilar. Estes equipamentos podem apresentar sistema de fiadeiras (*spinneret*)

estacionário ou rotacional.[24]versatile, and cost-effective method in preparing ultrathin fibers from a wide variety of materials. Electrospun (e-spun O princípio de formação do jato se dá a partir do fluxo de cargas no polímero, seguida da formação espontânea de múltiplos-jatos quando a voltagem aplicada atinge valores acima do valor crítico.[25] Comparado com o sistema de capilares múltiplos, este sistema apresenta vantagens como design simples, robustez contra entupimentos, e alta produtividade.[24,26–28] Como desvantagem, os sistemas sem capilar requerem voltagem adicional para ultrapassar a tensão superficial do líquido. A evaporação do solvente também é um fenômeno não desejado, uma vez que altera a viscosidade da solução devido a mudanças na concentração da solução. Há também a adsorção indesejada de vapor de água ou até mesmo possibilidade de ignição em casos extremos, pois usualmente há uma superfície líquida livre relativamente grande.[29] Adicionalmente, a taxa de fluxo e a emanação uniforme dos jatos não são parâmetros de fácil controle, e por isso necessitam sistemas fechados e bem controlados (humidade relativa e temperatura) para evitar variabilidade nos parâmetros.

Algumas estratégias permitem o melhor controle de alguns desses parâmetros, como por exemplo a utilização de fios de cobre como eletrodos e superfícies condutoras que substituem o capilar na formação dos jatos poliméricos. Neste caso, os jatos se formam através de uma fina camada do polímero líquido que é continuamente depositada em um eletrodo de cobre, como no trabalho reportado por Prahasti e colaboradores.[30] A voltagem aplicada determinará a força do campo elétrico, a qual afeta o número de jatos formados ao longo do eletrodo metálico, e uma vez devidamente otimizado para o sistema requerido, este iniciará a formação dos jatos, como mostrado na Figura 19.2, os quais serão então depositados no coletor aterrado. Um exemplo típico de um sistema de fiação na ausência de capilares é o equipamento comercializado pela empresa Elmarco Inc.,[31] conhecido como *Nanospider*™. O equipamento promete entregar uma produtividade de 20.000.000 m^2 por ano de mantas de poliamida 6 (PA6) com fibras de aproximadamente 150 nm de diâmetro, e é desenvolvido para operar 24 horas/dia, 7 dias por semana.

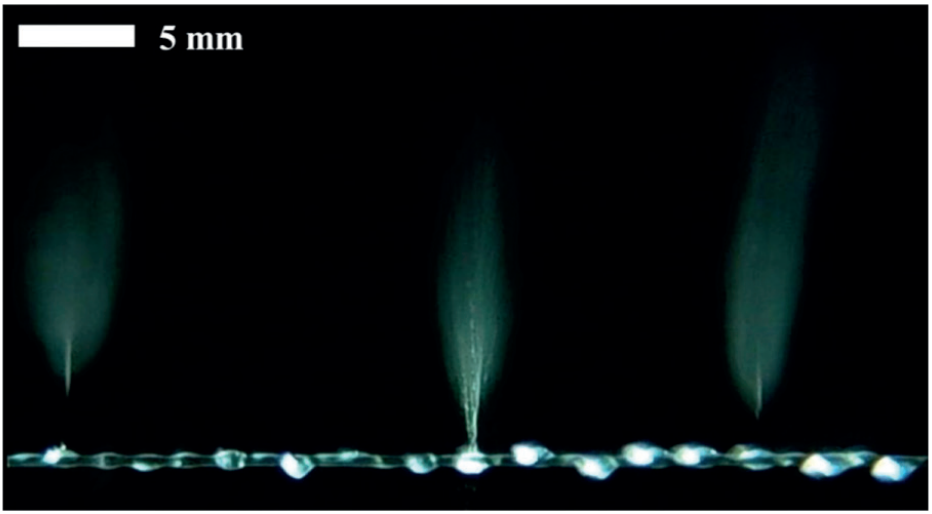


Figure 19.2. Gotas e jatos da solução polimérica na superfície da fiadeira de fio (*wire spinneret*) metálico. Os jatos são formados após a aplicação da diferença de potencial gerando um campo elétrico para sistema de fiação na ausência de seringas. Reimpressa da referência [30] sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2020 G. Prahasti, *et al.*

19.3 TÉCNICAS ALTERNATIVAS À ELETROFIAÇÃO

O estabelecimento do processo de eletrofiação e das demais técnicas de produção de nanofibras em escala industrial é o resultado tanto de esforços da comunidade acadêmica quanto de empresas interessadas em tecnologias disruptivas. Deve-se notar que os trabalhos da comunidade acadêmica são fundamentais na compreensão dos fenômenos associados aos processos de fiação de nanoestruturas e na descoberta de novas aplicações para esses materiais. Em contrapartida, diversas empresas têm focado seus esforços na construção de maquinários capazes de produzir nanofibras em larga escala.

A necessidade de produção de grandes quantidades de fibras sintéticas e naturais já era uma demanda da sociedade desde a era vitoriana. Nesta época os materiais fibrosos eram empregados na confecção de moveis e estofados. A popularização desses materiais e suas aplicações levou ao desenvolvimento de diversas patentes na indústria têxtil, sendo as primeiras relacionadas a equipamentos para tecelagem em larga escala de fios de seda. Em 1855, George Audemars conseguiu obter pela primeira vez fibras de nitrocelulose através da imersão de agulhas em uma solução polimérica. Sua rápida remoção da solução levou à formação de um fio longo a medida em que o solvente era evaporado.[32] Sua descoberta foi a base para os atuais processos industriais de fiação úmida. Em 1889, Hilaire de Chardonnet, um engenheiro francês, apresentou tecnologias baseadas no fluxo de soluções de rayon de viscose em um banho de coagulação.[32] Estes processos garantiam a produção de materiais mais homogêneos e com uma produtividade superior aos demais processos

existentes nesta época. Todos esses esforços culminaram para uma produção mundial de nãotecidos[1] que movimentou aproximadamente U$56 bilhões de dólares em 2018, sendo a Asia a região mais produtora com aproximadamente 46% do *Market Share* e a China, maior produtor asiático, exportando aproximadamente 1 milhão de toneladas. A Associação da Indústria de Tecidos Não Tecidos (INDA) e a Associação Europeia de Não Tecidos e Descartáveis (EDANA) estimam que a produção até 2023 cresça aproximadamente 4,8% por ano.[33] Estes aspectos históricos representam a combinação dos esforços científicos e tecnológicos para a geração de novos produtos de interesse da sociedade. Nesta mesma linha, várias abordagens foram propostas recentemente para aumentar a produtividade da eletrofiação, como apresentado anteriormente, ou mesmo encontrar novas alternativas para produção em larga escala de nanofibras.

Como mencionado, a eletrofiação é uma das técnicas mais bem estabelecidas e utilizadas para a produção de nanofibras. Suas vantagens incluem: versatilidade, visto que materiais orgânicos (tanto moléculas pequenas quanto macromoléculas), inorgânicos e compósitos/híbridos podem ser empregados; baixo custo; simplicidade de manuseio e disponibilidade comercial para aplicações industriais.[34,35] No entanto, a técnica apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de equipamento especializado, alta tensão elétrica, deposição somente em alvos condutores de eletricidade, obtenção de fibras com baixa resistência mecânica, e baixo rendimento. Esses desafios impulsionaram o advento de estratégias inovadoras para a produção de micro/nanofibras nos últimos anos.[36] Enquanto a eletrofiação emprega forças eletrostáticas para produção das nanofibras, as técnicas alternativas podem utilizar, por exemplo, forças centrífugas, mecânicas ou empregar um fluxo de gás, contribuindo para a superação das limitações mencionadas.[18,35] Métodos como fiação por sopro em solução, fiação centrífuga e *draw spinning* são alternativas à eletrofiação. Essas técnicas são derivadas de processos industriais para a produção de fibras com diâmetros maiores que 1 µm e, portanto, podem ser mais facilmente otimizadas para a produção de nanofibras em larga escala industrial.[37,38]

19.3.1 Fiação por sopro em solução

A fiação por sopro em solução (SBS, do inglês *Solution Blow Spinning*) é um processo que utiliza gás comprimido como força motriz para produção de fibras e foi patenteado em 2010 por Mattoso e colaboradores.[39] Com pouco mais de uma década desde o seu desenvolvimento, a técnica de SBS foi desenvolvida a partir da combinação dos conceitos da eletrofiação e da fiação por sopro de fundido (do inglês, *melt blowing*), sendo capaz de contornar as principais desvantagens dessas duas técnicas, sendo elas a baixa produtividade e a limitação na escolha do material polimérico.[40] A versatilidade e simplicidade do aparato experimental fazem com que a técnica seja uma alternativa

1 Conforme a norma NBR-13370, nãotecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso.

aos métodos convencionais de fiação e, como seu processo possui semelhanças com outras técnicas de escala industrial, como a fiação por fusão (do inglês, *melt spinning*), a fiação a seco (do inglês, *dry spinning*) e a fiação úmida (do inglês, *wet spinning*), o seu escalonamento se torna factível. A depender do campo de pesquisa, a técnica também tem sido referida como *solution blowing* ou *airbrushing*, já que ambas utilizam o uso do ar comprimido como força motriz.[38]

O aparato típico do SBS é constituído por uma fonte de gás comprimido, um regulador de pressão, uma bomba de injeção, uma matriz de fiação de bicos concêntricos e um coletor (Fig. 19.3). No processo, a solução polimérica é ejetada a uma taxa constante através do bico concêntrico interno, formando uma gota em sua ponta. Esta gota, por sua vez, é estirada pela corrente de gás pressurizado que passa em alta velocidade através do bico externo. Quando as forças aerodinâmicas, provenientes do gás pressurizado e que atuam sob a gota de solução polimérica, são capazes de fazer que a tensão superficial da gota seja superada, jatos da solução polimérica são lançados em direção ao coletor. Durante o trajeto, o solvente evapora levando à formação de fibras. Algumas vantagens da técnica de SBS são: produtividade aproximadamente 10 vezes maior (0,5 a 1 g h^{-1} em equipamento com uma agulha) do que a da eletrofiação, não necessidade de aplicação de um campo elétrico, pode ser implementada com materiais de baixo custo, portabilidade, e possibilidade de aplicação *in situ* e em diversas superfícies, incluindo biológicas.[38,41–43] Por exemplo, grupos que trabalham com métodos de produção industrial conseguiram uma produtividade de cerca de 400 g h^{-1} com um equipamento de fiação por sopro em solução com cerca de 400 a 600 agulhas.[18] Sendo assim, essa técnica representa uma alternativa viável para a produção de fibras compósitas/híbridas, multi-estruturadas, flexíveis, condutoras, cerâmicas ou metálicas, com propriedades que podem ser ajustadas de acordo com os parâmetros de fiação.[36]

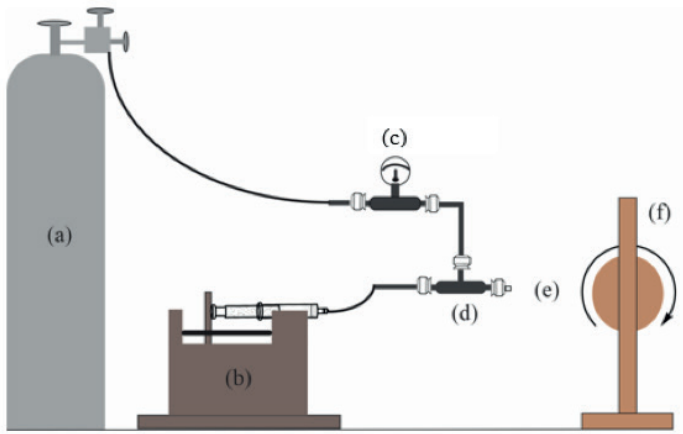


Figura 19.3. Equipamento utilizado na fiação por sopro em solução: (a) fonte de gás comprimido; (b) bomba de injeção da solução polimérica; (c) regulador de pressão; (d) matriz de fiação de bicos concêntricos; (e) distância de trabalho; (f) coletor rotativo.

Assim como na eletrofiação, parâmetros da solução polimérica e do processo influenciam diretamente na morfologia e diâmetro das fibras produzidas.[38,40,44] Não menos importante, a escolha do solvente também deve ser bem planejada, visto que solventes com baixa volatilidade, como a água, dificultam o processo, fazendo com as fibras produzidas não cheguem ao coletor totalmente secas, resultando na destruição da morfologia fibrilar pelas moléculas poliméricas que se colidem.[45] Uma alternativa para viabilizar a formação de fibras a partir de soluções aquosas é a utilização de sistemas de aquecimento visando aumentar a temperatura da solução polimérica e do ambiente, através da modificação do sistema original. Outra opção é o uso de distâncias de trabalho muito altas (> 50 cm), entretanto, essa opção não é recomendada, tendo em vista que pode haver perda excessiva das fibras fiadas.[46]

Uma ampla variedade de polímeros, sejam eles naturais ou sintéticos, podem ser utilizados para produção de micro/nanofibras por SBS, cuja escolha é uma etapa importante para obtenção de fibras com propriedades desejadas. A Tabela 19.1 resume os principais polímeros utilizados na fabricação de fibras pelo processo de SBS. Além disso, é possível incorporar outros nanomateriais e funcionalidades durante ou após o processo de fiação, potencializando o uso de novas arquiteturas compósitas/híbridas na fabricação de materiais e dispositivos com propriedades finais otimizadas. A versatilidade das fibras produzidas por SBS faz que os campos de aplicação sejam bem diversos, incluindo nas áreas dos materiais têxteis e inteligentes (para promover controle de umidade, termorregulação, e também atuar como sensores), biomedicina (como sistemas de liberação controlada, como agente antimicrobiano, como *scaffolds* para a engenharia de tecidos) e no meio ambiente (fibras para filtração do ar, adsorventes de poluentes, fotocatalisadores).[38,40,44,47,48]

Tabela 19.1. Exemplos de polímeros e aplicações de fibras produzidas pelas técnicas de fiação por sopro em solução e *rotary jet spinning*.

Polímero	Fiação por Sopro em Solução	*Rotary jet spinning*	Finalidade dos estudos
Poliamida 6 (PA6)	[47,49,50]	Solução polimérica[51,52]	Estudo da técnica e aplicações ambientais
Poli(óxido de etileno) (PEO)	[53,54]	Solução polimérica[55]	Aplicações biomédicas e estudo da técnica
Gelatina	[56]	Solução polimérica[57]	Aplicações biomédicas e estudo da técnica
Quitosana	[58]	Solução polimérica[59]	Aplicações biomédicas
Poli (ácido lático) (PLA)	[53,60]	Solução polimérica[57]	Aplicações biomédicas e estudo da técnica
Poli (L-ácido lático) (PLLA)	[61]	Solução polimérica[62]	Aplicações biomédicas
Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)	[63,64]	Solução polimérica[65]	Estudo da técnica e aplicações biomédicas e elétricas
Politetrafluoretileno (PTFE)	[66]	Solução polimérica[67]	Aplicação como anti-incrustante e estudo da técnica
Poli(vinil butiral) (PVB)	[44]	Solução polimérica[68]	Estudo da técnica
Poli(etileno glicol) (PEG)	[60]	Solução polimérica[59]	Estudo da técnica e aplicações biomédicas
Poliuretano (PU)	[61]	Solução polimérica[59]	Estudo da técnica e aplicações biomédicas
Poli(álcool vinílico) (PVA)	[69]	Solução polimérica[70]	Bateria e estudo da técnica
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	[44,48]	Solução polimérica[71]	Bateria, aplicações ambientais e estudo da técnica
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	-	Polímero fundido[72]	Estudo da técnica
Polipropileno (PP)	-	Polímero fundido[73]	Estudo da técnica
Poli (tereftalato de butileno) (PBT)	-	Polímero fundido[74]	Estudo da técnica
Policaprolactona (PCL)	[44,54]	Solução polimérica[75,76] e polímero fundido[75,76]	Aplicações biomédicas e estudo da técnica
Polivinilpirrolidona (PVP)	[44,77]	Solução polimérica[72,78] e polímero fundido[72]	Preparação de óxido de índio-estanho e estudo da técnica

Nos últimos anos, diversas modificações têm sido propostas no sistema original de SBS visando solucionar alguns problemas e desvantagens da técnica, como a utilização de solventes com baixa volatilidade, ou para tornar a técnica cada vez mais industrializável. Alguns exemplos de modificações são: utilização de sistemas de bicos múltiplos (aumentar a produtividade e melhorar a distribuição de fibras), sistemas de aquecimento (aumentar

temperatura e facilitar a evaporação do solvente), bicos triaxiais (fibras de duas camadas), miniaturização do sistema (portabilidade), entre outras.[40,44]

Estratégias também têm sido propostas com a finalidade de proporcionar a obtenção de fibras com menor dispersão de tamanho. Uma dessas aprimorações é o *electro-blown spinning, que consiste na* introdução de um campo eletrostático ao sistema de fiação, fazendo que o jato polimérico que está sendo estirado pelo ar comprimido também seja carregado eletricamente e, assim, atraído pelo coletor. Essa nova técnica possibilita que fibras mais uniformes e bem distribuídas sejam obtidas, de forma que a alta produtividade seja mantida.[44]

Atualmente, o escalonamento da técnica de SBS está em fase inicial, com algumas pequenas empresas desenvolvendo equipamentos prontos para uso em escala laboratorial e industrial. Entretanto, com o aumento substancial ano a ano do número de pesquisas e publicações utilizando a Fiação por Sopro em Solução, a perspectiva para o futuro é a rápida difusão da técnica para a comercialização de produtos à base de fibras poliméricas, o que levaria a maior industrialização da técnica para produção em larga escala.

19.3.2 Rotary Jet Spinning

Embora tenha recebido relativamente pouca atenção em pesquisas científicas, quando comparada a outras técnicas, a tecnologia de *rotary jet spinning,* também conhecida como fiação centrífuga (do inglês, *centrifugal spinning*) ou rotofiação, apresenta potencial para a fabricação de fibras ultrafinas poliméricas em larga escala e com baixo custo associado. Desde que começou a ser mais explorada, a partir da última década, um número crescente de patentes relacionadas ao método tem sido depositado, indicando um interesse contínuo na tecnologia.[37,79]

O conceito fundamental do *rotary jet spinning* é relativamente simples, e não difere muito do método utilizado pelas máquinas de fazer algodão doce, já conhecido há décadas. Ainda assim, o desenvolvimento de dispositivos que sejam capazes de controlar com mais precisão a morfologia das fibras poliméricas produzidas deve ser levado em consideração.[37,79] Basicamente, um sistema básico de rotofiação consiste em um reservatório contendo o polímero (fundido ou em solução) que é conectado ao eixo de um motor com velocidade de rotação controlável (normalmente operando em velocidades entre 3.000 e 20.000 rpm), conforme esquematizado na Figura 19.4.

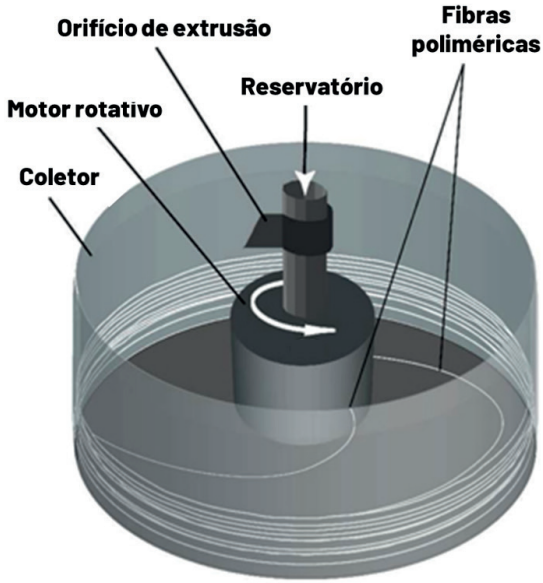


Figura 19.4. Componentes principais de um sistema básico de *rotary jet spinning.* Adaptada com permissão da referência [57]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Em resumo, quando o reservatório gira em torno de seu eixo de simetria a uma velocidade angular maior do que um limite determinado pelo equilíbrio entre as forças capilares e centrífugas, um jato viscoso é lançado a partir de um pequeno orifício. Este jato é impulsionado de dentro para fora ao longo de uma trajetória conforme o solvente evapora, devido à sua grande área de superfície. Portanto, enquanto a fibra polimérica se move, ela é alongada por forças centrífugas. O jato de polímero viaja até chegar às paredes do coletor cilíndrico estático. Por fim, quando o jato polimérico chega no coletor, o solvente residual evapora, as fibras solidificam e o material está pronto para ser coletado.[57,80,81] A Figura 19.5 ilustra esquematicamente o processo da formação das fibras polimérica pela técnica de *rotary jet spinning*. É importante destacar que a taxa de evaporação do solvente depende de sua volatilidade e, assim como no processo de eletrofiação, é um parâmetro que influencia as propriedades das fibras obtidas (maiores detalhes no Capítulo 2). Por exemplo, se o solvente for extremamente volátil, os jatos se tornam mais espessos, aumentando a velocidade de solidificação e dificultando a extensão do jato e, portanto, levando à formação de fibras de diâmetros maiores.[57]

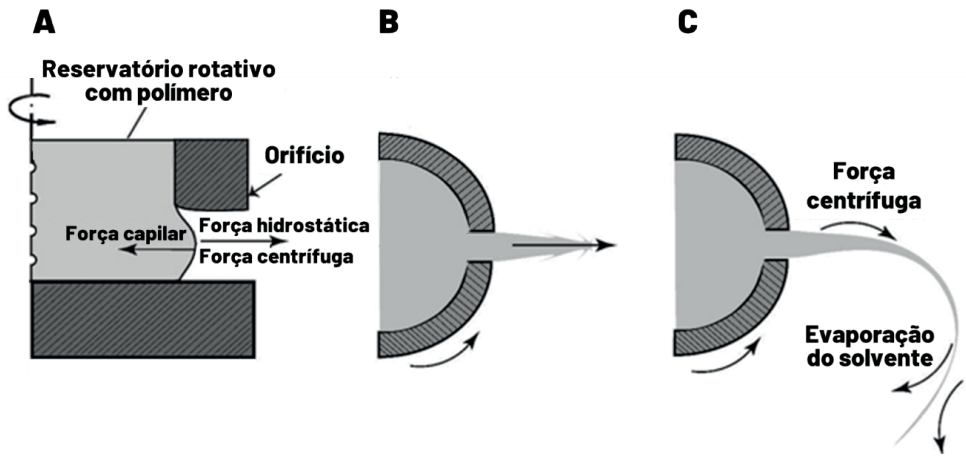


Figura 19.5. Desenho esquemático do mecanismo de formação das fibras poliméricas a partir do sistema de *rotary jet spinning:* (a) indução a jato, (b) alongamento a jato e (c) evaporação de solvente. Adaptada com permissão da referência [57]. Copyright 2010 American Chemical Society.

A técnica *rotary jet spinning* tem se mostrado muito promissora, principalmente em relação à eficiência energética. Além disso, a técnica não exige altas tensões elétricas ou jatos de ar de alta pressão, o que diminui bastante o custo geral da produção de fibras.[37] Ainda, o método tem a vantagem de poder trabalhar em taxas de produção até 100 vezes maiores que outras técnicas conhecidas de produção de micro/nanofibras poliméricas, intensificando a eficiência do processo e, por isso possuindo alta capacidade de aplicação industrial com baixo consumo de energia.[59,81] O número padrão de orifícios por onde o polímero é extrudado em uma máquina de rotofiação é de pelo menos 2, no entanto, algumas máquinas, dependendo do projeto, possuem número muito superiores, levando à um aumento significativo na velocidade de produção. Os orifícios podem ser posicionados em paralelo para criar um sistema que cobre uma área maior e possibilita a criação de mantas em larga-escala.[37]

Outro benefício importante da técnica de *rotary jet spinning* é a possibilidade de se trabalhar não apenas com solventes polares, mas sim com uma ampla gama de solventes e concentrações de soluções poliméricas. Adicionalmente, na rotofiação de polímeros fundidos não há necessidade da utilização de solventes, resultando em um produto ecologicamente amigável.[80,81]

A gama de polímeros que podem ser utilizados pela técnica de *rotary jet spinning* é muito ampla e ainda está começando a ser investigada mais profundamente. Assim como para as outras técnicas de produção de fibras, a escolha do material normalmente é determinada pelas características específicas desejadas para a fibra final e dependente dos objetivos da pesquisa ou das aplicações. A Tabela 19.1 resume os principais polímeros utilizados na fabricação de fibras pelo processo de *rotary jet spinning*. Como pode ser visto, a rotofiação por fusão parece ser mais limitada nas escolhas de materiais, com

apenas alguns poucos materiais investigados, possivelmente devido à maior dificuldade de processamento de fibras por essa técnica.[37]

Com relação ao diâmetro das fibras poliméricas produzidas pelo método de *rotary jet spinning*, a grande variabilidade encontrada nos estudos é geralmente decorrente das diferentes configurações de processamento (*e.g.*, tamanho do orifício de extrusão, velocidade de rotação e temperatura) e características do material (*e.g.*, massa molar do polímero e viscosidade da solução). Vale mencionar que normalmente a rotofiação é relatada como uma técnica que apresenta menor uniformidade no diâmetro das fibras produzidas quando comparada com outras técnicas, como por exemplo, a eletrofiação. Uma das explicações está relacionada ao fato que se leva um tempo para o processo ser estabilizado, levando à produção de fibras com diâmetros maiores no início do processo.[37]

A comercialização da tecnologia de *rotary jet spinning* está caminhando a passos largos, com a introdução de máquinas de maior escala industrial, capazes de girar esteiras de fibra contínua de um metro de largura ou mais.[37] Impulsionados por necessidades de fibras ultrafinas poliméricas para aplicações biomédicas, dispositivos eletrônicos baseados em fibras como supercapacitores e sensores, baterias e filtros, a técnica de rotofiação tem mostrado uma tendência de aumento no interesse exponencial desde seu início e promete ainda oferecer muitos frutos para o setor tecnológico.[37,82]

19.3.3 Draw spinning

Como na fiação centrífuga, a técnica *draw spinning* emprega forças mecânicas para a formação de fibras. O equipamento básico consiste em uma agulha para injeção da solução polimérica e uma superfície coletora.[18] Diferente da eletrofiação, essa técnica gera uma única nanofibra. No processo, gotas da solução polimérica são depositadas em uma superfície plana (Fig. 19.6a). A agulha é mergulhada nessa gota e movida em uma baixa velocidade, de aproximadamente 10^{-4} m s^{-1} (Fig. 19.6b), formando uma linha e, por meio da evaporação do solvente, uma única fibra longa se forma (Fig. 19.6c).[34,83] Apenas materiais viscoelásticos podem ser utilizados nesse método, gerando fibras bem alinhadas, com diâmetros acima de 100 nm e taxa de deposição de 1000 m min^{-1}.[84]

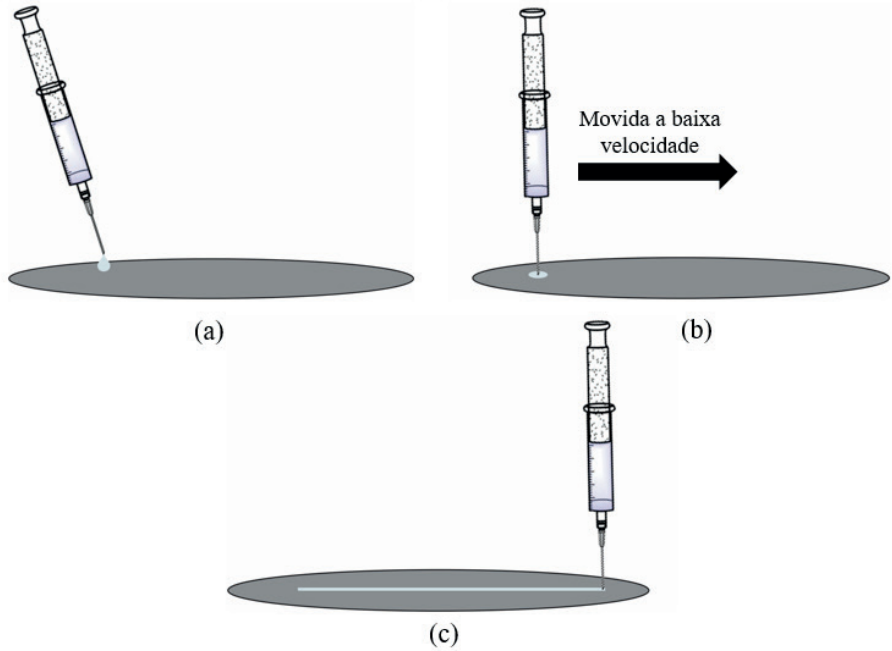


Figura 19.6. Representação do processo de produção de fibras por *draw spinnin*g. (a) Gotas da solução polimérica são injetadas em uma superfície plana. (b) A agulha é mergulhada na gota e movida a baixa velocidade ao longo de toda a superfície. (c) Durante o trajeto, o solvente evapora e uma única fibra longa se forma.

19.3.4 Bubble Spinning

Similar à fiação por sopro em solução, a técnica *bubble spinning* também utiliza um gás comprimido como força motriz. Nessa técnica, os bicos estão imersos em um recipiente contendo a solução polimérica e um fluxo de gás é injetado diretamente nela, formando bolhas. É na superfície das bolhas que se inicia a formação das fibras e múltiplos jatos poliméricos são ejetados em direção ao coletor (Fig. 19.7). A formação de múltiplos jatos possibilita que a taxa de deposição seja maior (9 g h^{-1} m^{-2}) do que a da de um sistema de eletrofiação com apenas um capilar (0,0014 g h^{-1} m^{-2}).[34,83]

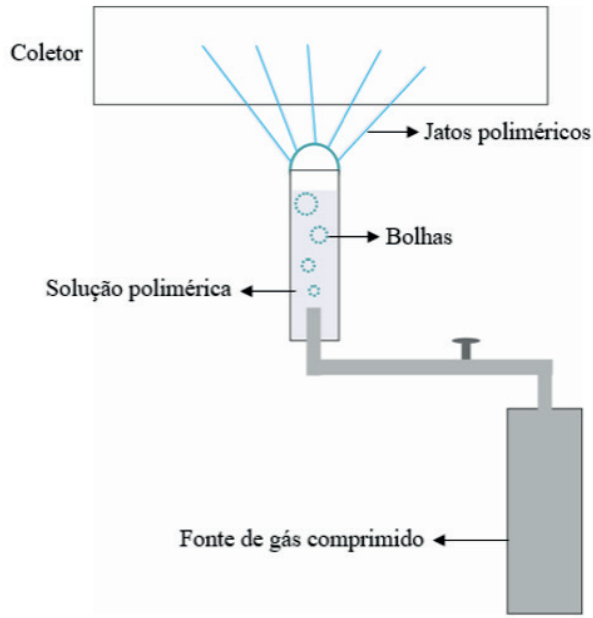


Figura 19.7. A técnica *Bubble Spinning* consiste na injeção de um fluxo de ar comprimido no interior de um recipiente contendo a solução polimérica. O fluxo de gás leva à formação de bolhas na solução. Quando as bolhas atingem a superfície, jatos poliméricos se formam e são expelidos em direção ao coletor, possibilitando a produção das fibras.

Estes são apenas alguns exemplos de métodos de produção de micro/nanofibras. Ainda existe um longo caminho a ser trilhado para que o uso dessas técnicas saia do laboratório para a produção em larga escala e, posteriormente, para aplicação prática. Para superar os desafios enfrentados no processo (equipamento, custo, produtividade, controle das propriedades das fibras, entre outros) é preciso investir no desenvolvimento de novas técnicas e no aperfeiçoamento das que já existem. Só assim novas oportunidades de inovação atingirão o mercado.[85]

19.4 EXEMPLOS DE PRODUTOS COMERCIAIS BASEADOS EM FIBRAS

Nas últimas décadas, a produção de micro/nanofibras tem sido intensamente explorada pela indústria em diversos campos. Produtos contendo fibras estão sendo comercializados para aplicação em várias áreas, em particular na medicina regenerativa, cultura celular, filtração e componentes para materiais de engenharia.

Na Tabela 19.2 são apresentados os principais exemplos de produtos comerciais baseados em fibras. Analisando os dados da tabela, fica evidente que as fibras possuem potencial para servir de base para criação de diferentes materiais, bem como para suprir demandas do mercado por novos produtos mais eficientes, leves e práticos.

Tabela 19.2. Exemplos de produtos comerciais baseados em fibras.

Empresas	Nome comercial	Aplicação
Abalioglu Teknoloji	Hifyber	Filtro de ar
AstraPool©, Fluidra	NanoFiber	Filtro de ar para piscinas
Biotronik	Papyrus	Stent
Coway	Nanotrap	Filtro de água
DiPole Materials	BioPaper™ Technology	Produtos para cultura celular
Donaldson	Ultra-web® electrospun nanofiber, Fineweb™	Filtração de ar
Electrospinning Company	12, 96-well plate with random nanofibers	Produtos para cultura celular
eSpin Technologies	Exceed™	Filtro de ar para casa
HRV	Seta™	Filtro de ar
IQ Commercial	Return Focus Pod	Material para divisória de escritório
Kilwell e RevolutionFibres Ltd.	Kilwell NZ Xantu	Componente de vara de pescar
Koken	Ferena	Filtro
Liquidity Corporation	Naked filter	Filtro de água doméstico
Mann-hummel	Micrograde NF filter	Filtro de ar
Medprin	ReDuraTM dural patch	Produtos biomédico
M-TEchX	Magic fibers (solution blow spinning)	Fibras absorventes de óleo e filtro de ar
Nanofiber Solutions	NanoECM, NanoAligned, NanoHep cell culture plates, Nanofiber Plates, Dishes, Chamber Slides and Plate inserts with random and aligned nanofibers	Produtos para cultura celular
Nask	Smart Mask	Máscara facial
Nicast	AVflo™	Produtos biomédico
Ortho ReBirth	Rebossis	Produto biomédico
Pardam e Pardem	NnF MBRANE®	Filtro de ar e água
Pardam Nanotechnology	NnF CERAM®	Filtro de ar
Papyrus, Coronary Balloon-Expandable Stent Systems	BIOTRONIK	Stent
Polyelements	6-well plate and 12-well plate with random and aligned nanofibers	Produtos para cultura celular
PolyRemedy	HealSmart™	Curativo
RevolutionFibres	actiVLayr, XantuLayr, Phonix, Nanodream, Nanofibre Pillow Lining	Máscara facial, Material para reforço, Barreira de som
Sigma-Aldrich	Cell culture dish, chamber slides and multiwall plate inserts with random and aligned nanofibers	Produtos para cultura celular
ske Advanced Therapies	Silk Fibroin tubular scaffold, flat sheet scaffold, disc	Produtos para cultura celular

SNS Nanofiber Technology LLC	Nanosan®	Filtros, produtos médicos, militares e cosméticos
SPUR Nanotechnologies	NnF MBRANE®, SpurTex FM,	Filtro de líquidos
Sorbent	Petryanov's filtering cloth	Filtro de ar
United Air Specialists a Clarcor company	ProTura® Nanofiber	Filtro de ar
Zeus	Bioweb™, Filtriq™	Filtro de ar
3D Biotek	Cell culture inserts	Produtos para cultura celular

Como pode ser visto na Tabela 19.2, filtração e separação de ar e líquido são as aplicações mais estabelecidas para as micro/nanofibras (maiores detalhes nos Capítulos 9 e 10). O pequeno diâmetro das fibras (especialmente no caso de nanofibras) e o tamanho dos poros resultam em uma alta eficiência de filtração, permitindo a remoção de partículas menores do que os materiais empregados em filtração convencionais. A funcionalização das nanofibras permite ainda a remoção seletiva de compostos alvo.

Em produtos de engenharia, as membranas e revestimentos feitos de nanofibras podem proporcionar um desempenho excepcional de barreira contra a água, enquanto a porosidade permite altos níveis de troca de gases. A capacidade de incorporar compostos antimicrobianos ou outra funcionalização também tem atraído o interesse para aplicações em roupas de proteção e no setor militar/de defesa.

Na área da biomedicina, as nanofibras demonstram ter grande potencial como *scaffolds* para a engenharia de tecidos e em recobrimento de implantes, onde a estrutura fibrosa (aleatória ou alinhada) é capaz de mimetizar tecidos nativos e influenciar o comportamento natural das células (maiores detalhes no Capítulo 7). A alta área superficial e a porosidade também as tornam excelentes candidatas para aplicações de tratamento de feridas, proporcionando sustentação eficaz para as células, desempenho hemostático, barreira à infecção, enquanto permitem a passagem de fluidos e gases para manter as condições ideais para a cicatrização das feridas (maiores detalhes no Capítulo 8).

19.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

As nanofibras têm atraído um tremendo interesse tecnológico e o escalonamento de seus processos produtivos está avançando rapidamente para garantir a inserção de novos produtos no mercado. Esses produtos apresentam como vantagens características inovadoras como alta porosidade e interconectividade de poros, flexibilidade, elevada área superficial e a capacidade de incorporar diversas substâncias como fármacos e semicondutores em sua estrutura. Em relação à produtividade, a eletrofiação ainda exibe algumas restrições quanto ao limite máximo de produção. Para garantir a transição do método de eletrofiação para a produção em escala industrial, aspectos como configuração do capilar, propriedades reológicas da solução, solvente, intensidade e distribuição do

campo elétrico, vazão e geometria do coletor precisam ser avaliados de forma a garantir o processamento em grande volume, garantindo a precisão e reprodutibilidade em todas as etapas de fabricação, além da segurança operacional. Dessa forma, outras abordagens para resolver esses problemas estão sendo propostas com foco no aumento da produtividade e facilidade de escalonamento. Como exemplo, pode-se citar o uso de arranjos com múltiplos capilares na eletrofiação ou o emprego de forças aerodinâmicas em substituição ao campo eletromagnético no caso da técnica de fiação por sopro em solução. No entanto, ainda existem desafios quanto a redução ou recuperação dos solventes empregados durante a produção das fibras e ao controle de qualidade da morfologia e propriedades dos materiais gerados em escala industrial. Ainda existe muito espaço para o desenvolvimento de novos processos produtivos de nanofibras que sejam inovadores, de alto rendimento, fácil operação, baixo custo e com menor geração de poluentes. Os esforços tanto da comunidade acadêmica quanto do setor industrial apontam para o advento de tecnologias avançadas para este campo, no que diz respeito à implementação prática em aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

1. Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S. In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 27–48.

2. Martins, A.; Reis, R. L.; Neves, N. M. ;*Int. Mater. Rev.* **2008**, *53*, 257.

3. Tijing, L. D.; Choi, J. S.; Lee, S.; Kim, S. H.; Shon, H. K. ;*J. Memb. Sci.* **2014**, *453*, 435.

4. Horne, J.; McLoughlin, L.; Bridgers, B.; Wujcik, E. K. ;*Sensors and Actuators Reports* **2020**, *2*, 100005.

5. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*TrAC - Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 91.

6. Cleeton, C.; Keirouz, A.; Chen, X.; Radacsi, N. ;*ACS Biomater. Sci. Eng.* **2019**, *5*, 4183.

7. Chen, S.; Li, R.; Li, X.; Xie, J. ;*Adv. Drug Deliv. Rev.* **2018**, *132*, 188.

8. Chantre, C. O.; Gonzalez, G. M.; Ahn, S.; Cera, L.; Campbell, P. H.; Hoerstrup, S. P.; Parker, K. K. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 45498.

9. Huang, R.; Chen, X.; Dong, Y.; Zhang, X.; Wei, Y.; Yang, Z.; Li, W.; Guo, Y.; Liu, J.; Yang, Z.; Wang, H.; Jin, L. ;*ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 2125.

10. 3D Biotechnology Solution http://www.3dbiotechnologiessolutions.com/en/home-english/.

11. Valipouri, A. ;*J. Text. Polym.* **2017**, *5*, 8.

12. Thoppey, N. M.; Bochinski, J. R.; Clarke, L. I.; Gorga, R. E. ;*Nanotechnology* **2011**, *22*, 345301.

13. Vass, P.; Szabó, E.; Domokos, A.; Hirsch, E.; Galata, D.; Farkas, B.; Démuth, B.; Andersen, S. K.; Vigh, T.; Verreck, G.; Marosi, G.; Nagy, Z. K. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2020**, *12*, 1.

14. Vaseashta, A. ;*Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 093115.

15. Zhang, Y.; Cheng, Z.; Han, Z.; Zhao, S.; Zhao, X.; Kang, L. ;*RSC Adv.* **2018**, *8*, 6069.

16. Theron, S. A.; Yarin, A. L.; Zussman, E.; Kroll, E. ;*Polymer (Guildf).* **2005**, *46*, 2889.

17. Tomaszewski, W.; Szadkowski, M. ;*Fibres Text. East. Eur.* **2005**, *13*, 22.

18. Huang, Y.; Song, J.; Yang, C.; Long, Y.; Wu, H. ;*Mater. Today* **2019**, *28*, 98.

19. Yang, Y.; Jia, Z.; Li, Q.; Hou, L.; Liu, J.; Wang, L.; Guan, Z.; Zahn, M. ;*IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2010**, *17*, 1592.

20. SalehHudin, H. S.; Mohamad, E. N.; Mahadi, W. N. L.; Muhammad Afifi, A. ;*Mater. Manuf. Process.* **2018**, *33*, 479.

21. dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 45673.

22. Yflow® S.D. http://www.yflow.com (accessed Dec 1, 2022).

23. Inovenso Inc. https://www.inovenso.com (accessed Dec 1, 2022).

24. Yu, M.; Dong, R. H.; Yan, X.; Yu, G. F.; You, M. H.; Ning, X.; Long, Y. Z. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1.

25. Nayak, R.; Padhye, R.; Kyratzis, I. L.; Truong, Y. B.; Arnold, L. ;*Text. Res. J.* **2012**, *82*, 129.

26. Hwang, M.; Karenson, M. O.; Elabd, Y. A. ;*ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 2731.

27. Wei, L.; Sun, R.; Liu, C.; Xiong, J.; Qin, X. ;*Mater. Des.* **2019**, *179*, 107885.

28. Wei, L.; Wu, S.; Shi, W.; Aldrich, A. L.; Kielian, T.; Carlson, M. A.; Sun, R.; Qin, X.; Duan, B. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 28740.

29. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298.

30. Prahasti, G.; Zulfi, A.; Munir, M. M. ;*Nano Express* **2020**, *1*, 010046.

31. Elmarco Inc. https://www.elmarco.com (accessed Dec 1, 2022).

32. Ghosal, K.; Agatemor, C.; Tucker, N.; Kny, E.; Thomas, S. In *Electrospinning: From Basic Research to Commercialization*; Kny, E.; Ghosal, K.; Thomas, S., Eds.; The Royal Society of Chemistry, 2018; pp. 1–23.

33. Worldwide Outlook for the Nonwovens Industry (2018–2023) https://www.metissue.com/articles/worldwide-outlook-for-the-nonwovens-industry--2018-2023- (accessed Dec 1, 2022).

34. Barhoum, A.; Pal, K.; Rahier, H.; Uludag, H.; Kim, I. S.; Bechelany, M. ;*Appl. Mater. Today* **2019**, *17*, 1.

35. Song, J.; Kim, M.; Lee, H. ;*Polymers (Basel).* **2020**, *12*, 1386.

36. Kenry; Lim, C. T. ;*Prog. Polym. Sci.* **2017**, *70*, 1.

37. Rogalski, J. J.; Bastiaansen, C. W. M.; Peijs, T. ;*Nanocomposites* **2017**, *3*, 97.

38. Daristotle, J. L.; Behrens, A. M.; Sandler, A. D.; Kofinas, P. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 34951.

39. Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. Solution blow spinning **2010**.

40. Dadol, G. C.; Kilic, A.; Tijing, L. D.; Lim, K. J. A.; Cabatingan, L. K.; Tan, N. P. B.; Stojanovska, E.; Polat, Y. ;*Mater. Today Commun.* **2020**, *25*, 101656.

41. Larsen, G.; Spretz, R.; Velarde-Ortiz, R. ;*Adv. Mater.* **2004**, *16*, 166.

42. Saleem, H.; Trabzon, L.; Kilic, A.; Zaidi, S. J. ;*Desalination* **2020**, *478*, 114178.

43. Silva, T. H.; de Oliveira, J. E.; de Medeiros, E. S. ;*Polimeros* **2015**, *25*, 229.

44. Gao, Y.; Xiang, H.-F.; Wang, X.-X.; Yan, K.; Liu, Q.; Li, X.; Liu, R.-Q.; Yu, M.; Long, Y.-Z. ;*Chem. Eng. J.* **2020**, *387*, 124052.

45. Santos, A. M. C.; Medeiros, E. L. G.; Blaker, J. J.; Medeiros, E. S. ;*Mater. Lett.* **2016**, *176*, 122.

46. da Silva Parize, D. D.; Foschini, M. M.; de Oliveira, J. E.; Klamczynski, A. P.; Glenn, G. M.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C. ;*J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 4627.

47. Alvarenga, A. D.; Andre, S.; Teodoro, K. B. R.; Schneider, R.; Mercante, L. A.; Correa, D. S. ;*Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138557.

48. Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Locilento, D. A.; Sanfelice, R. C.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*New J. Chem.* **2017**, *41*, 9087.

49. Shi, L.; Zhuang, X.; Tao, X.; Cheng, B.; Kang, W. ;*Fibers Polym.* **2013**, *14*, 1485.

50. Alvarenga, A. D.; Correa, D. S. ;*J. Clean. Prod.* **2021**, *285*, 125376.

51. Hammami, M. A.; Krifa, M.; Harzallah, O. ;*J. Text. Inst.* **2014**, *105*, 637.

52. Krifa, M.; Hammami, M. A.; Wu, H. ;*J. Text. Inst.* **2015**, *106*, 284.

53. Oliveira, J. E.; Moraes, E. A.; Marconcini, J. M.; C. Mattoso, L. H.; Glenn, G. M.; Medeiros, E. S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 3672.

54. Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Medeiros, E. S. ;*Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, *2013*, 1.

55. Padron, S.; Patlan, R.; Gutierrez, J.; Santos, N.; Eubanks, T.; Lozano, K. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 3610.

56. Liu, F.; Avena-Bustillos, R. J.; Bilbao-Sainz, C.; Woods, R.; Chiou, B.-S.; Wood, D.; Williams, T.; Yokoyama, W.; Glenn, G. M.; McHugh, T. H.; Zhong, F. ;*J. Food Sci.* **2017**, *82*, 1402.

57. Badrossamay, M. R.; McIlwee, H. A.; Goss, J. A.; Parker, K. K. ;*Nano Lett.* **2010**, *10*, 2257.

58. Liu, R.; Xu, X.; Zhuang, X.; Cheng, B. ;*Carbohydr. Polym.* **2014**, *101*, 1116.

59. Mîndru, T. B.; Ignat, L.; Mîndru, I. B.; Pinteala, M. ;*Fibers Polym.* **2013**, *14*, 1526.

60. Nepomuceno, N. C.; Barbosa, M. A.; Bonan, R. F.; Oliveira, J. E.; Sampaio, F. C.; Medeiros, E. S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 45782.

61. Tomecka, E.; Wojasinski, M.; Jastrzebska, E.; Chudy, M.; Ciach, T.; Brzozka, Z. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *75*, 305.

62. Ren, L.; Pandit, V.; Elkin, J.; Denman, T.; Cooper, J. A.; Kotha, S. P. ;*Nanoscale* **2013**, *5*, 2337.

63. Elnabawy, E.; Farag, M.; Soliman, A.; Mahmoud, K.; Shehata, N.; Nair, R.; Kandas, I.; Atif, R.; Combrinck, M.; Khaliq, J.; Shyha, I.; Kilic, A.; Hassanin, A. H. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 51322.

64. González-Benito, J.; Teno, J.; González-Gaitano, G.; Xu, S.; Chiang, M. Y. ;*Polym. Test.* **2017**, *58*, 21.

65. Vazquez, B.; Vasquez, H.; Lozano, K. ;*Polym. Eng. Sci.* **2012**, *52*, 2260.

66. Shi, Z.; Ju, J.; Liang, Y.; Huang, W.; Kang, W.; Cheng, B. ;*Chem. Lett.* **2017**, *46*, 131.

67. Rane, Y.; Altecor, A.; Bell, N. S.; Lozano, K. ;*J. Eng. Fiber. Fabr.* **2013**, *8*, 155892501300800.

68. Weng, B.; Xu, F.; Garza, G.; Alcoutlabi, M.; Salinas, A.; Lozano, K. ;*Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55*, 81.

69. Santos, A. M. C.; Medeiros, E. L. G.; Blaker, J. J.; Medeiros, E. S. ;*Mater. Lett.* **2016**, *176*, 122.

70. Nava, R.; Cremar, L.; Agubra, V.; Sánchez, J.; Alcoutlabi, M.; Lozano, K. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 29365.

71. Yanilmaz, M.; Zhang, X. ;*Polymers (Basel).* **2015**, *7*, 629.

72. Chen, H.; Xu, H.; Sun, J.; Liu, C.; Yang, B. ;*Micro Nano Lett.* **2015**, *10*, 81.

73. O'Haire, T.; Rigout, M.; Russell, S.; Carr, C. ;*J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2014**, *27*, 205.

74. Shanmuganathan, K.; Fang, Y.; Chou, D. Y.; Sparks, S.; Hibbert, J.; Ellison, C. J. ;*ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 960.

75. Machado-Paula, M. M.; Corat, M. A. F.; Lancellotti, M.; Mi, G.; Marciano, F. R.; Vega, M. L.; Hidalgo, A. A.; Webster, T. J.; Lobo, A. O. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *111*, 110706.

76. Zander, N. E. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41269.

77. Cena, C. R.; Silva, M. J.; Malmonge, L. F.; Malmonge, J. A. ;*J. Polym. Res.* **2018**, *25*, 238.

78. Altecor Aleksey; MAO, Y.; LOZANO, K. ;*Funct. Mater. Lett.* **2012**, *05*, 1250020.

79. Zhang, X.; Lu, Y. ;*Polym. Rev.* **2014**, *54*, 677.

80. Mellado, P.; McIlwee, H. A.; Badrossamay, M. R.; Goss, J. A.; Mahadevan, L.; Kit Parker, K. ;*Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 203107.

81. Stocco, T. D.; Bassous, N. J.; Zhao, S.; Granato, A. E. C.; Webster, T. J.; Lobo, A. O. ;*Nanoscale* **2018**, *10*, 12228.

82. Huttunen, M.; Kellomäki, M. ;*J. Tissue Eng. Regen. Med.* **2011**, *5*, e239.

83. Alghoraibi, I.; Alomari, S. In *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp. 1–46.

84. Tokarev, A.; Asheghali, D.; Griffiths, I. M.; Trotsenko, O.; Gruzd, A.; Lin, X.; Stone, H. A.; Minko, S. ;*Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6526.

85. Ko, F. K.; Wan, Y. *Introduction to Nanofiber Materials*; Cambridge University Press, 2014.

SOBRE OS AUTORES

ALINE MOREIRA DE ALCÂNTARA: Graduada em Química (2015-2018) pela Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ) e mestre em Agroquímica (2019-2021) pela Universidade Federal de Lavras (UFLA). Pesquisas realizadas nas áreas de Química Orgânica e Bioquímica durante a graduação. Suas principais áreas de atuação são em: Química Orgânica, Bioquímica, Nanotecnologia, polímeros e liberação controlada.
http://lattes.cnpq.br/8366221048121970

ANDERSON DE OLIVEIRA LOBO: Professor Titular-Livre do Centro de Tecnologia (Graduação em Engenharia de Materiais) e Coordenador Geral de Infraestrutura de Pesquisa da Universidade Federal do Piauí. Membro afiliado da Academia Brasileira de Ciências. Produtividade em Pesquisa do CNPq nível 1D. Doutor em Ciências pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Pós-doutorado em Bioengenharia na Harvard Medical School e Massachusetts Institute of Technology (Harvard-MIT Health Sciences and Technology). Possui experiência didático-científica na área de Engenharia de Materiais e Biomédica. Atua diretamente no desenvolvimento de biomateriais biomiméticos e bioinspirados aplicados a engenharia tecidual e nanomedicina. Possui mais de 160 artigos indexados em revistas de seletiva política editorial, mais de 2600 citações e índice H=30. Coordenou e cooordena diversos projetos como Pesquisador Principal nos principais órgãos de fomento do Brasil, tais como: FINEP, FAPESP, CNPq, CAPES e SERRAPILHEIRA. Revisor de agencias de fomentos nacionais e internacionais, tais como Fapesp, CNPq e Japan Society for the Promotion of Science. Sócio fundador da empresa NewHope Soluções em Pesquisa incubada na Ineagro-UFPI. É editor chefe associado de dois periódicos internacionais classificados como A1 na Capes, sendo eles: International Journal of Nanomedicine e Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, sendo ambos um dos principais periódicos na área de Nanomedicina e Nanobiomateriais.
http://lattes.cnpq.br/8605141883488358

CAIO VINICIUS LIMA NATARELLI: Engenheiro de materiais formado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ (2017) e mestre em Engenharia de Biomateriais pela Universidade Federal de Lavras – UFLA (2019). Atualmente é aluno de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais, com foco em polímeros e biopolímeros.
http://lattes.cnpq.br/3047763076067521

JOSÉ MANOEL MARCONCINI: Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1995) com ênfase em Materiais Poliméricos. Realizou trabalho na área de Biomateriais, na avaliação da qualidade de cimentos acrílicos ósseos, em equipe multidisciplinar no IOT-HC-FMUSP e na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), entre 1994 e 1996. Mestrado em Química, área de concentração Físico-Química, pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (2000) no tema de Imobilização de enzimas em derivados de celulose. Doutorado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (2005), na área de Blendas de Poliolefinas e PET reciclados. Foi bolsista de desenvolvimento tecnológico Industrial (DTI) do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento- LACTEC, em Curitiba - PR, trabalhando no tema de Desenvolvimento de metodologias de análise de polímeros por infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR) e ressonância magnética nuclear (RMN) (2006). Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária - CNPDIA, atuando na área de Nanotecnologia, com Materiais Compósitos e Novos Materiais. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em Polímeros, atuando principalmente nos seguintes temas: blendas poliméricas, reciclagem, poliolefinas recicladas, PET reciclado, celulose, enzimas imobilizadas e nanocompósitos de matriz polimérica. De 02 de julho de 2018 a 02 de janeiro de 2022 ocupou o cargo de Chefe Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento.
http://lattes.cnpq.br/5373845785326215

JULIANO ELVIS OLIVEIRA: Doutor em Ciência e Engenharia de pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2011). Atualmente é professor na Universidade Federal de Lavras onde atua em cursos de graduação e pós-graduação em química e engenharia. Tem experiência na área de polímeros biodegradáveis e biopolímeros, nanoestruturas poliméricas e liberação controlada.
http://lattes.cnpq.br/4990968421738051

LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI MATTOSO: Graduado em Engenharia de Materiais, com mestrado e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. Tem especialização na França, e EUA e pós-doutorado em Nanotecnologia no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos pelo programa Labex (Laboratório da Embrapa no Exterior). Trabalhou com o Prof. Dr. Alan MacDiarmid, laureado com o Prêmio Nobel de Química de 2000. É pesquisador da Embrapa desde 1994 e já orientou 70 alunos de doutorado e mestrado e teve mais de 30 pós-doutorandos sob sua supervisão. Coordenou vários projetos de pesquisa de âmbito Nacional, em particular a Rede de Pesquisa em Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Tem atuado nos seguintes temas: nanotecnologia, polímeros condutores, biopolímeros, bionanocompósitos, sensores, biomateriais, nanofibras, nanocelulose, borracha natural e desenvolvimento de materiais poliméricos de fonte renovável. Foi ganhador de várias premiações dentre as quais se destacam o Prêmio Governador do Estado, Invento Brasileiro do SEDAI e o prêmio SCOPUS/Elsevier/CAPES. Tem participado na organização de vários eventos técnico-científicos e na edição de anais e livros. É membro do Conselho Editorial de revistas técnico-científicas e assessor científico de várias agências de fomento. Foi Diretor da Associação Brasileira de Polímeros, membro do Comitê Assessor do CNPq (CA-MM), e membro dos Comitês Assessor Externo, de Publicações, de Propriedade Intelectual e de vários outros comitês da Embrapa Instrumentação e da comunidade científica. Foi Chefe de P&D da Embrapa Instrumentação em 2 gestões e Chefe Geral de 2010 a 2015. Mantém forte cooperação internacional com os Estados Unidos, França, Alemanha, Portugal e Itália.

http://lattes.cnpq.br/5839043594908917

RAFAEL MELO CARDOSO: Doutor em Química Analítica pela Universidade Federal de Uberlândia, com graduação em Química Bacharelado/Licenciatura pelo instituto de Química na mesma universidade. Atualmente é pós doutorando pela Embrapa Instrumentação com foco em desenvolvimento de sensores utilizando impressão 3D e técnicas de fiação. Tem experiência no desenvolvimento de plataformas sensoriais eletroquímicas especialmente de fontes carbonáceas e materiais nanoestruturados.

http://lattes.cnpq.br/2856208929259478

RAFAELLA TAKEHARA PASCHOALIN: Graduada em Farmácia (2009), iniciação científica em nanotecnologia (2007-2010) na Embrapa Instrumentação, mestrado em biotecnologia (2012) pela Universidade Federal de São Carlos sobre o tema síntese e estudo de nanopartículas magnéticas para aplicações biomédicas. Doutorado em Química (2017) pela Universidade Federal de São Carlos sobre o tema desenvolvimento de nanofibras poliméricas por fiação por sopro em solução visando aplicação em Engenharia de Tecido. Fez estágio de pesquisa durante o doutorado na RWTH Aachen University. Atualmente, é pesquisadora de pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP). Suas principais áreas de atuação são em: Nanotecnologia, fiação por sopro em solução, eletrofiação, polímeros naturais e sintéticos, engenharia de tecidos e sensores.

http://lattes.cnpq.br/3170218211847010

THIAGO DOMINGUES STOCCO: Professor na Universidade de Santo Amaro e doutorando da Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas. Recebeu seu título de mestre em Engenharia Biomédica em 2016 pela Universidade do Vale do Paraíba, atuando no Laboratório de Nanotecnologia Biomédica, com a fabricação de scaffolds biomiméticos baseados em nanofibras. Atualmente, é *Research trainee no* Brigham and Women's Hospital, Harvard Medical School, onde suas pesquisas se concentram em engenharia de tecidos e medicina regenerativa, principalmente na aplicação de bioimpressão 3D e biomateriais nanoestruturados para o tratamento de lesões do sistema musculoesquelético.

http://lattes.cnpq.br/6643357205969122

Eletrofiação e nanofibras:

fundamentos e aplicações

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

FAPESP N.º 2023/03343-8
Esta obra não pode ser comercializada
Atena Editora
Ano 2023

Eletrofiação e nanofibras:

fundamentos e aplicações

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

FAPESP
N.º 2023/03343-8
Esta obra não pode ser comercializada
Atena Editora
Ano 2023