

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MANTAS POLIMÉRICAS MULTICAMADAS COM GRADIENTE DE  
MOLHABILIDADE PRODUZIDAS VIA FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

Amanda Rinaldi Sorigotti

São Carlos – SP

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MANTAS POLIMÉRICAS MULTICAMADAS COM GRADIENTE DE  
MOLHABILIDADE PRODUZIDAS VIA FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO**

Amanda Rinaldi Sorigotti

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRA EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Caio Gomide Otoni

Coorientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.601725/2021-00

São Carlos – SP

2023



A defesa da presente dissertação ocorreu na modalidade fechada ao público devido ao processo de patenteamento da mesma



## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Rose e Paulo;

Ao meu irmão, Matheus;

A todos que me incentivaram a superar obstáculos e a seguir adiante.

## VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais e Manufatura pela Universidade de São Paulo – EESC/USP (2019)





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Amanda Rinaldi Sorigotti, realizada em 01/07/2023.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Caio Gomide Otoni (UFSCar)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud (UNIARA)



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de deixar meu agradecimento aos meus pais – Paulo e Rose – e ao meu irmão – Matheus – pelo apoio, compreensão, incentivo, paciência e pelas sábias palavras ditas em momentos oportunos. Vocês, mais do que todos, sabem das dificuldades que enfrentei e dos inúmeros questionamentos que fiz a mim mesma durante toda essa trajetória. Não foram raras as vezes que eu pensei desistir, mas eu não teria conquistado tudo aquilo que almejei sem o suporte de vocês, o que inclui a presente dissertação de mestrado.

Ao orientador e coorientador deste estudo – Prof. Dr. Caio Otoni e Dr. Luiz Mattoso, respectivamente – por me cederem a oportunidade de desenvolvê-lo em suas linhas de pesquisa e seus grupos, e por incentivarem que eu conduzisse um projeto proposto por mim. Destaco também os excelentes ensinamentos e aprendizados que compartilharam conosco, além do constante suporte. Saibam que trabalhar com vocês desde a Iniciação Científica sempre foi muito inspirador e me proporcionou um imensurável crescimento profissional e pessoal.

Às amigas e colaboradoras deste trabalho – Rafaella – por, primeiramente, me auxiliar na definição dessa proposta de pesquisa, pela dedicação e atenção cedida, pelas sugestões e incentivos e, sobretudo, pela enorme compreensão e suporte. Também agradeço à Crisiane por ter sido amplamente solícita e colaborativa na condução dos testes com bactérias no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQSC – USP), sempre se colocando à disposição para me ajudar com a realização de experimentos e quaisquer dúvidas. A contribuição de vocês foi fundamental para que os resultados referentes a esse trabalho fossem atingidos.

Ao Bruno, estagiário da Embrapa Instrumentação que acompanhou as etapas iniciais de desenvolvimento deste estudo, compartilhando das minhas angústias, dificuldades e conquistas. Agradeço pelas conversas que tivemos e por sempre ter sido extremamente carinhoso, compreensivo e grato comigo.

À Prof. Dr<sup>a</sup>. Silvia Bettini por ter se disposto a me auxiliar com a interpretação dos resultados de reologia desta dissertação, pelas sugestões dadas durante a minha qualificação e reuniões do Matreerials, e por todos os ensinamentos que compartilhou conosco.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa do Dr. Mattoso e do Matreerials pelo apoio, conselhos e pelas diversas sugestões que conduziram à melhoria do desenvolvimento e dos resultados deste estudo. Em especial, expresso aqui minha gratidão à Juliana e à Talita – duas grandes parceiras de laboratório e integrantes de tais grupos – pela amizade sincera, compreensão e motivação, em adição às inúmeras conversas, momentos de descontração e divertimento que tivemos juntas. Obrigada por me aconselharem e compartilharem comigo seus conhecimentos e experiências ao longo desse período. Saibam que com a presença de vocês essa jornada se tornou muito mais leve e fácil.

Aos colaboradores da Embrapa Instrumentação – Viviane, Silviane, Luiz Matteo, Paulo e, em especial, Adriana e Ana –, por serem sempre muito solícitos em me auxiliarem na manipulação de materiais, na condução de análises, além de me instruírem e me ensinarem a operar diversos equipamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (PPGCEM – UFSCar), por me proporcionar efetuar o mestrado em um programa de excelência. Deixo meu reconhecimento a todos os colaboradores e docentes que – direta ou indiretamente – acompanharam minha trajetória e foram constantemente prestativos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A pele consiste no órgão com maior extensão corpórea, desempenhando diversas funções vitais. Porém, devido ao contato com o meio externo, este órgão está mais susceptível à ocorrência de lesões. Como parte fundamental no tratamento destas, têm-se os curativos, cujas funcionalidades e eficiência são dependentes das propriedades de superfície dos materiais que os compõem, especialmente a topografia e a molhabilidade. Neste estudo desenvolveram-se mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade – de hidrofílicas à (ultra/super)hidrofóbicas – constituídas por nanofibras baseadas majoritariamente em acetato de celulose (CA) processadas via fiação por sopro em solução (*SB-Spinning*). Para tal, foram preparadas soluções com diferentes concentrações de CA conjuntamente ao poli(óxido de etileno) (PEO) e ao poli(etileno glicol) (PEG), o último sendo utilizado para a modulação da molhabilidade das nanofibras, visando torna-las hidrofílicas. Como solvente para os polímeros citados, usou-se uma mistura entre os ácidos fórmico e acético (2:1 v/v), com eventual adição de diclorometano (DCM). Inicialmente procedeu-se à otimização das condições de fiação do CA, evidenciando-se que a adição de 0,24% m/v de PEO foi fundamental para que nanofibras fossem obtidas. Após a compreensão dos efeitos isolados das variáveis de fiação e otimização destas para as camadas com molhabilidades distintas – hidrofílica, hidrofóbica e ultrahidrofóbica –, as mantas multicamadas foram produzidas a partir das condições otimizadas selecionadas. Como resultado, observou-se uma interação entre as camadas, fator que contribuiu para que estas apresentassem capacidade de absorção de água e taxa de transmissão de vapor de água adequadas para curativos cutâneos. Ademais, houve ausência de crescimento das bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* sobre ambas as faces da manta por um período de até 48 h. Logo, conclui-se que as mantas multicamadas apresentam-se como materiais promissores para a aplicação pretendida por mimetizarem a estrutura da pele e atuarem no processo de cicatrização, reduzindo a incidência de infecções bacterianas.

**Palavras-chave:** biomateriais; acetato de celulose; gradiente de molhabilidade; hidrofobicidade; fiação por sopro; curativos; bactérias.



## ABSTRACT

### MULTILAYER POLYMER MATS WITH WETTABILITY GRADIENT PRODUCED VIA SOLUTION BLOW SPINNING

The skin is the organ with the most considerable body extension, performing several vital functions. However, due to contact with the external environment, this organ is more susceptible to injuries. As a fundamental part of the treatment of these, there are wound dressings, whose functionalities and efficiency depend on the surface properties of the materials that compose them, especially topography and wettability. In this study, multilayer mats with a wettability gradient – from hydrophilic to (ultra/super)hydrophobic – were developed, consisting of nanofibers based mainly on cellulose acetate (CA) processed via solution blow spinning (SB-Spinning). For this, solutions with different CA concentrations were prepared together with poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(ethylene glycol) (PEG), the latter being used to modulate the wettability of nanofibers, aiming to make them hydrophilic. As a solvent for the mentioned polymers, a mixture of formic and acetic acids (2:1 v/v) was used, with the occasional addition of dichloromethane (DCM). Initially, the CA spinning conditions were optimized, showing that adding 0.24% m/v of PEO was fundamental for obtaining nanofibers. After understanding the isolated effects of the spinning variables and optimizing them for the layers with different wettability – hydrophilic, hydrophobic, and ultrahydrophobic –, the multilayer mats were produced from the optimized conditions selected. As a result, there was an interaction between the layers, contributing to their water absorption capacity and water vapor transmission rate suitable for skin wound dressings. Furthermore, there was no growth of *S. aureus* and *P. aeruginosa* bacteria on both sides of the mat up to 48 h. Therefore, it is concluded that the multilayer mats are promising materials for the intended application because they mimic the skin's structure and act in the healing process, reducing the incidence of bacterial infections.

**Keywords:** biomaterials; cellulose acetate; wettability gradient; hydrophobicity; blow spinning; wound dressings; bacteria.



## PUBLICAÇÕES

*Trabalhos aceitos para apresentação em eventos científicos:*

SORIGOTTI, A.R.; SEVERINO, B.C.; PASCHOALIN, R.T.; OTONI, C.G.; MATTOSO, L.H.C. Efeito da adição de poli(etileno glicol) sobre a morfologia e a molhabilidade de nanofibras de acetato de celulose. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat). Águas de Lindóia – SP. Novembro, 2022.

SORIGOTTI, A.R.; PASCHOALIN, R.T.; OTONI, C.G.; MATTOSO, L.H.C. Fiação por sopro em solução: influência das variáveis de processamento sobre a morfologia de nanofibras de acetato de celulose. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat). Águas de Lindóia – SP. Novembro, 2022.

*Patente de invenção depositada:*

SORIGOTTI, A.R.; OTONI, C.G.; PASCHOALIN, R.T. Mantas poliméricas multicamadas, processo de produção de mantas poliméricas multicamadas e seus usos. Processo nº BR 10 2024 009123 0, INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INTELECTUAL (INPI). Maio, 2024.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Estrutura cutânea e curativos para o tratamento de feridas .....	5
2.2 Fundamentos da molhabilidade e do ângulo de contato .....	10
2.3 Fiação por sopro em solução ( <i>SB-Spinning</i> ) .....	16
2.4 Acetato de celulose .....	22
2.5 Poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(etileno glicol) (PEG) .....	28
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	31
3.1 Material .....	31
3.2 Métodos .....	31
3.2.1 Aparato da técnica de <i>SB-Spinning</i> .....	31
3.2.2 Nanofibras hidrofóbicas .....	33
3.2.3 Nanofibras superhidrofóbicas .....	40
3.2.4 Nanofibras hidrofílicas .....	42
3.2.5 Rendimento do processo de fiação .....	42
3.2.6 Filmes por evaporação de solvente .....	43
3.2.7 Imersão das nanofibras em água deionizada .....	43
3.2.8 Comportamento reológico em regimes permanente e oscilatório .....	44
3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	45
3.2.10 Ângulo de contato .....	45
3.2.11 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier .....	46

3.2.12	Transmissão de vapor de água.....	47
3.2.13	Capacidade de absorção de água .....	48
3.2.14	Testes de atividade antibacteriana.....	50
3.2.15	Análise estatística dos dados.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1	Nanofibras constituintes da camada hidrofóbica .....	53
4.1.1	Definição do sistema de solventes para a solubilização do acetato de celulose .....	53
4.1.2	Definição do regime semi-diluído e produção das nanofibras .....	55
4.1.2	Otimização das condições de fiação.....	78
4.2.3	Caracterização das nanofibras.....	84
4.2	Nanofibras constituintes da camada superhidrofóbica .....	89
4.3	Nanofibras constituintes da camada hidrofílica .....	118
4.4	Mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade .....	136
4.4.1	Processamento e morfologia das mantas multicamadas.....	136
4.4.2	Ângulo de contato estático e metaestável.....	140
4.4.3	Capacidade de absorção de água (WAC).....	143
4.4.4	Transmissão de vapor de água (WVTR).....	148
4.4.5	Teste de adesão de bactérias .....	152
5	CONCLUSÕES.....	159
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	165
	APÊNDICE A .....	187
	APÊNDICE B .....	189
	APÊNDICE C .....	191
	APÊNDICE D .....	193

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Estrutura química, propriedades e características dos materiais poliméricos e solventes utilizados para a obtenção das nanofibras via <i>SB-Spinning</i> .....	32
Tabela 4.1 – Diâmetros médios e rendimento ( $R_{\text{fição}}$ ) do processo de fiação para nanofibras produzidas a partir de soluções com diferentes concentrações, <i>todas</i> contendo 0,24% m/v de PEO.....	69
Tabela 4.2 – Diâmetros médios e rendimento de fiação para nanofibras processadas sob diferentes condições de pressão, taxa de alimentação e distância de trabalho.....	79
Tabela 4.3 – Diâmetros médios e rendimento de fiação para nanofibras processadas em umidades relativas entre 10 e 100%. .....	91
Tabela 4.4 – Diâmetros médios e rendimento de fiação para nanofibras produzidas a partir de soluções contendo os ácidos fórmico e acético (2:1 v/v) em combinação com diferentes proporções volumétricas de DCM.....	110
Tabela 4.5 – Diâmetros médios e rendimento de fiação de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores entre 0 e 50% m/m de PEG para uma concentração total da solução de 10% m/v. ....	122
Tabela 4.6 – Diâmetro médio após a imersão das nanofibras em água e variação percentual deste em comparação às nanofibras não-imersas. ....	131
Tabela 4.7 – Espessura e rendimento do processo de fiação das camadas hidrofílica, hidrofóbica e ultrahidrofóbica da manta com gradiente de molhabilidade.....	139



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática das camadas (azul) constituintes da pele e das fases (verde) envolvidas no processo de cicatrização de ferimentos na pele .....	7
Figura 2.2 – Representação das interfaces e tensões interfaciais originadas da deposição da gota de um líquido sobre uma superfície sólida de acordo com o modelo de Young .....	10
Figura 2.3 – Classificação das superfícies conforme o valor do ângulo de contato em equilíbrio ( $\theta_{es}$ ) previsto pelo modelo de Young .....	12
Figura 2.4 – Modelos para a determinação do ângulo em equilíbrio ( $\theta_{er}$ ): a) Wenzel; b) Cassie-Baxter .....	14
Figura 2.5 – Mudança da linha de base e obtenção dos ângulos de contato de avanço ( $\theta_a$ ) e recuo ( $\theta_r$ ) sob condições metaestáveis .....	15
Figura 2.6 – a) Aparato experimental utilizado para a produção de fibras poliméricas pela técnica <i>SB-Spinning</i> e b) representação do sistema de bocais concêntricos .....	19
Figura 2.7 – Efeito do aumento da umidade relativa do ar sobre a evaporação do solvente, solidificação e morfologia das nanofibras produzidas via eletrofiação .....	20
Figura 2.8 – Número de publicações associadas a nanofibras superhidrofóbicas obtidas por meio da técnica de <i>SB-Spinning</i> .....	21
Figura 2.9 – Representação da estrutura da celulose e do processo de obtenção do acetato de celulose a partir deste biopolímero .....	24
Figura 2.10 – Estruturas químicas do PEG pós-modificação: monometóxi e dihidróxi .....	28
Figura 3.1 – Etapas envolvidas na obtenção das nanofibras de acetato de celulose constituintes da camada hidrofóbica da manta .....	34
Figura 3.2 – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de fiação via <i>SB-Spinning</i> das nanofibras de acetato de celulose/PEO constituintes da camada hidrofóbica .....	39

Figura 3.3 – Representação esquemática do processo de fiação via <i>SB-Spinning</i> das nanofibras de acetato de celulose/PEO, enfatizando as estratégias utilizadas para torna-las superhidrofóbicas .....	41
Figura 3.4 – Representação esquemática da preparação de filmes poliméricos baseados em acetato de celulose/PEG/PEO via evaporação de solvente .....	43
Figura 3.5 – Representação esquemática dos procedimentos experimentais utilizados para a determinação da taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) e da capacidade de absorção de água (WAC) das nanofibras. ....	49
Figura 3.6 – Representação esquemática das etapas experimentais envolvidas no teste de adesão de bactérias ( <i>P. aeruginosa</i> e <i>S. aureus</i> ) de acordo com a norma ISO 22196.....	51
Figura 4.1 – Círculos de solubilidade dos polímeros acetato de celulose e PEO considerando-se os ácidos fórmico e acético em proporção de 2:1 v/v como solventes.....	54
Figura 4.2 – Curvas de viscosidade (a) e regimes de diluição (b) de soluções de acetato de celulose com concentrações entre 1 e 20% m/v.....	56
Figura 4.3 – Desemaranhamento e orientação das cadeias poliméricas na direção do cisalhamento aplicado; $V_w$ e $V_x$ são a velocidade na direção x e o perfil de velocidades produzido no fluido nesta direção, respectivamente e, H consiste na distância entre as superfícies.....	57
Figura 4.4 – Representação física das cadeias poliméricas em solução para os regimes diluído (a), semidiluído – não-emaranhado (b) e emaranhado (c) – e, concentrado (d) em função do teor de sólidos da solução.....	60
Figura 4.5 – Morfologias de materiais processados por <i>SB-Spinning</i> a partir de soluções de acetato de celulose com concentrações entre 6 e 16% m/v, elucidadas por MEV (aumentos de 100 e 500x).....	62
Figura 4.6 – Curvas de viscosidade (a) e regimes de diluição (b) de soluções de acetato de celulose contendo 0,24% m/v de PEO com concentrações totais entre 1 e 20% m/v. ....	64
Figura 4.7 – Micrografias (MEV) de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções com concentrações totais entre 6 e 14% m/v (aumento de 3.000 x).....	67

Figura 4.8 – Histograma de distribuição de diâmetros de nanofibras baseadas em acetato de celulose/PEO produzidas via <i>SB-Spinning</i> para concentrações totais entre 6 e 14% m/v. ....	70
Figura 4.9 – Comportamento reológico em regime oscilatório de soluções de acetato de celulose puras e contendo 0,24% m/v de PEO. As concentrações totais variaram entre 6 e 14% m/v.....	72
Figura 4.10 – Comportamento reológico em regime oscilatório dos solventes (ácidos fórmico e acético) e de soluções de acetato de celulose/PEO com concentrações totais entre 0,12 e 0,48% m/v, com demonstração do efeito da proporção entre acetato de celulose e PEO (verde) para a solução mais concentrada .....	75
Figura 4.11 – Micrografias de fibras obtidas via <i>SB-Spinning</i> a partir de soluções constituídas somente por PEO com concentrações entre 0,12 e 0,48% m/v para aumentos de 100 e 500 x. ....	76
Figura 4.12 – Representação esquemática das interações entre as cadeias curtas e longas do acetato de celulose e do PEO, respectivamente.....	77
Figura 4.13 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas sob as diferentes variáveis de processamento: pressão, taxa de alimentação e distância de trabalho (aumento de 3.000 x).....	78
Figura 4.14 – Distribuição de diâmetros de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob diferentes condições de pressão do ar, taxa de alimentação da solução polimérica e distância de trabalho via <i>SB-Spinning</i> ...	82
Figura 4.15 – Ângulo de contato estático de nanofibras de acetato de celulose/PEO para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada.....	85
Figura 4.16 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO derivadas de soluções com concentração total entre 6 e 14% m/v. ....	86
Figura 4.17 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções com concentração total de 8% m/v e processadas sob umidades relativas entre 10 e 100% (aumento de 3.000 x). ....	90

Figura 4.18 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob umidades relativas entre 60 e 100%, destacando defeitos como gotas, nanofibras espiraladas e variação do diâmetro ao longo do comprimento (aumento de 3.000 x).....	90
Figura 4.19 – Histogramas de distribuição de diâmetros de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas via <i>SB-Spinning</i> sob umidades relativas entre 10 e 100%.....	93
Figura 4.20 – Ângulo de contato estático de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob diferentes condições de umidade relativa para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada. ....	100
Figura 4.21 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob diferentes condições de umidade relativa. ....	102
Figura 4.22 – (a) Círculo de solubilidade do acetato de celulose e do PEO enfatizando que a mistura entre os ácidos fórmico, acético e DCM consiste em um solvente para os dados polímeros; (b) Variação de $\delta_p$ e $\delta_h$ de acordo com a proporção volumétrica de DCM. ....	104
Figura 4.23 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções utilizando os ácidos fórmico e acético (2:1 v/v) em combinação com diferentes proporções volumétricas de DCM no sistema de solventes (aumento de 3.000 x).....	105
Figura 4.24 – Comportamento reológico em regimes permanente e oscilatório de soluções de acetato de celulose/PEO contendo diferentes proporções volumétricas de DCM como solvente. ....	107
Figura 4.25 – Histograma de distribuição de diâmetros de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções contendo diferentes proporções volumétricas de DCM como solvente. ....	113
Figura 4.26 – Ângulo de contato estático de nanofibras de acetato de celulose/PEO para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada, considerando-se o uso de diferentes proporções volumétricas de DCM como solvente para o preparo das soluções. ....	115

Figura 4.27 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas a partir de soluções contendo diferentes proporções volumétricas de DCM.....	116
Figura 4.28 – Círculo de solubilidade do PEG considerando-se o uso dos ácidos fórmico e acético em proporção de 2:1 v/v como solventes.....	119
Figura 4.29 – Morfologia de nanofibras de acetato de celulose/PEO produzidas a partir de soluções com concentração total de 10% m/v contendo teores entre 0 e 50% m/m de PEG (aumento de 3.000 x).....	120
Figura 4.30 – Histogramas de distribuição de diâmetros de nanofibras baseadas em acetato de celulose/PEO contendo teores de PEG entre 1 e 50% m/m produzidas via <i>SB-Spinning</i> .....	123
Figura 4.31 – Curva de viscosidade (a) e variação da viscosidade para uma taxa de cisalhamento de $215\text{ s}^{-1}$ (b) de soluções de acetato de celulose/PEO contendo teores entre 1 e 50% m/m de PEG.....	125
Figura 4.32 – Comportamento reológico em regime oscilatório de soluções baseadas em acetato de celulose/PEO contendo teores de PEG entre 1 e 50% m/m.....	126
Figura 4.33 – Representação esquemática das interações entre as cadeias poliméricas do acetato de celulose, PEO e do PEG nas nanofibras constituintes da camada hidrofílica.....	128
Figura 4.34 – Aparência e morfologia de filmes constituídos somente por acetato de celulose, deste polímero com PEO e, com teores de 0, 5, 10 e 50% m/m de PEG.....	193
Figura 4.1 – Morfologia de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores de 0, 5, 10 e 50% m/m de PEG após imersão em água.....	93
Figura 4.36 – Ângulo de contato estático de nanofibras baseadas em acetato de celulose/PEO contendo teores de PEG entre 1 e 50% m/m para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada.....	132
Figura 4.37 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores entre 1 e 50% m/m de PEG.....	134

Figura 4.38 – Micrografias obtidas via MEV da seção transversal das mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade, assim como da superfície das nanofibras constituintes de cada uma das camadas.....	137
Figura 4.39 – Ângulo de contato estático das faces hidrofílica e ultrahidrofóbica das mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade, destacando-se os valores obtidos após 5 e 120 s de deposição da gota de água deionizada. ..	140
Figura 4.40 – Ângulos de contato (avanço e recuo) determinados em condições metaestáveis e variação do comprimento da linha de base para as mantas multicamadas e nanofibras individuais. ....	142
Figura 4.41 – Capacidade de absorção de água das camadas hidrofílica (I), hidrofóbica (II) e ultrahidrofóbica (III) individualmente, assim como das superfícies hidrofílica (IV) e ultrahidrofóbica (V) das mantas multicamadas. .	144
Figura 4.42 – Representação esquemática do mecanismo de transporte da gota de água quando depositada sobre as faces ultrahidrofóbica e hidrofílica das mantas multicamadas.....	147
Figura 4.43 – Transmissão de vapor de água e massa relativa das camadas hidrofílica (I), hidrofóbica (II) e ultrahidrofóbica (III) individualmente, assim como das superfícies hidrofílica (IV) e ultrahidrofóbica (V) das mantas multicamadas. ....	149
Figura 4.44 – Atividade anti-adesão mediante as bactérias <i>S. aureus</i> e <i>P. aeruginosa</i> das camadas hidrofílica (I), hidrofóbica (II) e ultrahidrofóbica (III) individualmente, assim como das superfícies hidrofílica (IV) e ultrahidrofóbica (V) das mantas multicamadas. ....	152
Figura 4.45 – Influência das cargas superficiais, molhabilidade, rugosidade e topografia sobre a adesão de bactérias gram-positivas (imóveis) e gram-negativas (móveis).....	153

## SÍMBOLOS E ABREVIações

AFM	Microscopia de força atômica
ANOVA	Análise de variância
$A$	Área efetiva de transmissão de vapor de água; área dos poros
$A^r$	Área de contato da interface sólido-líquido real
$A^s$	Área de contato plana
ATR	Refletância total atenuada
$c$	Concentração da solução polimérica
$c^*$	Concentração crítica
$c_e$	Concentração de emaranhamento
$d$	Diâmetro da gota de líquido
DCM	Diclorometano
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMM	Distribuição de massa molar
DS	Grau de substituição do acetato de celulose
DVS	Sorção dinâmica de vapor
ECM	Matriz extracelular natural
FDA	<i>U.S. Food and Drug Administration</i>
$f_i$	Fração da área superficial com ângulo de contato $\theta_i$
$f_s$	Fração de área de sólido na interface sólido/ar
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
$g$	Aceleração da gravidade
$G'$	Módulo de armazenamento
$G''$	Módulo de perda
H	Histerese do ângulo de contato
$m_{inicial}$	Massa inicial das amostras antes da imersão (análise de WAC)
$m_{final}$	Massa inicial das amostras após a imersão (análise de WAC)
$m_{pós-48 h}$	Massa relativa das mantas após 48 h (análise de WVTR)

$m_{pós-secagem}$	Massa das amostras após a secagem em estufa por 48 h (análise de WAC)
$\dot{m}_{evap}$	Taxa de evaporação
$m_{nanofibras}$	Massa de nanofibras no coletor
$m_{polímeros}$	Massa inicial dos polímeros usados para o preparo das soluções
$\Delta m$	Varição da massa do conjunto (análise de WVTR)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$\bar{M}_n$	Massa molar numérica média
$\bar{M}_v$	Massa molar viscosimétrica média
$\bar{M}_w$	Massa molar ponderal média
$\rho$	Perímetro dos poros
P	Pressão
$P_1$	Pressão no bocal interno
$P_2$	Pressão nas adjacências do bocal interno
$P_{atm}$	Pressão atmosférica
$P_s$	Pressão saturada de vapor de água
$P_{vapor}$	Pressão de vapor
$P_{\infty}$	Pressão parcial de vapor de água
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PCL	Poli(caprolactona)
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Poli(etileno glicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PLA	Poli(ácido lático)
PLGA	Poli(ácido lático-co-ácido glicólico)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PS	Poliestireno
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
Q	Vazão da solução polimérica na saída do capilar
R	Constante universal dos gases; raio do menisco

$R_c$	Raio do capilar (ou da agulha de fiação)
$R_{\text{fiação}}$	Rendimento do processo de fiação
$r^w$	Fator de rugosidade
SBF	Fluido corporal simulado
<i>SB-Spinning</i>	Fiação por sopro em solução, do inglês <i>solution blow spinning</i>
T	Temperatura
$t$	Tempo da análise de transmissão de vapor de água
$T_{\text{alimentação}}$	Taxa de alimentação da solução polimérica
$T_{\text{ebulição}}$	Temperatura de ebulição
THF	Tetrahidrofurano
UFC	Unidades formadoras de colônia
UV	Radiação ultravioleta
WAC	Capacidade de absorção de água
WVTR	Taxa de transmissão de vapor de água, do inglês <i>water vapor transmission rate</i>
$\alpha$	Nível de significância
$\alpha_c$	Ângulo de inclinação crítico
$\beta^*$	Coeficiente de transferência de massa para o líquido em evaporação e a geometria
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\dot{\gamma}_w$	Taxa de cisalhamento na parede do capilar (ou da agulha de fiação)
$\gamma_L$	Tensão superficial da água
$\gamma_{LV}$	Tensão superficial do líquido (interface líquido-vapor)
$\gamma_{SL}$	Tensão interfacial entre as fases sólido-líquido
$\gamma_{SV}$	Tensão interfacial entre as fases sólido-vapor
$\Delta m$	Variação da massa do conjunto
$\delta_d$	Coordenada relacionada às contribuições das interações dipolo-dipolo
$\delta_h$	Coordenada relacionada às contribuições das ligações de hidrogênio

$\delta_p$	Coordenada relacionada às contribuições das forças de dispersão
$\eta$	Viscosidade em regime permanente
$\eta^*$	Viscosidade complexa
$\theta_a$	Ângulo de contato de avanço
$\theta_e^r$	Ângulo de contato em equilíbrio para superfícies rugosas (modelos de Wenzel e Cassie-Baxter)
$\theta_e^s$	Ângulo de contato em equilíbrio para superfícies planas (modelo de Young)
$\theta_i$	Ângulo de contato na superfície sólida plana para uma fração $f_i$
$\theta_r$	Ângulo de contato de recuo
$\varnothing_{\text{externo}}$	Diâmetro externo da geometria <i>double-gap</i>
$\varnothing_{\text{interno}}$	Diâmetro interno da geometria <i>double-gap</i>
$\omega$	Frequência angular

## 1 INTRODUÇÃO

Os curativos desempenham um papel fundamental no tratamento de feridas cutâneas – a exemplo de queimaduras, úlceras e escaras –, uma vez que protegem os ferimentos e direcionam o desenvolvimento celular, fatores que estimulam a cicatrização da pele [1]. Porém, para que as funcionalidades da pele sejam recuperadas adequadamente, faz-se necessário que os materiais constituintes do curativo satisfaçam os requisitos específicos desta aplicação [2].

O material mais amplamente utilizado em curativos comerciais consiste nas fibras de algodão, as quais apresentam algumas limitações em decorrência de sua alta hidrofiliabilidade [2,3]. Como exemplos, citam-se a perda excessiva de sangue, a elevada adesão à pele – responsável por provocar ferimentos secundários quando o curativo é removido – e o acúmulo de exsudato – fator que favorece a adesão de bactérias e o aparecimento de infecções –, principais responsáveis pelo prolongamento do tempo necessário para a cicatrização [3].

Apesar destas limitações, materiais hidrofílicos ainda possuem diversas vantagens para uso em curativos mediante suas capacidades de absorção de meios aquosos, retenção do exsudato e manutenção da umidade do ambiente, a qual é essencial para a cicatrização [2,4]. Por outro lado, materiais hidrofóbicos e, em particular, ultra ou superhidrofóbicos, têm sido muito reportados na literatura como substituintes mais eficientes dos curativos comerciais por favorecerem a hemostasia e reduzirem significativamente a adesão de bactérias [2,5]. Porém, tais materiais exibem deficiências inerentes quanto à absorção das secreções provenientes das feridas e à manutenção da umidade do meio [5].

Dessa maneira, uma alternativa viável para superar essas limitações consiste na elaboração de curativos que apresentem um gradiente de molhabilidade, isto é, cuja hidrofobicidade eleva-se ao longo de sua espessura, sendo diferente em ambas as suas superfícies [2]. A combinação entre camadas com molhabilidades distintas contribui para um sinergismo de propriedades, permitindo o transporte unidirecional do exsudato absorvido, a aceleração do

processo de cicatrização, em adição à minimização do aparecimento de infecções e do número de trocas diárias do curativo [4,6].

Com a finalidade de mimetizar a estrutura da pele – constituída por um conjunto de nanofibras organizadas hierarquicamente –, nanofibras poliméricas produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução (*SB-Spinning*) consistem em uma escolha racional para compor as diferentes camadas do curativo [7,8]. O aumento da razão de aspecto e a maximização da área superficial específica permitem potencializar a interação dessas nanoestruturas com o meio em que estão inseridas, de maneira a contribuir para a regeneração cutânea [1].

Dentre os diversos materiais poliméricos passíveis de processamento via *SB-Spinning*, destaca-se o acetato de celulose, polímero biocompatível e atóxico derivado da celulose, o que o torna um excelente substituinte ao algodão utilizado nos curativos comerciais [9]. Nanofibras deste material são capazes de mimetizar a morfologia da pele, além de permitirem que sua molhabilidade seja ajustada de acordo com a rugosidade da superfície ou por meio da formulação de blendas com polímeros hidrofílicos [9,10].

Diante do exposto, o estudo apresentado nesta dissertação teve como objetivo desenvolver mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade – de hidrofílica a superhidrofóbica – constituídas majoritariamente por nanofibras de acetato de celulose produzidas por *SB-Spinning*, visando a aplicações como curativos cutâneos. De modo específico, objetivou-se:

- Estudar o comportamento reológico de soluções de acetato de celulose em diferentes sistemas de solventes para permitir sua fiação adequada, assim como manipulá-lo por meio da adição de poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(etileno glicol) (PEG);
- Produzir, por *SB-Spinning*, nanofibras a partir do acetato de celulose e de suas blendas com PEG;

- Otimizar a produção das nanofibras alterando-se os parâmetros da solução e do processamento, incluindo os parâmetros do aparato de fiação e as condições do ambiente durante o processo;
- Caracterizar a morfologia e as propriedades químicas dos materiais obtidos, comparando-se o efeito do teor de PEG – no caso das blendas – e das variáveis de fiação consideradas;
- Avaliar a influência da variação do sistema de solventes utilizado para o preparo das soluções e da umidade relativa durante o processo de fiação, em específico, sobre a molhabilidade dos materiais produzidos, visando-se à obtenção de nanofibras superhidrofóbicas;
- Analisar o desempenho das mantas com gradiente de molhabilidade, assim como das camadas individuais, frente a bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, verificando-se o potencial de aplicação destas como curativos para o tratamento de feridas.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Estrutura cutânea e curativos para o tratamento de feridas**

A pele é um órgão constituído por tecidos multicamadas organizados de maneira hierárquica que representa cerca de 15% da massa corpórea total de adultos, apresentando uma área total próxima de 2 m<sup>2</sup>, fatores que a fazem ser o órgão com maior extensão presente no corpo humano [1,2]. Este órgão desempenha diversas funções vitais uma vez que encontra-se diretamente em contato com o ambiente, sendo essencial para a percepção de estímulos externos e para a modulação de respostas relativas à regulação da temperatura corporal, impulsos sensoriais, síntese de vitaminas, hemóstase – isto é, manutenção do equilíbrio corpóreo –, dentre outras [1,3]. Porém, por manter-se em contato com o meio externo, a pele está mais susceptível e vulnerável à ocorrência de lesões e à presença de contaminantes, a exemplo de bactérias, sendo a sua principal função atuar como uma barreira primária que proporciona proteção contra os fatores mencionados [1,2].

Embora muitas das lesões mais frequentemente encontradas na pele possam ser facilmente cicatrizadas, existem limitações inerentes à recuperação completa das funções e da aparência local, a depender das dimensões e da severidade da ferida [3]. Tais ferimentos subdividem-se em agudos e crônicos, os quais diferenciam-se principalmente com base no tempo necessário para que a cicatrização ocorra integralmente [4]. De maneira geral, feridas agudas são reparadas rapidamente, seguindo o fluxo de tempo esperado para tal de acordo com a severidade do ferimento [4]. Porém, comumente o processo de reparo da pele é afetado e interrompido por aspectos relativos à nutrição celular, suprimento de oxigênio, infecções bacterianas, doenças crônicas, forma de tratamento da ferida, dentre outros [4]. Esses fatores, sobretudo quando associados a lesões extensas, contribuem para o aparecimento de inflamações e infecções que postergam a cicatrização, a qual por convenção para feridas crônicas – comumente denominadas úlceras –, prolongam-se por um período superior à três meses [4].

Como parte colaborativa na cicatrização de ambos os tipos de ferimentos na pele têm-se os curativos, os quais podem atuar ativamente nas diferentes etapas envolvidas no reparo da mesma, com funções adicionais à de barreira inerte contra infecções provenientes do contato com o ambiente externo [1,5]. Novas tecnologias na área de curativos vêm sendo desenvolvidas para que estes possam atuar como um substrato temporário responsável por guiar a migração, proliferação e reorganização das células contidas no meio, além de auxiliar na subsequente infiltração e integração dos tecidos hospedeiros [3]. Tais funções contribuem para um processo de cicatrização mais rápido, indolor e com minimização da possibilidade de infecções por bactérias [6]. Porém, para melhor entendimento da contribuição dos curativos no processo de cicatrização de feridas localizadas na pele, é necessário compreender como este órgão organiza-se e quais são as etapas relativas ao seu reparo.

A pele é constituída a partir da organização e integração de três estruturas distintas, a saber: epiderme, derme e hipoderme (Figura 2.1) [1,3,7]. A epiderme consiste na camada cutânea superficial e que, portanto, interage com o meio externo [3]. Devido a esta interação, esta camada apresenta como função principal assegurar a proteção da pele, prevenindo-a contra infecções, fricções e perda de secreções teciduais, sendo a reconstrução de sua integridade um fator crítico para o reparo do órgão [1,3]. A derme compõe a camada intermediária e compreende em um tecido formado a partir da interconexão entre as camadas papilares e reticulares, ambas componentes da chamada matriz extracelular natural (ECM) [3]. A camada papilar constitui-se principalmente por receptores, a exemplo de capilares, vasos linfáticos e terminações nervosas [3]. Por outro lado, a camada referenciada como reticular é formada por uma rede de fibras de colágeno e elastina, responsáveis por garantir resistência mecânica e flexibilidade à pele [1,3]. A hipoderme (ou tecido adiposo), por sua vez, é a camada subcutânea mais interna cuja função relaciona-se à manutenção das propriedades mecânicas adequadas e à termorregulação corporal [1].

Mediante o aparecimento de um ferimento na pele, o qual pode atingir camadas gradativamente mais profundas a depender de sua severidade, a

regeneração desse órgão subdivide-se em quatro fases dinâmicas e complexas que ocorrem sequencialmente: hemostática, inflamatória, proliferativa e de maturação ou remodelamento (Figura 2.1) [1,3].

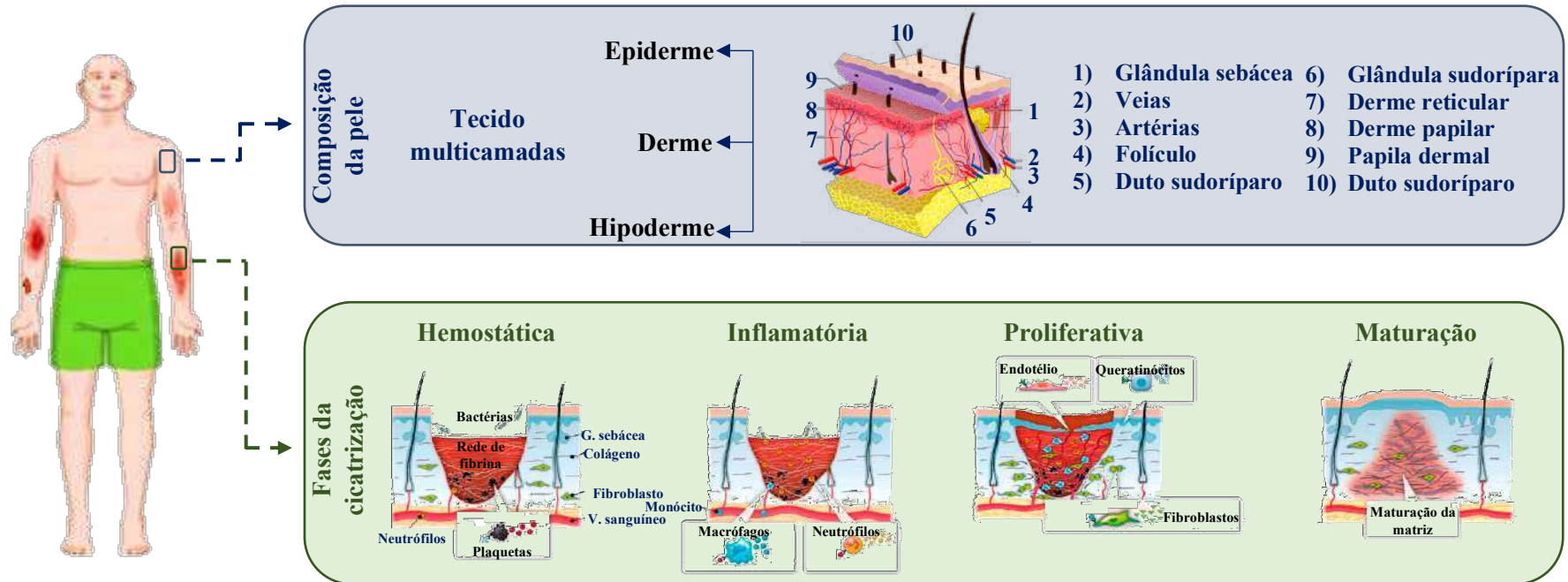


Figura 2.1 – Representação esquemática das camadas (azul) constituintes da pele e das fases (verde) envolvidas no processo de cicatrização de ferimentos na pele (Fonte: Adaptado de [2]).

A fase hemostática inicia-se imediatamente após a ruptura da pele, envolvendo a agregação de plaquetas e a formação de uma rede de fibras de fibrina que são responsáveis por aprisionarem células sanguíneas, plaquetas e plasma [3,8]. Com isso, tem-se a coagulação, processo que ocasiona a interrupção do sangramento [9]. Uma vez ocorrido esse processo, a

cicatrização é rapidamente transferida para a fase inflamatória, etapa em que há a migração de algumas células inflamatórias, como neutrófilos e monócitos, para o ambiente da ferida com o objetivo de iniciar e sustentar a resposta imunológica local [1,3]. Essa fase está associada à remoção de corpos estranhos, bactérias e resíduos de tecidos necrosados, além da secreção de fatores de crescimento que proporcionam a atração contínua de novas células que promovem o reparo tecidual e guiam o processo de cicatrização para a fase proliferativa [3].

A terceira fase, como o nome sugere, relaciona-se à proliferação de novas células na superfície do ferimento, sobretudo fibroblastos e queratinócitos, iniciando-se cerca de três dias após o aparecimento da lesão [1,3]. Nesta etapa tem-se a formação de um tecido de granulação constituído por células inflamatórias, fibroblastos e capilares, simultaneamente à proliferação de novas células que migram para a superfície e se diferenciam para a produção de novas células epiteliais [3]. Esse processo também é acompanhado pela deposição de fibras de colágeno e vascularização do ambiente da ferida [3,8]. A finalização da cicatrização dá-se com a fase de maturação, na qual os fibroblastos diferenciam-se em miofibroblastos com a finalidade de contrair e ocluir a área afetada pelo ferimento, enquanto novas fibras de colágeno são secretadas, depositadas e arranjadas de modo mais consistente nesta área visando preenchê-la [1,3]. Em adição, os capilares derivados da etapa anterior são convertidos em pequenas artérias e veias, de forma que a matriz constituída nas fases anteriores consolide-se em um tecido funcional, o qual pode ser acompanhado da formação de uma cicatriz [3].

Como já mencionado, os curativos consistem em uma parte fundamental no processo de cicatrização dos ferimentos. Para que as fases de reparo da pele ocorram de forma plena, os curativos devem idealmente satisfazer alguns requisitos [3]. Dentre eles, destacam-se características relacionadas à sua composição química e morfologia, a exemplo da biocompatibilidade a fim de evitar inflamações ou liberação de substâncias tóxicas, além de uma estrutura superficial adequada e propriedades bioquímicas capazes de causar interações entre o microambiente da ferida e o curativo, proporcionando a adesão,

proliferação e diferenciação das células [3,10]. Outros aspectos funcionais envolvem a manutenção da umidade local apropriada para prover a hidratação das células simultaneamente à absorção do exsudato secretado pelo ferimento, em adição a resistência mecânica e flexibilidade suficientes para garantir a integridade e evitar a contaminação por bactérias presentes no meio externo devido à ruptura do material [3,10].

Os curativos comercialmente disponíveis mais amplamente utilizados – tal como gaze, ataduras e espumas – apresentam o algodão como componente principal devido à sua biocompatibilidade, afinidade com a pele, em adição a higroscopicidade e hidrofiliçidade [7]. Apesar de conter propriedades interessantes para curativos, esse material não satisfaz completamente os requisitos necessários para tal aplicação, além de atuar limitadamente na cicatrização dos ferimentos em razão da falta de interação com o meio [5,7]. Outro fator de destaque envolve a hidrofiliçidade superficial de tais curativos, que quando elevada demais ocasiona perda excessiva de sangue, alta adesão à pele, com o aparecimento de ferimentos secundários quando o curativo é removido, e o alto acúmulo de exsudato, fator que proporciona a adesão de bactérias e, conseqüentemente, infecções cutâneas [11,12].

Em decorrência das limitações apresentadas pelos curativos comerciais, recentemente vários estudos vêm sendo desenvolvidos de maneira a superar tais deficiências e proporcionar curativos que mimetizem o microambiente do ferimento e que participem ativamente do processo espontâneo de cicatrização da pele, restabelecendo sua integridade estrutural e funcional de maneira mais rápida e efetiva, além de menos dolorosa para o paciente [1,4]. Neste contexto, enfatizam-se os curativos multicamadas com gradiente e assimetria de molhabilidade, nos quais a combinação entre materiais cujas superfícies respondam de maneira distinta frente à presença de fluidos permite um sinergismo de propriedades que contribui para a minimização da adesão de bactérias e para o transporte unidirecional das secreções provenientes da ferida [11,13]. Adicionalmente, destacam-se a absorção e a retenção do exsudato para materiais com superfícies mais hidrofílicas, enquanto superfícies

(ultra/super)hidrofóbicas propiciam a hemostasia e diminuem consideravelmente a adesão de bactérias [6, 14-15].

Diante do exposto, nota-se que curativos obtidos a partir de combinações entre materiais cujas superfícies apresentam diferentes molhabilidades, de maneira a originar um gradiente – crescente ou decrescente – desta propriedade, representam uma alternativa promissora aos curativos comercialmente disponíveis para tratamento de feridas. Porém, primeiramente é necessário compreender os fundamentos relativos à molhabilidade e ao ângulo de contato, assim como a influência das características superficiais do material sobre ambos.

## 2.2 Fundamentos da molhabilidade e do ângulo de contato

A molhabilidade consiste em uma propriedade importante para diversos sistemas, sendo definida como a habilidade de um líquido se espalhar ou molhar a superfície de um substrato sólido no qual está em contato [16]. Quando a gota de um líquido é depositada sobre a superfície de um material, observa-se macroscopicamente o aparecimento de interfaces entre três fases distintas: o sólido (substrato), o líquido (gota depositada) e o vapor (ar circundante) [1,2]. Sob uma perspectiva nanoscópica, o espaço tridimensional em que as moléculas dessas três fases interagem é denominada linha de contato (Figura 2.2) [17]. Mediante tal interação, surge a tensão superficial do líquido, relativa à interface líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ), assim como as tensões interfaciais entre as fases sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ) [18].



Figura 2.2 – Representação das interfaces e tensões interfaciais originadas da deposição da gota de um líquido sobre uma superfície sólida de acordo com o modelo de Young (Fonte: Adaptado de [19]).

Posteriormente à deposição da gota de um líquido sobre uma superfície sólida, devido às interações entre ambas as fases, sob condições de equilíbrio termodinâmico surgem forças de adesão, as quais, juntamente com as forças de coesão do líquido, são fundamentais para a determinação da molhabilidade da superfície [16]. Se as forças de adesão entre o sólido e o líquido forem superiores às forças de coesão entre as moléculas do líquido, então o líquido se espalhará sobre a superfície sólida; caso contrário, o líquido formará uma gota com formato tão mais esférico quanto maior for o grau de repulsão [16]. Logo, a maneira mais frequentemente utilizada para a caracterização da molhabilidade compreende o ângulo de contato, o qual é definido como o ângulo entre a tangente da interface líquido-vapor e a superfície sólida na linha de contato [18].

O primeiro modelo estabelecido para a predição do estado de equilíbrio entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais e superficial de um material foi proposto por Young, em 1805 [16]. Conforme apresenta a Figura 2.2, no equilíbrio, a soma vetorial de tais tensões no ponto de intersecção entre as três fases é indicativa de que o cosseno do ângulo de contato em equilíbrio ( $\theta_e^s$ ) é diretamente proporcional à diferença (em módulo) entre as tensões interfaciais e inversamente proporcional à tensão superficial (Equação 2.1) [20].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta_e^s) \quad (2.1)$$

De acordo com o modelo de Young, a depender do valor de  $\theta_e^s$  obtido, a superfície do substrato pode ser classificada de cinco diferentes maneiras, as quais abrangem desde superfícies superhidrofilicas até superhidrofóbicas (Figura 2.3) [16]. Embora esse modelo compreenda um dos mais aplicados para a determinação do ângulo de contato, o mesmo é válido somente para superfícies sólidas ideais, ou seja, nas quais é possível mensurar apenas um único valor de ângulo de contato [16]. Para satisfazer esse requisito, tais superfícies devem lisas em escala atômica, rígidas, quimicamente homogêneas, além de não poderem ser afetadas por interações químicas, assim como pela adsorção de líquidos ou vapor [16,21]. Porém, na prática, tais condições inexistem, uma vez que as superfícies apresentam imperfeições que resultam

em rugosidade e heterogeneidade química, muitas vezes devido a presença de impurezas [21]. Dessa forma, faz-se necessário o uso de outros modelos para a obtenção de valores de ângulo de contato mais precisos, os quais devem considerar a rugosidade e a variação de composição química superficial [16,21].

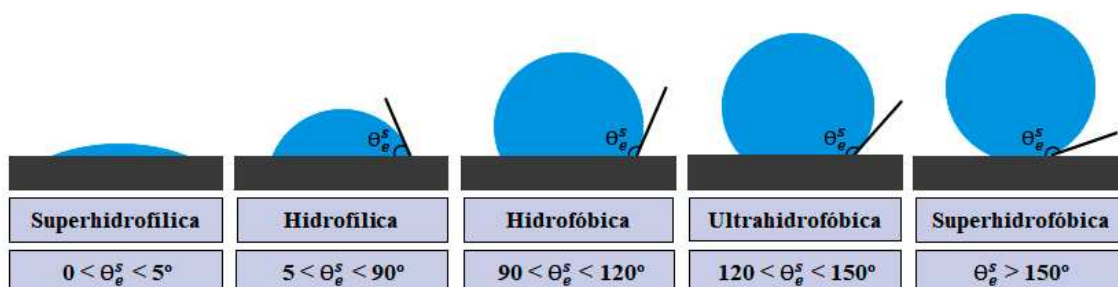


Figura 2.3 – Classificação das superfícies conforme o valor do ângulo de contato em equilíbrio ( $\theta_e^s$ ) previsto pelo modelo de Young (Fonte: Adaptado de [22]).

O primeiro modelo a incluir o efeito da rugosidade superficial sobre o ângulo de contato foi proposto por Wenzel, em 1936 [16]. Segundo ele, quando um substrato apresenta uma superfície rugosa, a área real desta é superior à sua área plana [16,21]. Como consequência, a magnitude da interação entre o líquido e a superfície do substrato torna-se maior na presença de rugosidade, assumindo-se que o líquido adentra as regiões de vale (Figura 2.4 (a)) [16]. Dessa maneira, o ângulo de contato em equilíbrio da superfície rugosa ( $\theta_e^r$ ) pode ser correlacionado com o mesmo parâmetro para a superfície plana ( $\theta_e^s$ ) de acordo com o fator de rugosidade ( $r^w$ ), o qual representa a razão entre a área de contato da interface sólido-líquido real ( $A^r$ ) e a área de contato plana ( $A^s$ , também referida como aparente) (Equação 2.2) [16].

$$r^w = \frac{\cos(\theta_e^r)}{\cos(\theta_e^s)} = \frac{A^r}{A^s} \quad (2.2)$$

Conforme a Equação 2.2,  $r^w$  pode assumir valores maiores ou iguais à unidade, de modo que na última condição o ângulo de contato previsto por Wenzel ( $\theta_e^r$ ) torna-se equivalente àquele determinado pelo modelo de Young [16,23]. Considerando-se  $r^w > 1$ , sob condições hidrofílicas ( $\theta_e^s < 90^\circ$ ), o ângulo de contato mensurado via Wenzel diminui conforme a rugosidade aumenta, de

maneira que a superfície seja mais hidrofílica [24]. Por outro lado, sob condições hidrofóbicas ( $\theta_e^s > 90^\circ$ ), tal ângulo eleva-se juntamente com a rugosidade, resultando em uma maior hidrofobicidade [24].

Outro modelo relevante é o de Cassie-Baxter, proposto em 1944, o qual considera o efeito da heterogeneidade de composição química da superfície sobre o ângulo de contato [16]. Em decorrência desta heterogeneidade, regiões distintas ao longo da superfície apresentarão diferentes tensões interfaciais e superficiais, de forma que essa variação consista em uma barreira contra a movimentação da gota de líquido ao longo da linha de contato [16]. Como consequência, valores distintos de ângulo de contato são determinados em tais regiões [16]. Dessa maneira, conforme o modelo de Cassie-Baxter (Equação 2.3), o ângulo de contato em equilíbrio ( $\theta_e^r$ ) de uma superfície lisa é dado pela média entre os ângulos ( $\theta_i$ ) correspondentes à essas regiões com diferentes composições químicas, cujas frações em termos da área superficial são representadas por  $f_i$  [16].

$$\cos(\theta_e^r) = \sum_{i=0}^n f_i \cdot \cos(\theta_i) \quad (2.3)$$

Embora o modelo de Cassie-Baxter não considere o efeito da rugosidade sobre o ângulo de contato, seu uso pode ser estendido para tal propósito, considerando-se que uma fração da superfície seja ocupada por bolsões de ar (Figura 2.4 (b)) [16]. Pressupondo-se uma superfície constituída por dois componentes (o material do substrato e o ar – para o qual o ângulo de contato é de  $180^\circ$ ), tem-se que o  $\theta_e^r$  para uma superfície rugosa é dado pela Equação 2.4, em que  $f_s$  e  $\theta_s$  representam a fração de área de sólido na interface sólido/ar e o ângulo de contato na superfície sólida plana, respectivamente [16].

$$\cos(\theta_e^r) = f_s \cdot [\cos(\theta_s + 1)] - 1 \quad (2.4)$$

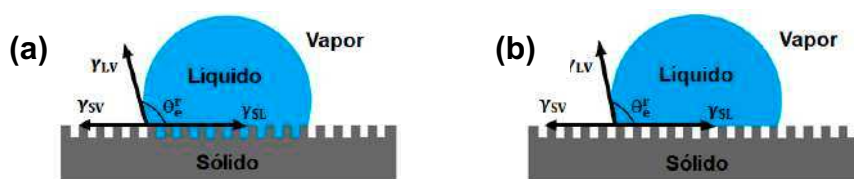


Figura 2.4 – Modelos para a determinação do ângulo em equilíbrio ( $\theta_e^r$ ): a) Wenzel; b) Cassie-Baxter (Fonte: Adaptado de [19]).

As abordagens feitas pelos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter presumem que a gota de líquido depositada sobre a superfície do material encontra-se sob um valor mínimo de energia livre de Gibbs e, portanto, situa-se sob condições estáveis do ponto de vista termodinâmico, resultando no denominado ângulo de contato em equilíbrio [18]. Porém, para a confirmação da superhidrofobicidade de uma superfície, além do fato deste ângulo de contato ser superior a  $150^\circ$ , faz-se necessário avaliar o comportamento da gota sob condições *quasi* estáticas [16,18,20]. Nesse contexto, mensuram-se os ângulos de contato de avanço ( $\theta_a$ ) e de recuo ( $\theta_r$ ) pelo aumento e decréscimo do volume da gota de um líquido, respectivamente, em adição ao ângulo de inclinação crítico ( $\alpha_c$ ) [16,18,21,25].

Como mostra a Figura 2.5, quando o volume da gota aumenta, o valor do ângulo de contato desta é elevado, porém a linha de contato permanecerá inalterada até que  $\theta_a$  seja atingido [18]. Caso o volume da gota seja progressivamente aumentado, observa-se uma movimentação da linha de contato, sem que haja alteração do valor do ângulo de contato [18]. Por outro lado, quando o volume da gota é reduzido, a linha de contato também permanece estática, ocorrendo somente uma mudança do formato da gota até que se obtenha o valor de  $\theta_r$  [18]. Assim como no caso anterior, o decréscimo contínuo do volume desta causará o movimento da linha de contato, mas o ângulo permanece idealmente constante, sendo possível notar alterações a depender do grau de heterogeneidade da amostra analisada [18]. A diferença entre os ângulos  $\theta_a$  e  $\theta_r$  – ou entre os cossenos desses ângulos – é denominada histerese, consistindo em um fator fundamental para a definição da mobilidade

da gota sobre uma superfície [16,18,22]. Quanto maior for a diferença entre tais ângulos, menor será a mobilidade apresentada por esta [16,18].

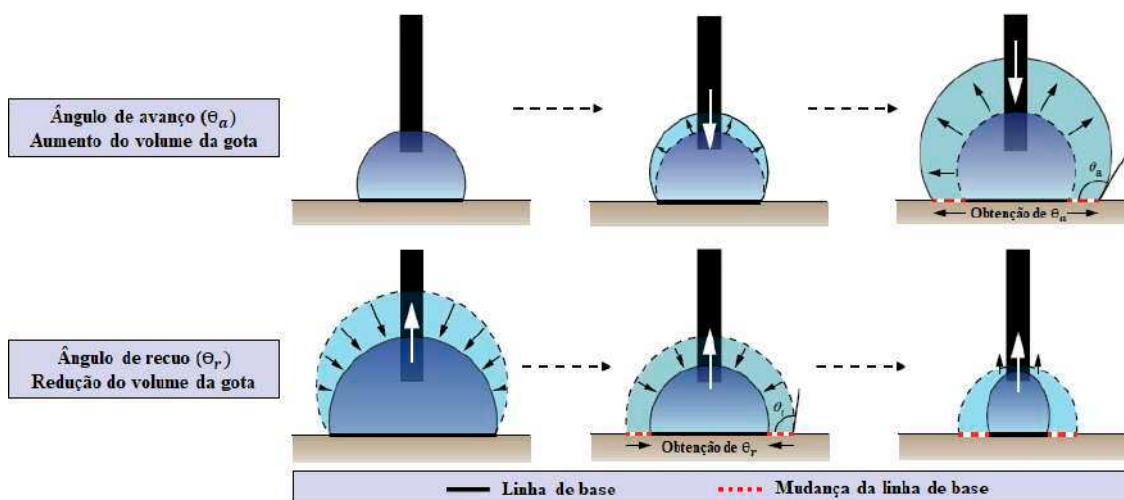


Figura 2.5 – Mudança da linha de base e obtenção dos ângulos de contato de avanço ( $\theta_a$ ) e recuo ( $\theta_r$ ) sob condições metaestáveis (Fonte: Adaptado de [18]).

Diferentemente do apontado pelo ângulo de contato em equilíbrio, quando a histerese é levada em consideração, a gota de um líquido pode posicionar-se em qualquer valor de ângulo de contato – dentro do intervalo abrangido pela histerese – em que haja um valor mínimo de energia livre de Gibbs [18]. Por demonstrar a metaestabilidade da gota, o conhecimento da histerese torna-se essencial para a obtenção de informações a respeito das interações sólido-líquido e, conseqüentemente, da superhidrofobicidade de um material [16,18].

A histerese compreende um dos principais parâmetros que distinguem os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter [16,19]. Apesar de ambos demonstrarem elevados valores de ângulo de contato em equilíbrio em superfícies hidrofóbicas, sobretudo daquelas altamente rugosas, conforme o modelo de Wenzel, a mesma também apresentará elevada histerese, devido ao fato de a fase líquida permear todas as cavidades e poros superficiais [20]. Como resultado, a gota exibirá uma alta interação com a superfície do material, sendo necessárias forças de maior magnitude e, portanto, maior histerese, para movê-la ao longo da superfície [20]. No caso do modelo de Cassie-Baxter, como há a presença de bolsões de ar,

ocorre uma redução significativa da área de contato da gota relativamente à superfície, resultando em baixos valores de histerese [20].

De acordo com a Equação 2.4, a quantidade de ar aprisionada na superfície aumenta conforme a redução do fator  $f$ , conferindo maior rugosidade e ângulo de contato em equilíbrio [20]. Em adição, observa-se uma redução da histerese e de  $\alpha_c$ , o qual representa o ângulo na qual a superfície deve ser inclinada para que a gota comece a rolar e seja eliminada da mesma [19,23]. Esse ângulo pode ser estimado por meio da Equação 2.5, em que  $m$  e  $d$  representam a massa e o diâmetro da gota, respectivamente, e  $g$  consiste na aceleração da gravidade [26].

$$\frac{m \cdot g \cdot \text{sen}(\alpha_c)}{d} \approx \gamma_{LV} \cdot [\text{COS}(\theta_{r,\text{mín}}) - \text{COS}(\theta_{a,\text{máx}})] \quad (2.5)$$

Dessa maneira, há uma maior adequabilidade do modelo de Cassie-Baxter para a caracterização de superfícies superhidrofóbicas comparativamente ao modelo de Wenzel, em função da baixa histerese e valor de ângulo crítico, frequentemente inferior a  $10^\circ$  para tais superfícies [16].

### 2.3 Fiação por sopro em solução (*SB-Spinning*)

A técnica de fiação por sopro em solução (*SB-Spinning*, do inglês *solution blow spinning*) foi inicialmente reportada por Medeiros *et al.* [27] em 2009 e surgiu como uma alternativa às técnicas bem estabelecidas para a produção de fibras poliméricas, a exemplo da fiação por fusão (*melt spinning*), eletrofiação (*electrospinning*) e fiação por sopro de ar quente (*melt blowing*) [27,28]. Este processo utiliza elementos conceituais da eletrofiação e da fiação no estado fundido para a produção de fibras com diâmetros nas escalas micro e nanométricas [29].

Diversas são as vantagens apresentadas pela técnica *SB-Spinning* relativamente àquelas que lhe deram origem [30]. Dentre elas, destaca-se o fato de a mesma não ter amplas limitações em termos de polímeros a serem fiados e solventes necessários para sua solubilização, diferentemente da eletrofiação

– que restringe-se ao uso de solventes com altas constantes dielétricas, uma vez que é necessário garantir a mobilidade de cargas em solução para que haja a obtenção de fibras – e, da fiação por fusão – limitada a polímeros termoplásticos e, portanto, passíveis de amolecimento ou fusão, no caso de materiais semicristalinos [31,32]. Em adição, esse processo exibe elevada produtividade, baixo custo e é escalonável [27,31].

Uma das características mais interessantes e que atraem para o uso desta técnica em aplicações médicas, envolve o fato de não ser necessário utilizar altas temperaturas ou voltagens para a produção das fibras, o que é vantajoso no sentido de permitir a fiação simultânea de células ou outras (bio)moléculas sensíveis a estes estímulos [33]. Adicionalmente, as fibras podem ser depositadas sobre qualquer tipo de superfície, inclusive tecidos biológicos vivos [27,34]. Dessa maneira, tais fatores tornam o *SB-Spinning* bastante promissor nesta área, sobretudo para a produção de curativos, *scaffolds*, sistemas para a liberação controlada de fármacos e vasos sanguíneos artificiais [31,35].

Com relação ao princípio de funcionamento do processo *SB-Spinning* (Figura 2.6 (a)), após a preparação da solução a ser fiada, esta é alimentada no sistema através de uma seringa, a qual é acoplada a uma bomba responsável por manter uma taxa de alimentação constante [30]. Uma fonte de gás comprimido (cilindro ou compressor) – frequentemente ar, nitrogênio ou argônio –, ejeta o gás a uma determinada pressão, que é controlável [27,36]. A seringa contendo a solução e o gás comprimido são conectados a um sistema de bocais concêntricos, em que procede-se à alimentação da solução no bocal interno, podendo-se ajustar a projeção deste, enquanto o fluxo de gás é estabelecido no bocal externo [27,36].

A solução polimérica é bombeada através do bocal interno até atingir o bocal externo, local em que a pressão é mais elevada ( $P_1$ ) devido ao fluxo de gás pressurizado (Figura 2.6 (b)) [30]. Esta pressão reduz-se à pressão atmosférica ( $P_{atm}$ ) na saída do sistema de bocais, causando o aumento da velocidade do gás que flui ao redor do bocal interno, conforme o princípio de

Bernoulli de conversão da variação da pressão em energia cinética [28,33,37]. A geometria do sistema de bocais leva à criação de uma região de baixa pressão ( $P_2$ ) nas adjacências do bocal interno, de forma a constituir uma gota de solução na ponta da agulha [27,28]. Essa gota deforma-se mediante à ação de forças de arraste devidas à diferença de pressão promovida pela passagem de gás através do bocal externo e adquire um formato cônico, similar ao cone de Taylor verificado na eletrofiação [27,33]. Com o prosseguimento da atuação das forças de arraste, sobrepondo-se às coesivas e viscosas, forma-se um jato de solução polimérica a partir do estiramento do cone [27,33].

Uma vez que o jato de solução é ejetado, este é acelerado até ser depositado sobre o coletor, o qual encontra-se a uma certa distância, também controlável (distância de trabalho), podendo permanecer em condição estática ou rotacionar a uma velocidade pré-determinada [30]. Durante este trajeto, tem-se a evaporação do solvente, verificando-se ao final do processo a formação de fibras com diâmetros nas escalas micro ou nanométrica, a depender dos parâmetros do processo de fiação [30].

A morfologia e as propriedades das fibras produzidas por *SB-Spinning* são altamente influenciadas por parâmetros associados à solução polimérica (como viscosidade, teor de sólidos, tensão superficial, massa molar do polímero e volatidade do solvente), ao processamento (como taxa de alimentação, pressão do gás, distância de trabalho e velocidade de rotação do coletor) e às condições ambientais (principalmente temperatura e umidade relativa), os quais podem ser alterados de forma a conferir as propriedades e características desejadas para as fibras [27,32]. Embora os parâmetros relacionados à solução polimérica e ao processamento sejam amplamente estudados, de maneira que seus efeitos sobre a morfologia das fibras sejam em grande parte conhecidos, a influência dos parâmetros ambientais, especificamente da umidade relativa, ainda é muito pouco explorada para esta técnica, visto que a maioria dos estudos sujeita-se às condições ambientes típicas [28]. Medeiros *et al.* [30] observaram que a umidade relativa apresentou um efeito significativo sobre a morfologia de nanofibras de poli(ácido lático) (PLA) produzidas via *SB-Spinning*, uma vez que o aumento da

mesma viabilizou a obtenção de nanofibras porosas, para as quais sugeriu-se aplicação como sistema para a liberação de fármacos [30].

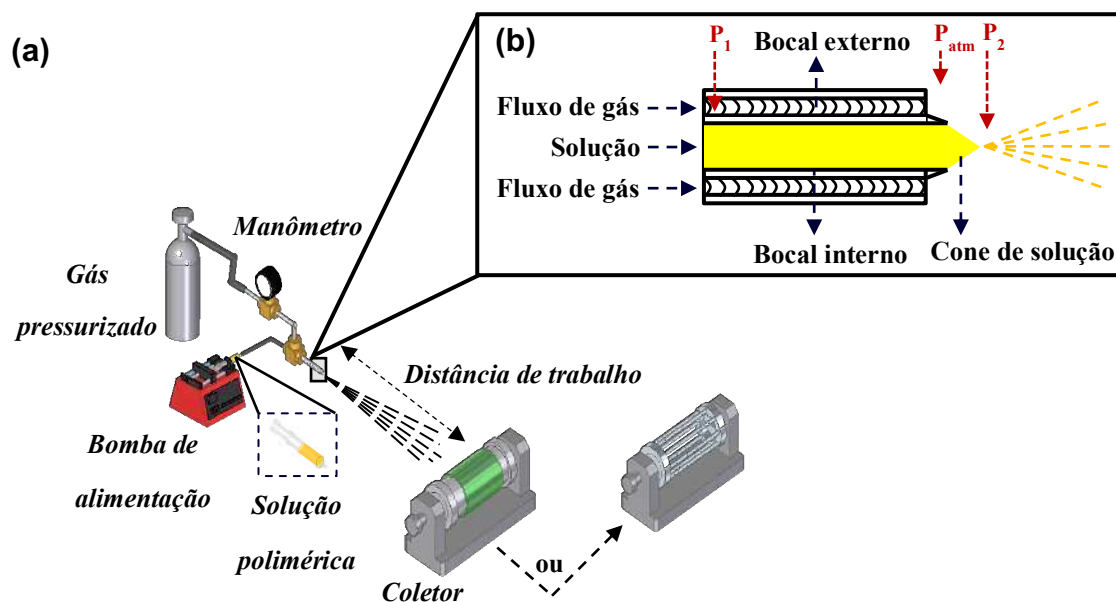


Figura 2.6 – a) Aparato experimental utilizado para a produção de fibras poliméricas pela técnica *SB-Spinning* e b) representação do sistema de bocais concêntricos (Fonte: Própria autora).

Para a técnica de eletrofiação observa-se que a influência da umidade relativa sobre a morfologia das nanofibras é melhor conhecida, estando diretamente associada à evaporação do solvente e ao processo de solidificação das fibras [38]. No caso de polímeros hidrofóbicos e não hidrossolúveis, o aumento do número de moléculas de água no meio resulta na redução da taxa de evaporação do solvente e da quantidade de cargas elétricas presentes no jato, o que faz com que o mesmo seja menos estirado, produzindo fibras com maiores diâmetros [38-40]. Além disso, durante o processo de solidificação, ocorre uma separação de fases entre polímero e solvente, a qual é altamente influenciada pela presença de vapor no meio [38]. Nesse caso, o vapor de água atua como um não-solvente e, portanto, a absorção de moléculas de água pelo jato mediante o aumento da umidade conduz a uma separação de fases prematura e, conseqüentemente, a uma solidificação mais rápida [38]. Com isso,

favorecem-se o aumento do diâmetro e o aparecimento de uma superfície mais rugosa e porosa (Figura 2.7) [38,39].

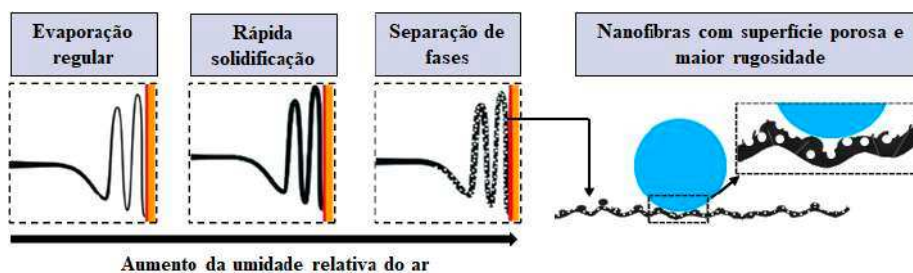
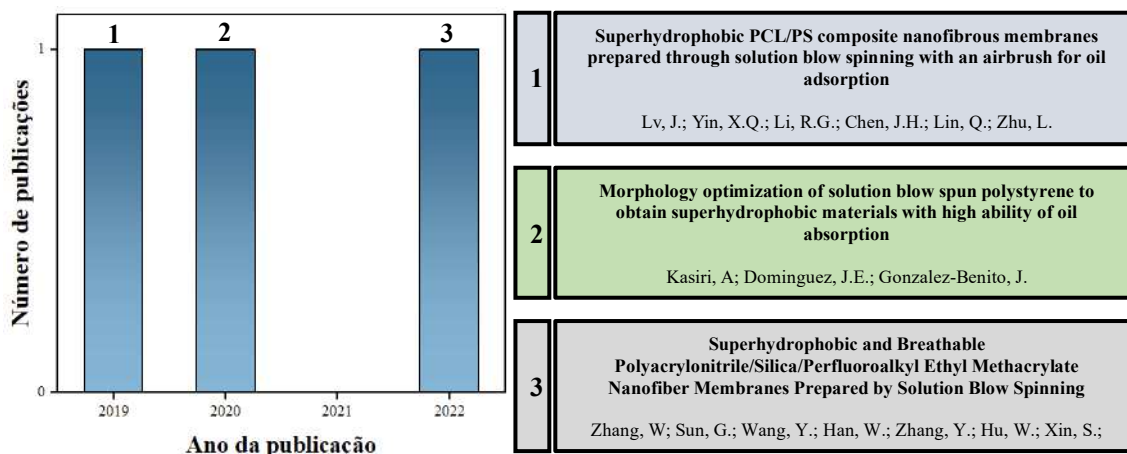


Figura 2.7 – Efeito do aumento da umidade relativa do ar sobre a evaporação do solvente, solidificação e morfologia das nanofibras produzidas via eletrofiação (Fonte: Adaptado de [38]).

Esta última abordagem consiste em uma das estratégias que estão sendo utilizadas em eletrofiação como meio de aumentar a rugosidade da superfície das nanofibras a fim de torná-las superhidrofóbicas [38]. Como exemplo, Zaarour *et al.* [41] produziram nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) sob diferentes umidades relativas, evidenciando que o aumento da umidade permitiu o aparecimento de nanofibras com porosidade – superficial e interna – e, com maior rugosidade, fatores que contribuíram para o aumento do rendimento desses materiais em separar misturas água-óleo [41]. Resultados similares foram obtidos por Lin *et al.* [42] com nanofibras de poliestireno (PS), relativamente à morfologia das nanofibras e à capacidade de separação entre água e óleo [42].

Embora bastante promissora, a técnica de *SB-Spinning* ainda é pouco explorada para a produção de nanofibras superhidrofóbicas, especialmente para aplicações na área médica. Para mencionar, conforme representado na Figura 2.8, até o momento encontram-se na literatura somente três publicações recentes associadas à obtenção de nanofibras superhidrofóbicas por meio da técnica *SB-Spinning*, as quais concentram-se principalmente em aplicações relacionadas à separação de misturas óleo-água. Relativamente a estudos

abrangendo mantas com gradiente de molhabilidade ou assimetria desta propriedade produzidas via *SB-Spinning*, ainda não há publicações reportadas.



*Palavras-chave da busca: (superhydrophobic or superhydrophobicity) and (solution blow spinning or solution blowing or blow spinning or solution blown).*

Figura 2.8 – Número de publicações associadas a nanofibras superhidrofóbicas obtidas por meio da técnica de *SB-Spinning* (Fonte: Web of Science™).

Atualmente, a aplicação mais amplamente reportada consiste em filtros para a separação de misturas água-óleo [42-44]. Dentre as principais estratégias utilizadas para o surgimento da característica superhidrofóbica, destacam-se o uso de polímeros altamente hidrofóbicos, como PS e poldimetilsiloxano (PDMS), assim como a modificação com nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) [42-46]. Como exemplo, Kasiri *et al.* [44] estudaram o efeito dos parâmetros de fiação – concentração da solução, pressão do ar e taxa de alimentação – sobre a morfologia, hidrofobicidade e aplicabilidade de nanofibras de PS para separação de água-óleo, observando que o primeiro parâmetro foi o de maior influência dentre os estudados [44]. Baixas concentrações favoreceram uma maior filtração, visto que resultaram na redução do diâmetro médio das nanofibras e, a depender dos demais parâmetros, no aparecimento de defeitos, tais como gotas, as quais contribuiriam para a superhidrofobicidade dos materiais produzidos [44].

Assim, o estudo do efeito da umidade relativa sobre a morfologia e as propriedades das nanofibras produzidas por *SB-Spinning*, principalmente sobre a rugosidade e a hidrofobicidade de suas superfícies, mostra-se essencial. Seu conhecimento pode auxiliar na melhor compreensão da influência dos parâmetros de fiação e consistir em uma nova abordagem para a produção de nanofibras superhidrofóbicas, sem a necessidade de uso de outros materiais mais hidrofóbicos ou da modificação da composição química da superfície. Porém, apesar desse potencial, faz-se necessário que os materiais utilizados também satisfaçam os requisitos específicos da aplicação pretendida.

#### **2.4 Acetato de celulose**

O acetato de celulose é um polímero obtido por meio da acetilação da celulose, a qual pode ser proveniente de diversas fontes, como algodão, casca de arroz, palha ou bagaço da cana-de-açúcar, dentre outras [47]. Este material foi primeiramente sintetizado por Paul Schützenberger, em 1865, por meio do processamento da polpa de madeira com anidrido acético [48]. A acetilação envolve a substituição parcial dos grupos hidroxila (-OH) presentes nos átomos de carbono localizados nas posições 2, 3 e 6 em cada uma das unidades de anidroglicose constituintes da celulose – as quais são unidas por meio de ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -1,4 produzindo a celobiose, unidade repetitiva da celulose – por grupos acetila (Figura 2.9) [49].

Em escala comercial, a obtenção do acetato de celulose dá-se em ácido acético ou solventes orgânicos, a exemplo do diclorometano (DCM) [49]. Para tal, inicialmente a celulose é submetida a um processo de secagem a fim de que o teor de umidade final contido nesta esteja entre 4 e 7%; teores menores reduzem a reatividade do biopolímero, enquanto que teores maiores resultam em um consumo excessivo de ácido acético e também na degradação da celulose, mediante ao fato de o início da reação ser altamente exotérmico [49]. Após a secagem, procede-se ao pré-tratamento deste biopolímero com ácido acético ou de uma mistura deste com pequenas quantidades de ácido sulfúrico, o qual é frequentemente utilizado como catalisador durante a acetilação [49].

Este pré-tratamento é responsável pelo intumescimento da celulose, fator que confere uma maior acessibilidade aos grupos -OH que serão substituídos no decorrer da reação [49].

Uma vez intumescida, a celulose reage quimicamente com o anidrido acético conforme uma reação de esterificação, a qual inicia-se após a reação das moléculas de água remanescentes no biopolímero – posteriormente à etapa de secagem – com uma fração deste reagente [49]. Nessas condições, tem-se a formação do chamado “ácido acetil-sulfúrico”, o qual pode dissociar-se parcialmente, conforme representado na Figura 2.9. Por meio da reação da celulose com este ácido ou com o íon acílio proveniente de sua dissociação, obtém-se o triacetato de celulose, para o qual todas as hidroxilas foram substituídas por grupos acetila [49]. Atualmente, o mecanismo de reação acima descrito é amplamente aceito, uma vez que justifica a formação de uma pequena quantidade de sulfato de celulose como produto de reação, além do triacetato de celulose [49]. De modo a reduzir a quantidade de grupos acetila nas unidades de anidroglicose – denominada grau de substituição (DS) – o triacetato de celulose ( $2,7 \leq DS \leq 3,0$ ) é parcialmente hidrolisado na presença de ácido acético, permitindo a obtenção do mono ( $0,5 \leq DS \leq 1,5$ ) ou diacetato de celulose ( $2,4 \leq DS \leq 2,6$ ) [49].

Embora este método compreenda o mais utilizado, sobretudo para a produção de acetato de celulose em escala comercial, recentemente estão sendo desenvolvidos alguns métodos alternativos para a produção deste polímero, a exemplo da esterificação por abertura de anel, transesterificação, uso de líquidos iônicos ou superácidos, dentre outros [50]. Em adição, na literatura observa-se um aumento gradativo da quantidade de estudos associados à processos de síntese desse material mais ambientalmente amigáveis, principalmente em termos dos solventes utilizados [50-52]. Como exemplo, Araújo *et al.* [51] produziram acetato de celulose a partir de espigas de milho em um processo envolvendo etapas prévias de tratamento hidrotermal e em uma solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH), seguida da acetilação

utilizando iodo como catalisador em um método livre de solventes como os ácidos acético e sulfúrico [51].

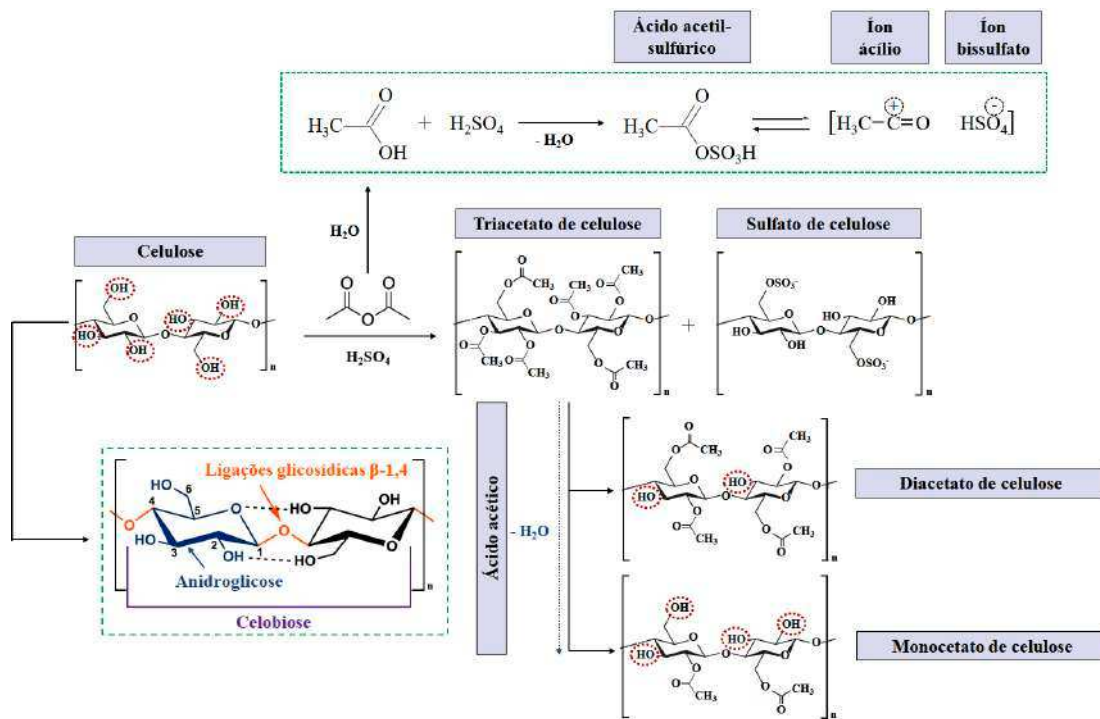


Figura 2.9 – Representação da estrutura da celulose e do processo de obtenção do acetato de celulose a partir deste biopolímero (Fonte: Própria autora).

O acetato de celulose inclui-se entre os derivados da celulose mais utilizados devido ao fato de ser obtido de maneira simples e exibir boas propriedades mecânicas, resistências térmica e química, estabilidade hidrolítica, baixa higroscopicidade e insolubilidade em água [47,49,52]. Além disso, apresenta baixo custo e é facilmente processado por diversas técnicas, fatores que têm viabilizado sua aplicação em filtros, membranas semipermeáveis para processos de separação, fibras têxteis, produtos cirúrgicos, dentre outras [47], [48,53]. Porém, ressalta-se que grande parte das propriedades deste material são amplamente dependentes de seu DS, dentre elas, a solubilidade e molhabilidade, as quais são de grande importância nesta dissertação [54].

A celulose, apesar de conter uma elevada quantidade de grupos -OH em sua estrutura, caracteriza-se por ser insolúvel em água [55]. Tal insolubilidade é decorrente da contribuição de diferentes tipos de interações secundárias, a

saber: interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio [55,56]. As primeiras são observadas na direção axial das unidades de anidroglicose, em que os átomos de hidrogênio das ligações C-H estão posicionados, consistindo em um fator relevante para a insolubilidade deste material em água mediante a menor polaridade desses grupos [56]. Relativamente às segundas, devido ao fato de os grupos hidroxila encontrarem-se em posições equatoriais, permite-se a realização de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, resultando na cristalização da celulose, a qual influencia a sua solubilização [55,56]. Com a substituição por grupos acetila, para  $0,8 < DS < 1,5$ , possibilita-se a solubilização em solventes polares, como água e ácido acético, visto que há uma redução das ligações de hidrogênio e das interações dipolo-dipolo [57]. Porém, o aumento do número de grupos acetila neste polímero faz com que seja necessário o uso de solventes orgânicos apolares para solubilizá-lo [54].

Relativamente à molhabilidade, uma vez que o processo de acetilação conduz à substituição dos grupos -OH da celulose – polares e altamente hidrofílicos – por grupos acetila – apolares e hidrofóbicos –, DS mais elevados resultam em maior hidrofobicidade [57]. Zhou *et al.* [57] observaram mudanças expressivas em termos do ângulo de contato e da energia de superfície de filmes preparados a partir de acetatos de celulose com diferentes DS [57]. Comparativamente aos filmes de acetato de celulose com  $DS = 0,14$ , cujo ângulo de contato aparente e energia livre de superfície foram de  $44^\circ$  e  $59 \pm 4$  mN/m, respectivamente, o aumento de DS para 2,61 resultou na elevação significativa do ângulo de contato para  $132^\circ$  e na redução da energia livre de superfície para  $39 \pm 2$  mN/m [57].

A grande variação da molhabilidade de acordo com o DS do acetato de celulose tem permitido sua utilização em aplicações bastante distintas [58]. Em adição, observa-se também um aumento na quantidade de pesquisas referentes ao desenvolvimento de materiais baseados em acetato de celulose com gradiente de molhabilidade, em que a combinação de diferentes propriedades da superfície pode contribuir não somente para o sinergismo destas, mas também para o surgimento de novas propriedades de interesse a partir de um

mesmo polímero precursor, sem a necessidade de modificações químicas adicionais (distintas da acetilação) e adição de outros materiais [59], [60]. Babar *et al.* [60] produziram mantas bicamadas de acetato de celulose (DS = 2,4) via eletrofiação com gradiente de molhabilidade, avaliando-as quanto à capacidade de transporte de suor para o meio externo [60]. Devido ao DS relativamente elevado do material precursor, as nanofibras apresentaram natureza hidrofóbica, porém a hidrólise destas em NaOH permitiu a obtenção de nanofibras superhidrofílicas, com ângulo de contato aparente inferior a 5° [60]. A junção entre tais camadas com diferentes molhabilidades favoreceu o transporte unidirecional do suor presente na pele da camada hidrofóbica para a camada superhidrofílica com elevada eficiência, além de ter exibido uma alta taxa de transmissão de vapor de água, correspondente a 12 kg/m<sup>2</sup>.dia [60].

Considerando os inúmeros avanços relacionados à nanotecnologia, há grande interesse no uso de nanofibras de acetato de celulose para aplicações médicas, visto que este polímero caracteriza-se por ser biocompatível, atóxico, além de apresentar baixos índices de reações alérgicas e inflamatórias [61,62]. Tais fatores têm possibilitado sua aplicação em *scaffolds* para a regeneração de tecidos, curativos para o tratamento de feridas, sistemas para a liberação controlada de fármacos, imobilização enzimática, dentre outras [61]. Outro atrativo para a aplicação deste material nesta área, especialmente em curativos e *scaffolds*, inclui sua similaridade em termos de composição química com os glucosaminoglicanos, polissacarídeos encontrados na superfície das células e na ECM que são responsáveis pela modulação de vários processos biológicos, a exemplo da adesão, migração e proliferação celular, em adição à coagulação sanguínea e regeneração de tecidos [63,64].

Dentre as inúmeras tecnologias disponíveis para a produção das nanofibras desse material, a mais amplamente reportada consiste na eletrofiação. Até o momento há uma quantidade pequena de publicações relativas ao processamento deste material via *SB-Spinning*, especificamente, não havendo registros para aplicações médicas. Khansari *et al.* [65] foram os primeiros a reportar a obtenção de nanofibras contendo acetato de celulose por

meio desta técnica [65]. No caso, foram produzidas nanofibras a partir de blendas de acetato de celulose e poliacrilonitrila (PAN), em proporção 1:1 v/v, utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente [65]. Como resultado, houve a formação de nanofibras bastante finas, com diâmetro médio de  $259 \pm 55$  nm, contendo poucos defeitos e dispostas aleatoriamente sobre o coletor [65].

Claro *et al.* [66] foram pioneiros na produção de nanofibras contendo elevados teores de acetato de celulose via *SB-Spinning*, as quais foram posteriormente desacetiladas e estudadas para aplicações como substrato e camada interstrato dielétrica para eletrônica flexível [66]. Para isso, o acetato de celulose foi solubilizado em um sistema binário de solventes constituído pelos ácidos acético e fórmico, em proporção de 2:1 v/v [66]. Foram obtidas nanofibras a partir de soluções com concentração de 8% m/v de acetato de celulose contendo teores de até 0,4% m/v de PEO, cuja adição mostrou-se essencial para a obtenção de nanofibras isentas de defeitos, devido às interações químicas entre os dois polímeros e ao aumento do grau de emaranhamento entre as cadeias poliméricas após o uso de pequenas quantidades de PEO [66].

Dessa maneira, considerando as propriedades intrínsecas do acetato de celulose em conjunto com as vantagens apresentadas pela técnica *SB-Spinning*, observa-se que nanofibras constituídas por este polímero apresentam um enorme potencial de aplicação como curativos, especialmente por mimetizarem a composição química e a estrutura hierárquica constituinte da ECM [63]. Porém, a depender do DS do acetato de celulose – sobretudo para graus mais elevados –, a elevada hidrofobicidade constitui um impeditivo para a aceleração do processo de regeneração, uma vez que faz-se necessário manter um ambiente com umidade adequada para favorecer o desenvolvimento celular e, conseqüentemente, a cicatrização da pele [67]. Uma alternativa viável para superar essa limitação e manter o uso de acetato de celulose com maior DS consiste no desenvolvimento de blendas poliméricas com polímeros mais hidrofílicos apropriados para esta aplicação, sendo que um candidato consiste no PEG [68].

## 2.5 Poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(etileno glicol) (PEG)

O PEG compreende em um material sintetizado por meio da polimerização aniônica via abertura de anel do óxido de etileno, a qual é iniciada por meio do ataque nucleofílico do íon alcóxido sobre o anel epóxido [69,70]. A depender do grau de polimerização e, conseqüentemente, da massa molar, o PEG pode ser classificado como um oligômero ou polímero, principal fator que o distingue do PEO [69]. Frequentemente o PEG apresenta baixas massas molares, a qual situa-se entre 500 e 20.000 g/mol; acima do valor máximo dessa faixa, tal material passa a ser denominado como PEO [69,70]. Porém, com a finalidade de ampliar a possibilidade de utilização do PEG, sobretudo para aplicações na área médica, normalmente estes são modificados de forma a apresentarem um ou dois terminais contendo grupos funcionais, sendo estes chamados monometóxi ou dihidróxi PEG (Figura 2.10), respectivamente [69].

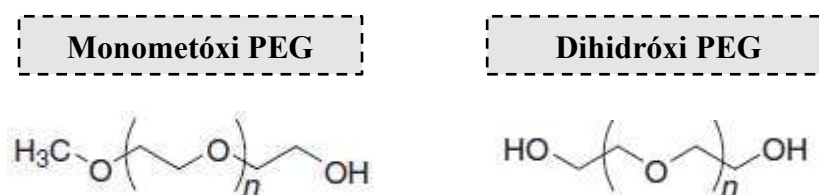


Figura 2.10 – Estruturas químicas do PEG pós-modificação: monometóxi e dihidróxi (Fonte: Adaptado de [69]).

Em função da estrutura química advinda de ambos os tipos de modificação, o PEG apresenta um balanço entre as forças hidrofóbicas exercidas pelas unidades etilênicas e as interações hidrofílicas provenientes dos átomos de oxigênio presentes nos grupos terminais [69]. Com isso, observa-se uma elevada solubilidade deste material em água e em uma grande gama de solventes orgânicos, em adição à uma ampla compatibilidade do mesmo relativamente a outros polímeros ou (bio)moléculas contendo grupos funcionais de hidrofílicos à hidrofóbicos, característica que o torna um material versátil para diferentes aplicações [69].

Atualmente, as aplicações mais relevantes do PEG concentram-se nos âmbitos médico e farmacêutico devido à sua baixa citotoxicidade, biocompatibilidade, capacidade de modulação da umidade do ferimento e por estimular o desenvolvimento das células epidérmicas [68,71]. Tais características e propriedades têm estimulado o desenvolvimento de diversos estudos relacionados à aplicação deste material em curativos, *scaffolds*, sistemas de liberação controlada de fármacos, vacinas, dentre outras, inclusive com aprovação da *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) [72-75].

Devido ao fato de apresentar elevada natureza hidrofílica, o uso do PEG torna-se adequado como meio de modificar as propriedades de superfície de materiais mais hidrofóbicos, como o acetato de celulose [68]. Spasova *et al.* [68] produziram nanofibras a partir de blendas de acetato de celulose (DS = 2,4) e PEG via eletrofiação, observando uma redução significativa do valor de ângulo de contato aparente de  $120 \pm 3^\circ$  para  $0^\circ$  após a adição de 10% m/m de PEG [68]. Logo, a adição de pequenos teores de PEG pode auxiliar na manutenção da molhabilidade do acetato de celulose e produzir blendas com características promissoras para aplicações em curativos, considerando as propriedades inerentes a cada um dos materiais e o sinergismo de propriedades advindo da combinação entre ambos. Dessa maneira, neste trabalho selecionou-se o PEG como um meio de aumentar a hidroflicidade da superfície das nanofibras de acetato de celulose, visando torná-la adequada para compor a camada hidrofílica das mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material

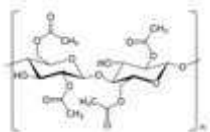
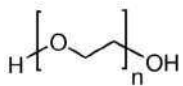
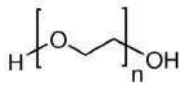
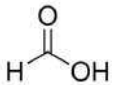
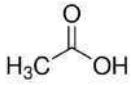
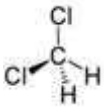
Os polímeros utilizados para a obtenção das nanofibras – acetato de celulose (39,2 - 40,2% em massa de grupos acetila), PEO e PEG – foram adquiridos da Sigma Aldrich. Para o preparo das soluções poliméricas aplicaram-se como solventes os ácidos fórmico (pureza  $\geq 99,7\%$ ) e acético glacial ( $\geq 98,0\%$ ), em adição ao diclorometano (DCM,  $\geq 99,5\%$ ), os quais foram fornecidos pela Êxodo Científica, Dinâmica Contemporânea LTDA e Synth, respectivamente. Algumas propriedades desses materiais poliméricos e solventes encontram-se compiladas na Tabela 3.1. Todos os materiais e reagentes citados foram utilizados sem tratamento prévio.

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Aparato da técnica de *SB-Spinning*

As nanofibras de acetato de celulose – puras e contendo diferentes teores de PEG – foram produzidas por meio da técnica de *SB-Spinning*. O equipamento é composto por uma bomba de injeção e uma fonte de ar pressurizado, as quais apresentam como função alimentar a solução polimérica no bocal interno, sob uma determinada taxa e, o gás no bocal externo, a uma dada pressão, respectivamente. As nanofibras obtidas foram diretamente depositadas sobre um coletor metálico revestido com uma folha de alumínio ou contendo hastes, rotacionando sob uma velocidade controlada e posicionado a uma distância de trabalho conhecida. Ressalta-se que para a fiação de cada uma das camadas da manta foram utilizadas diferentes instrumentações para o mesmo aparato, assim como parâmetros da solução (solvente e teor de sólidos), de processamento (pressão, taxa de alimentação, distância de trabalho e rotação do coletor) e ambientais (temperatura e umidade relativa) distintos, os quais serão especificados para cada camada. Finalizada a fiação, as nanofibras foram incubadas em estufa durante 24 h a 40°C para a remoção de eventuais solventes residuais.

Tabela 3.1 – Estrutura química, propriedades e características dos materiais poliméricos e solventes utilizados para a obtenção das nanofibras via *SB-Spinning*.

Polímero/ Solvente	Estrutura química	Massa molar (g/mol)	Parâmetros de solubilidade generalizado [(MPa) <sup>1/2</sup> ]				P <sub>vapor</sub> (mmHg)	T <sub>ebulição</sub> (°C)
			$\delta_d$	$\delta_h$	$\delta_p$	R		
Acetato de celulose		50.000 ( $\bar{M}_n$ )	18,2	10,8	12,4	7,4	–	–
PEO		400.000 ( $\bar{M}_v$ )	18,2	8,4	8,6	12,8	–	–
PEG		8.000 ( $\bar{M}_v$ )	17,0	8,9	10,7	13,9	–	–
Ácido fórmico		46,03	14,3	16,6	11,9	–	40	101
Ácido acético		60,05	14,5	13,5	8,0	–	15	118
Diclorometano (DCM)		84,93	18,2	6,1	6,3	–	400	40

### 3.2.2 Nanofibras hidrofóbicas

Para a produção das três camadas com molhabilidade distintas constituintes da manta, primeiramente procedeu-se à obtenção das mesmas de maneira individual, iniciando-se com as nanofibras hidrofóbicas, compostas majoritariamente por acetato de celulose. Uma vez que as condições determinadas para a fiação destas nanofibras e os resultados obtidos foram utilizados como referência para a produção das nanofibras componentes das camadas hidrofílica e superhidrofóbica da manta, um estudo mais aprofundado a respeito do sistema de solventes selecionado, dos regimes de diluição das soluções poliméricas preparadas, da influência da adição de PEO e do efeito das variáveis de processamento do *SB-Spinning* visando à otimização destas foi efetuado. Para isso, o procedimento para a produção das nanofibras hidrofóbicas subdividiu-se em cinco etapas, as quais encontram-se resumidamente representadas na Figura 3.1 e serão detalhadas nas seções seguintes.

- *Etapa 1 – Definição do sistema de solventes para o preparo das soluções*

A primeira etapa envolvida na obtenção de nanofibras hidrofóbicas consistiu na seleção de um sistema de solventes adequado para a solubilização do acetato de celulose, considerando-se o grau de substituição específico em uso neste trabalho. Para isso, recorreu-se ao parâmetro de solubilidade generalizado proposto por Hansen, de acordo com os valores apresentados para os polímeros e solventes na Tabela 3.1. De maneira simplificada, elaborou-se o círculo de solubilidade bidimensional dos materiais poliméricos utilizando as coordenadas polares ( $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) destes, as quais foram comparadas e correlacionadas aos mesmos parâmetros dos diferentes solventes previamente escolhidos, com a finalidade de verificar a possibilidade de solubilização do acetato de celulose e em quais proporções volumétricas isto era viabilizado no caso de uma mistura entre os solventes. Ressalta-se que os valores de  $\delta_d$  foram desconsiderados nesta análise, visto que exibem pequena variação relativamente aos demais.

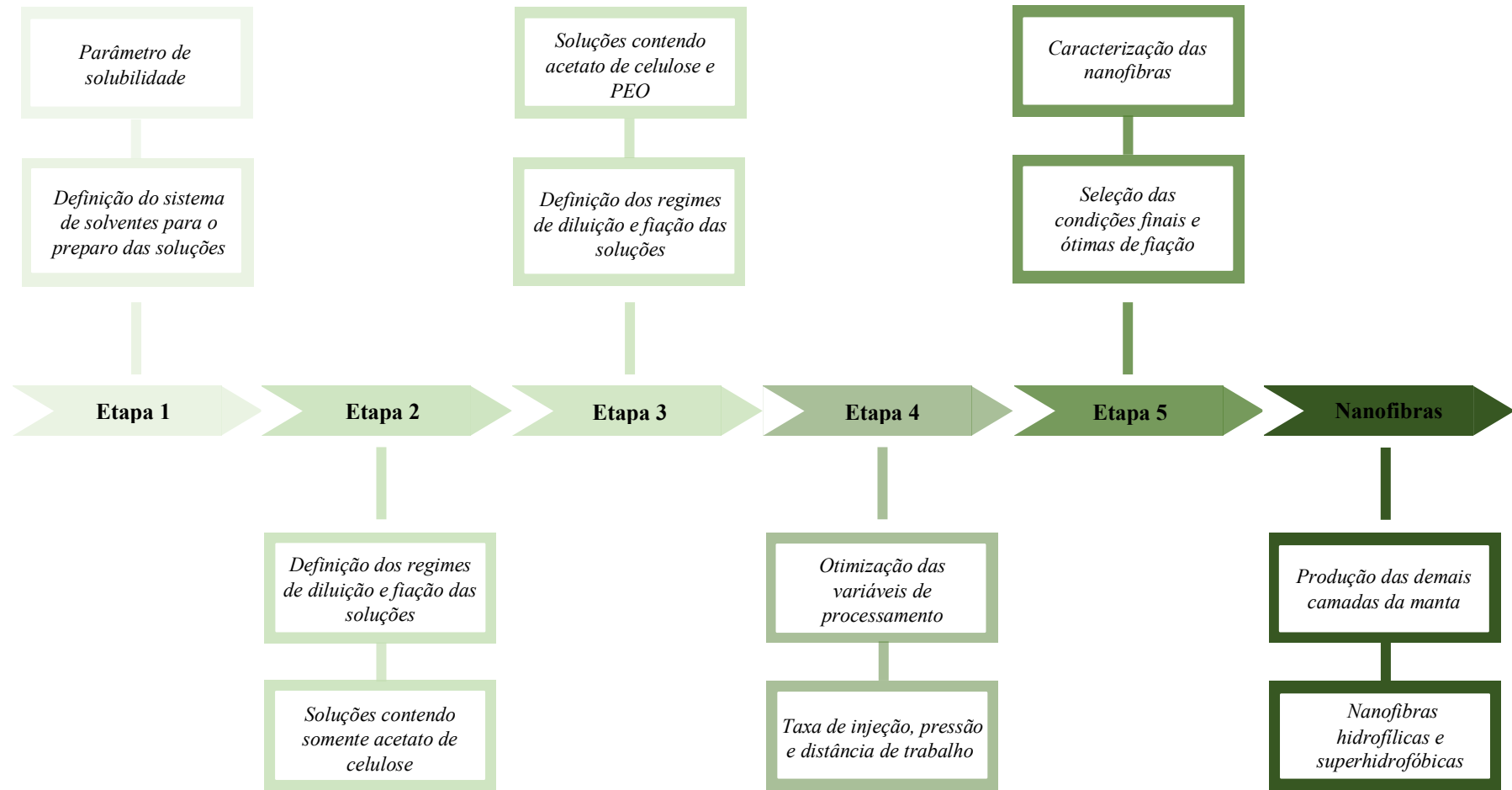


Figura 3.1 – Etapas envolvidas na obtenção das nanofibras de acetato de celulose constituintes da camada hidrofóbica da manta (Fonte: Própria autora).

- *Etapa 2 – Definição dos regimes de diluição e fiação das soluções contendo somente acetato de celulose*

Previamente à produção de nanofibras baseadas em acetato de celulose via *SB-Spinning*, foi efetuado um estudo reológico das soluções precursoras da formação destas via reometria rotacional, objetivando definir o intervalo de concentrações em que haveria maior adequabilidade e probabilidade de obtenção de nanofibras homogêneas e contendo poucos defeitos. Para esse propósito, foram preparadas soluções de acetato de celulose com concentrações entre 1 e 20% m/v, as quais foram elevadas a cada 1% m/v, utilizando como solventes os ácidos fórmico e acético em proporção volumétrica de 2:1. Após 24 h sob agitação magnética a 300 rpm e temperatura ambiente, o comportamento reológico das soluções foi analisado em regime permanente. A partir dos resultados de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para as diferentes concentrações, procedeu-se à elaboração da curva de viscosidade em função da concentração da solução visando à obtenção dos regimes de diluição diluído, semidiluído e concentrado para uma taxa de cisalhamento específica.

A taxa de cisalhamento à qual as soluções poliméricas estão sujeitas durante o processo de fiação foi estimada considerando-se que o bocal interno do sistema de *SB-Spinning*, ou seja, a região da ponta da agulha em que tais soluções fluem, apresenta um fluxo análogo ao observado quando um polímero é avaliado em um reômetro capilar. Neste tipo de reômetro, a taxa de cisalhamento na parede do capilar ( $\dot{\gamma}_w$ ) pode ser estimada conforme a Equação 3.1 para fluidos Newtonianos, em que Q corresponde à vazão da solução polimérica na saída do capilar e,  $R_c$  ao raio deste. De maneira análoga, no *SB-Spinning* tem-se que Q é equivalente a taxa de alimentação da solução ( $T_{\text{alimentação}}$ , em ml/h) e  $R_c$  é o raio da ponta da agulha (em m = 0,25 mm). Como resultado, obtém-se uma taxa de cisalhamento atuando na ponta da agulha equivalente a aproximadamente  $227 \text{ s}^{-1}$ , porém como referência utilizou-se  $215 \text{ s}^{-1}$ , valor mais próximo determinado por meio das medidas em regime permanente realizadas.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4.Q}{\pi.R_c^3} \approx \frac{4.T_{alimentação}}{\pi.R_c^3} \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 ressalta que a taxa de cisalhamento estimada possui ampla dependência com relação à taxa de alimentação da solução polimérica, de maneira com que regimes de diluição para concentrações distintas possam ser obtidos. Assim, no presente estudo considerou-se como referência uma taxa de alimentação de 10 ml/h, valor selecionado a partir dos resultados notados por meio da otimização deste parâmetro para a fiação das soluções baseadas em acetato de celulose. Além disso, esta equação é válida apenas para fluidos Newtonianos, comportamento não observado para as soluções trabalhadas nessa dissertação, porém fez-se uso da mesma somente para ter-se uma estimativa da taxa de cisalhamento, uma vez que métodos que permitam mensurar com precisão este parâmetro para o sistema *SB-Spinning* ainda não foram reportados.

Uma vez determinado o intervalo de concentrações referente ao regime semi-diluído, o qual é de interesse para o processo de fiação devido ao fato de as soluções apresentarem viscosidade e grau de emaranhamento entre as cadeias poliméricas adequado para o processamento, um volume de 16 ml das soluções de acetato de celulose foi preparado (conforme procedimento descrito anteriormente para a análise reológica) e inserido no aparato de *SB-Spinning* (Figura 3.2).

As soluções foram fiadas conforme condições reportadas na literatura, isto é, taxa de alimentação, pressão e distância de trabalho correspondentes a 10 ml/h, 30 psi e 30 cm, respectivamente. Temperatura e umidade relativa foram mantidas sob as condições ambientes. Os materiais produzidos nesta etapa foram denotados por  $X_{CA}$ , em que X representa a concentração total da solução de acetato de celulose, em % m/v.

- *Etapa 3 – Definição dos regimes de diluição e fiação das soluções contendo acetato de celulose e PEO*

Com a finalidade de aumentar a estabilidade do jato e o rendimento do processo *SB-Spinning*, além de minimizar a incidência de defeitos – a exemplo de gotas e *beads* – nas nanofibras, procedeu-se à substituição de uma concentração fixa e equivalente a 0,24% m/v de acetato de celulose por PEO para todas as soluções mencionadas na etapa anterior, mantendo-se o uso dos ácidos fórmico e acético em proporção de 2:1 v/v como solventes e a concentração total das mesmas constantes. O comportamento reológico em regime permanente destas soluções foi avaliado, objetivando a obtenção dos regimes de diluição para uma taxa de cisalhamento de  $215\text{ s}^{-1}$ , conforme Etapa 2. Neste caso, a nomenclatura X\_Y foi utilizada como referência para as formulações envolvidas nesta etapa, sendo X e Y as concentrações de acetato de celulose e PEO, respectivamente, ambas em % m/v.

Para a melhor compreensão da influência da incorporação de PEO às nanofibras de acetato de celulose, estudou-se o comportamento do PEO durante o processo de fiação. Para isso, 16 ml de soluções com concentrações baixas – entre 0,12 e 0,48% m/v, sob incrementos a cada 0,12% m/v – constituídas exclusivamente por PEO foram preparadas e fiadas via *SB-Spinning*, considerando-se uma taxa de alimentação da solução polimérica e pressão do ar equivalentes a 10 ml/h e 30 psi, respectivamente. Depositaram-se os materiais resultantes numa folha de alumínio posicionada sobre um coletor metálico rotacionando a 180 rpm e posicionado a uma distância de 30 cm do sistema de bocais concêntricos. Tais soluções e as nanofibras delas provenientes foram representadas por Y\_PEO, em que Y consiste na concentração de PEO, em % m/v, usada para o preparo destas.

- *Etapa 4 – Otimização das variáveis de processamento da técnica SB-Spinning*

Para a otimização das condições de fiação, soluções com concentração total de 8% m/v contendo 0,24% m/v de PEO foram preparadas, sendo

posteriormente processadas sob diferentes variáveis de processamento – a saber pressão (20; 30; 40; 50; 60 psi), taxa de alimentação (5; 7,5; 10; 12,5; 15 ml/h) e distância de trabalho (10; 20; 30; 40; 50 cm) –, as quais foram variadas sistematicamente. Devido ao fato de tais parâmetros não terem sido alterados concomitantemente, no caso em que uma determinada variável não foi modificada, a pressão, a taxa de alimentação da solução polimérica e a distância de trabalho foram mantidas em 30 psi, 10 ml/h e 30 cm, respectivamente. Além disso, as condições ambientais permaneceram similares durante o processo de fiação de todas as formulações, sob temperatura de 25 a 30°C e umidade relativa entre 30 e 40%.

- *Etapa 5 – Seleção das condições finais e ótimas para a fiação de nanofibras de acetato de celulose e PEO*

O efeito das variáveis de processamento sobre a fiação foi avaliado, considerando-se características como a estabilidade do jato formado na ponta da agulha, o espalhamento de nanofibras na capela em que o equipamento localiza-se, o rendimento do processo de fiação e a morfologia das nanofibras para a seleção das condições finais pós-otimização. A partir dos melhores resultados obtidos considerando-se tais quesitos, adicionalmente aos valores de ângulo de contato estático, selecionou-se uma única condição de fiação – considerando-se os valores de taxa de alimentação, pressão do ar e distância de trabalho –, a qual foi aplicada para a produção das nanofibras constituintes das demais camadas da manta.

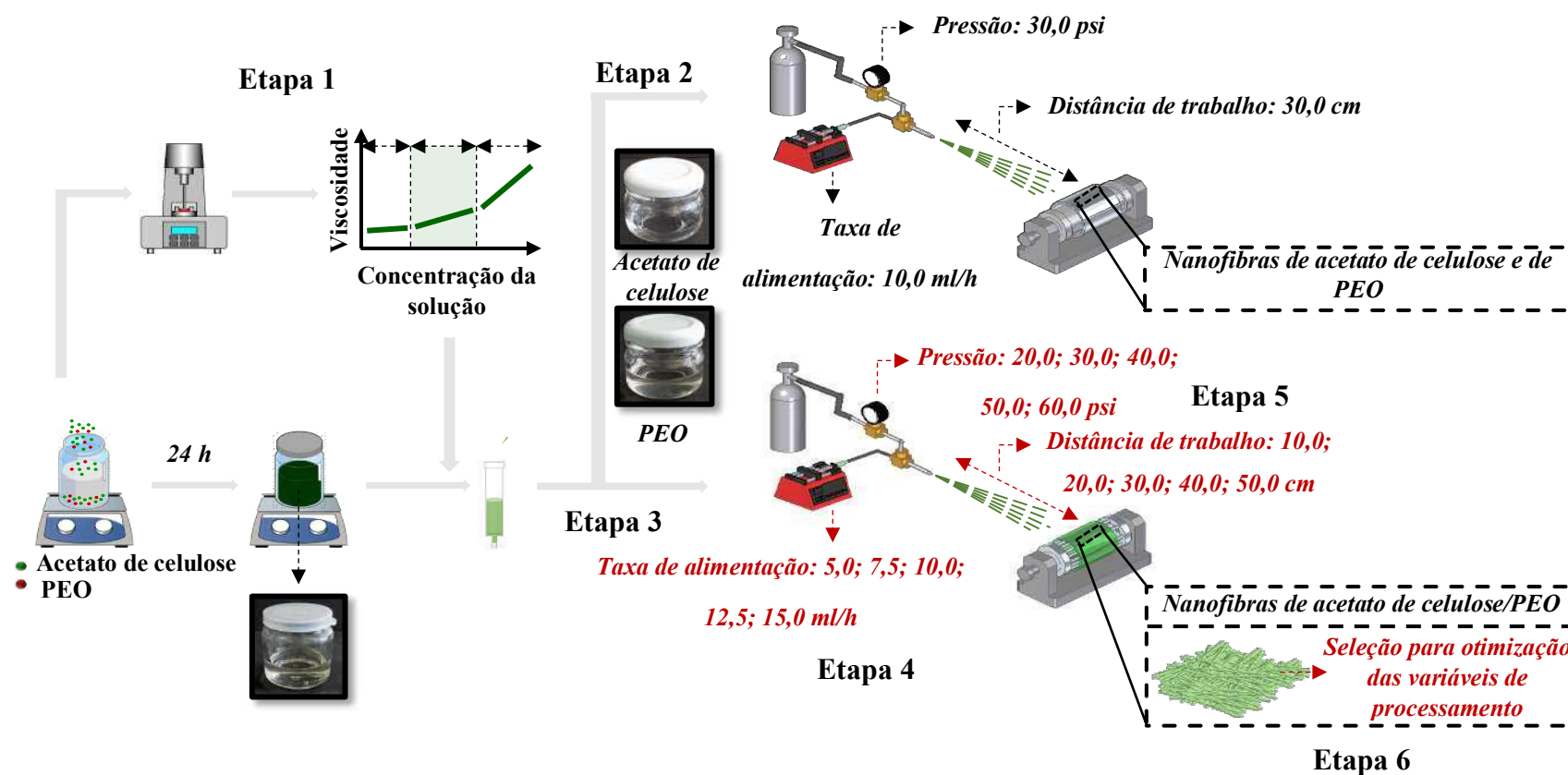


Figura 3.2 – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de fiação via *SB-Spinning* das nanofibras de acetato de celulose/PEO constituintes da camada hidrofóbica (Fonte: Própria autora).

### 3.2.3 Nanofibras superhidrofóbicas

Como estratégias para tornar a superfície das nanofibras baseadas em acetato de celulose e PEO superhidrofóbicas, estudaram-se os efeitos da variação da umidade relativa durante a fiação e do uso de um sistema de solventes mais volátil sobre sua morfologia e seu ângulo de contato (Figura 3.3).

Relativamente à primeira estratégia, foram formuladas soluções com concentração total de 8% m/v, sendo 0,24% m/v correspondente ao PEO, utilizando como solventes os ácidos fórmico e acético (2:1 v/v), seguindo a metodologia descrita para as nanofibras da camada hidrofóbica. Em seguida, as nanofibras foram produzidas aplicando-se as mesmas condições determinadas após a otimização dos parâmetros de fiação – ou seja, pressão, taxa de alimentação e distância de trabalho equivalentes a 30 psi, 10 ml/h e 30 cm, respectivamente –, alterando-se somente a umidade relativa durante o processo. Para tal, um umidificador (HC026, Multilaser, Brasil) e um desumidificador de ar (Compact Íon, Desidrat, Brasil) foram usados para ajustar a umidade relativa entre 10 e 100%, com incrementos de 10%. No caso de umidades relativas inferiores a 30%, também foi usada uma chapa aquecedora (AMA10, Allerbest, Brasil) em conjunto com o desumidificador reduzir mais significativamente a umidade. Ao final do processo de fiação, as nanofibras foram incubadas em estufa a 40°C durante 24 h para a remoção de eventuais solventes residuais.

Quanto à segunda estratégia, a fim de reduzir o ponto de evaporação do sistema de solventes, foi efetuada a formulação de uma mistura ternária de solventes por meio da combinação entre os ácidos fórmico e acético, na mesma proporção utilizada previamente, com DCM, solvente que apresenta um ponto de evaporação significativamente menor que os demais, conforme indicado na Tabela 3.1. Nesta etapa, investigou-se a influência individual da proporção volumétrica entre os solventes (ácidos fórmico e acético:diclorometano) para valores de 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 e 5:5. A composição, a concentração total da solução – 8% m/v, sendo 0,24% m/v de PEO – e as variáveis de fiação permaneceram inalteradas. Tais formulações foram nomeadas por X\_Y\_C, em que C representa a proporção (em volume) entre os ácidos fórmico e acético para DCM.

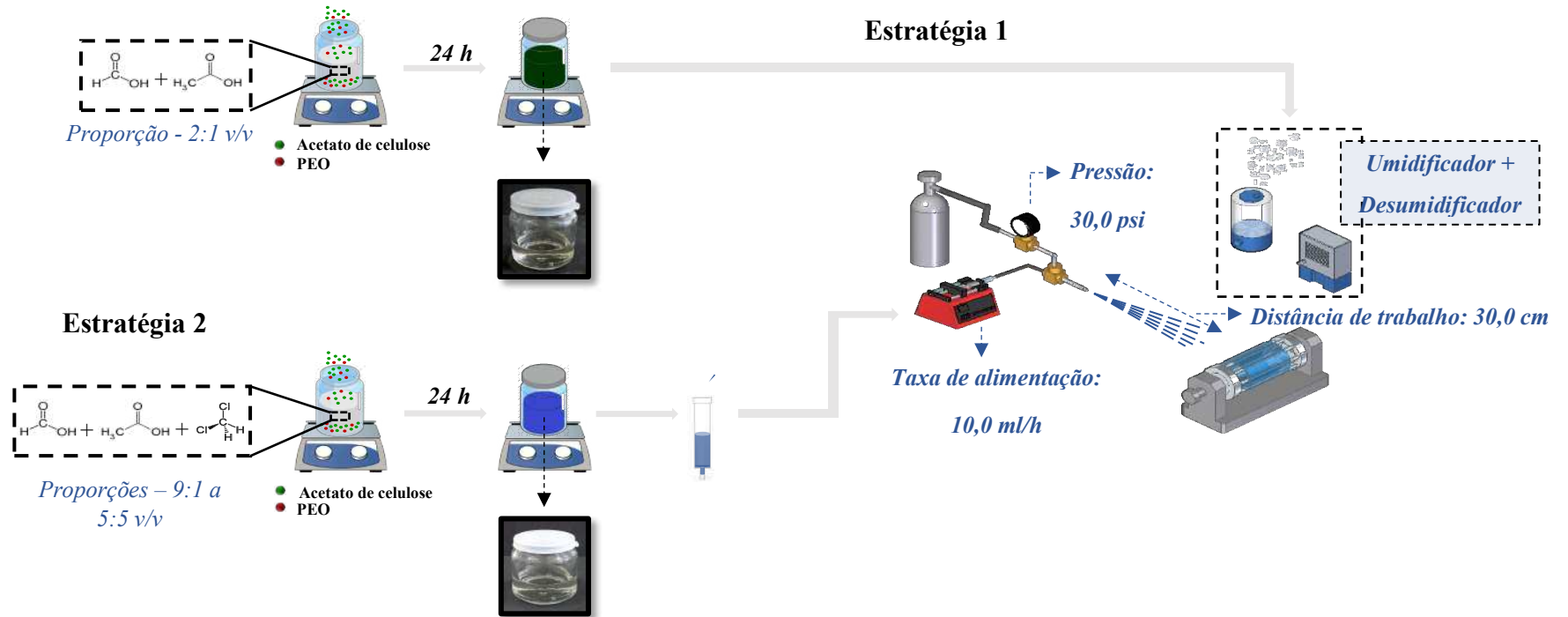


Figura 3.3 – Representação esquemática do processo de fiação via *SB-Spinning* das nanofibras de acetato de celulose/PEO, enfatizando as estratégias utilizadas para torná-las superhidrofóbicas (Fonte: Própria autora).

### 3.2.4 Nanofibras hidrofílicas

As nanofibras constituintes da camada hidrofílica foram produzidas a partir da substituição parcial do teor de acetato de celulose por PEG. Dessa maneira, foram preparadas soluções com concentração total de 8 e 10% m/v, consistindo em 0,24% m/v destas em PEO e mantendo-se o uso dos ácidos fórmico e acético em proporção volumétrica de 2:1 como solventes. Para a formulação das blendas, a proporção entre acetato de celulose e PEG foi variada considerando-se teores de 1% m/m e de 5 até 50% m/m de PEG, o qual foi elevado sob incrementos de 5% m/m. Decorrido o período de 24 h para a solubilização dos polímeros nos dados solventes, tais soluções foram processadas via *SB-Spinning* conforme as variáveis de processamento pós-otimização determinadas para as nanofibras da camada hidrofóbica (de acordo com o procedimento mostrado na Figura 3.2), considerando-se temperaturas entre 25 e 30°C e umidades relativas de 30 a 40%. Essas soluções foram denominadas por W (A:B)\_Y, em que W representa a concentração (em % m/v) de acetato de celulose e PEG conjuntamente, A:B indica a proporção (em massa) entre acetato de celulose e PEG, respectivamente e, Y refere-se à concentração (em % m/v) de PEO na solução preparada.

### 3.2.5 Rendimento do processo de fiação

O rendimento do processo de fiação ( $R_{fiação}$ ) foi estimado considerando-se a razão entre a massa de nanofibras obtidas ( $m_{nanofibras}$ ) e a massa total de polímeros utilizada para o preparo das soluções precursoras da formação destes materiais ( $m_{polímeros}$ ), ou seja, CA, PEO e PEG – no caso das nanofibras hidrofílicas –, conforme demonstra a Equação 3.2. Para este cálculo, usaram-se somente as nanofibras depositadas sobre o coletor para a obtenção do parâmetro  $m_{nanofibras}$ , desconsiderando-se a parcela que depositou-se sobre as paredes da capela em que o equipamento de *SB-Spinning* se localiza, uma vez que a utilização das mesmas não seria adequada para a aplicação pretendida.

$$R_{fiação}(\%) = \frac{m_{nanofibras}}{m_{polímeros}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.6 Filmes por evaporação de solvente

A critério de comparação e para a melhor compreensão das alterações morfológicas decorrentes da substituição parcial do acetato de celulose pelo PEG, em adição às nanofibras constituintes da camada hidrofílica foram produzidos filmes via evaporação de solvente (ou *casting*) para as seguintes concentrações: 10\_CA, 9,76\_0,24, 9,76 (95:5)\_0,24; 9,76 (90:10)\_0,24, 9,76 (50:50)\_0,24. Para isso, conforme representado na Figura 3.4, foram preparados 16 ml destas soluções, os quais foram mantidos sob agitação à temperatura ambiente durante 24 h. Após este período, as formulações foram transferidas para uma placa de Petri e acondicionadas em uma estufa com circulação forçada de ar (Q314M222, Quimis, Brasil) a 40°C durante 24 h para secagem completa.

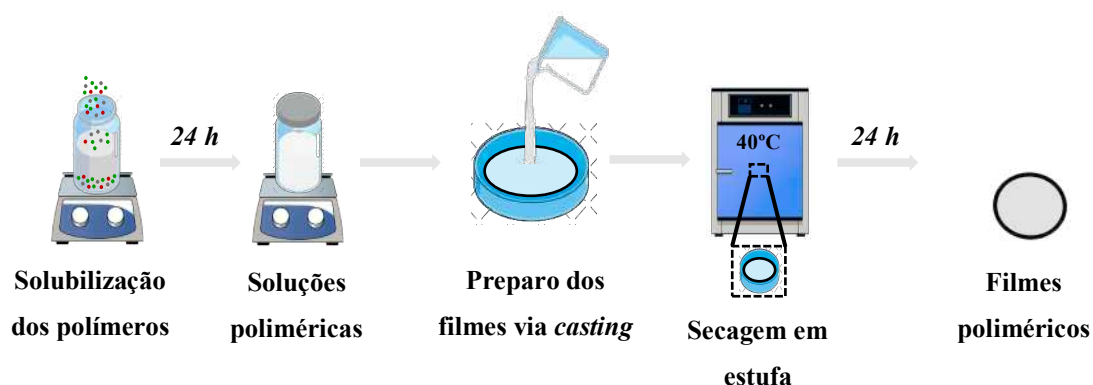


Figura 3.4 – Representação esquemática da preparação de filmes poliméricos baseados em acetato de celulose/PEG/PEO via evaporação de solvente (Fonte: Própria autora).

### 3.2.7 Imersão das nanofibras em água deionizada

Com a finalidade de avaliar a mudança de morfologia, assim como a possibilidade de solubilização do PEG presente nas nanofibras da camada hidrofílica, as nanofibras contendo teores de PEG correspondentes a 5, 10 e 50% m/m, em adição às isentas desse polímero, foram imersas em água deionizada durante um período de 5 h. Para isso, amostras com dimensões de 10 x 20 mm<sup>2</sup> foram posicionadas sobre uma placa de Petri e sobre as suas superfícies procedeu-se com o gotejamento de água deionizada em volume suficiente para cobrir toda a área. Ao final desse período, removeu-se o volume

de água remanescente nas placas e inseriram-se as nanofibras foram inseridas em estufa com circulação forçada de ar (Q314M222, Quimis, Brasil) a 40°C durante 24 h. Posteriormente, a morfologia de tais amostras foi analisada via MEV e comparada às dos materiais não imersos.

### 3.2.8 Comportamento reológico em regimes permanente e oscilatório

O comportamento reológico das soluções poliméricas formuladas para a obtenção das nanofibras foi avaliado em regimes permanente e oscilatório em um reômetro rotacional (MCR 301, Anton Paar GmbH, Áustria). As medidas em regime permanente foram efetuadas considerando-se dois regimes de cisalhamento consecutivos, em que a taxa de cisalhamento foi variada linearmente entre 1-10 s<sup>-1</sup> e 10-1000 s<sup>-1</sup>. As análises em regime oscilatório, por sua vez, foram realizadas na região de viscoelasticidade linear dos polímeros, sob uma deformação equivalente a 1% e frequência angular entre 1 e 500 rad/s, a qual foi elevada de forma logarítmica. Em ambos os casos, utilizou-se a geometria *double-gap* ( $\varnothing_{\text{externo}} = 26,7$  mm;  $\varnothing_{\text{interno}} = 24,7$  mm; Comprimento = 40,0 mm) e as amostras foram mantidas sob cada taxa de cisalhamento – para as medidas em regime permanente – e frequência angular – para as medidas em regime oscilatório – por um período de 1 s.

Para as soluções constituídas por acetato de celulose e PEO com baixa concentração, ou seja, entre 0,12 e 0,48% m/v, as análises foram conduzidas de maneira distinta, uma vez que os parâmetros mencionados anteriormente mostraram-se inadequados para a observação do comportamento reológico das mesmas devido às suas baixas viscosidades. Dessa forma, para as medidas em regime oscilatório prosseguiu-se com o uso da geometria *double-gap*, porém sob um único ciclo de cisalhamento entre taxas de 1 e 1000 s<sup>-1</sup>. A geometria de cilindros concêntricos ( $\varnothing = 28,9$  mm; Comprimento = 40,0 mm) foi utilizada para a avaliação em regime oscilatório, sob frequências angulares de 0,1-500 rad/s, mantendo-se a deformação em 1%. Diferentemente das soluções com concentrações maiores, nesse caso as amostras permaneceram sob cada taxa de cisalhamento e frequência angular por 10 s. Todas as medidas, independente da concentração, foram realizadas a temperatura ambiente.

### 3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das nanofibras e filmes baseados em acetato de celulose, PEO e PEG foram caracterizados via MEV (JSM – 6510, Jeol, Japão). Para tal, as amostras foram inicialmente recobertas com uma camada com espessura de 10 nm de ouro por meio de um pulverizador catódico (EM ACE600, Leica Microsystems, Alemanha) e, posteriormente, analisadas sob uma tensão de aceleração de 5 e 10 kV – no caso das amostras com baixa e altas concentrações, respectivamente – e distância de trabalho correspondente a 10 mm. A partir das micrografias com aumentos de 5.000 x, foram determinados os diâmetros e os ângulos de inclinação das nanofibras por meio do *software* ImageJ (National Institutes of Health – NIH, Bethesda, EUA), sendo seus valores médios e desvios padrão representados pela média aritmética entre 300 diferentes medidas obtidas a partir de nanofibras distintas. Em adição, foram determinadas as espessuras de cada uma das camadas componentes da manta com gradiente de molhabilidade com base em 10 medidas distintas a partir das micrografias de suas seções transversais. Para tal, optou-se por cortar cuidadosamente as mantas multicamadas com o auxílio de uma tesoura para a análise da seção transversal, diante da dificuldade em se proceder com a fratura criogênica de nanofibras.

### 3.2.10 Ângulo de contato

A molhabilidade das nanofibras e dos filmes produzidos foi caracterizada utilizando-se um tensiômetro óptico equipado com uma câmera (Theta Lite, Biolin Scientific, Finlândia), sendo o ângulo de contato das mesmas medido conforme o modelo de Young-Laplace mediante a deposição de uma gota de água deionizada (Milli-Q®) com volume de 5 µl sobre suas superfícies. Cada amostra foi avaliada automaticamente durante 120 s, sendo obtidas cinco imagens por segundo. O ângulo de contato médio para cada tempo foi calculado considerando-se a média aritmética dos ângulos mensurados nas extremidades esquerda e direita por meio do *software* OneAttention. A partir dos valores determinados para cinco diferentes medidas, obteve-se o ângulo de contato

médio e seu respectivo desvio padrão para um tempo pré-determinado de 5 s, o qual foi selecionado devido ao fato de ser considerado como o tempo de referência para a classificação de uma superfície como superhidrofílica [18].

Em adição aos resultados obtidos estaticamente, para as formulações selecionadas para a composição das mantas multicamadas, assim como para ambos as faces da mesma – isto é, hidrofílica e superhidrofóbica –, o comportamento da gota também foi avaliado sob condições quase-estáticas. Dessa maneira, os ângulos de contato  $\Theta_a$  e  $\Theta_r$  foram mensurados automaticamente pelo mesmo equipamento utilizado para as análises estáticas, considerando-se o aumento e o decréscimo do volume da gota de água deionizada, respectivamente. Para isso, gotas com volume de 2,5  $\mu\text{l}$  foram depositadas sucessivamente sobre a superfície das nanofibras a uma taxa de 0,5  $\mu\text{l/s}$  durante 120 s e, posteriormente, foram removidas da superfície sob as mesmas condições. Os ângulos  $\Theta_a$  e  $\Theta_r$  foram determinados como sendo os valores para os quais observou-se primeiramente a movimentação da linha de contato para ambos os casos. A partir dos resultados obtidos, a histerese ( $H$ ) foi calculada pela Equação 3.3, sendo este um parâmetro fundamental para a predição da superhidrofobicidade de um material [18]. As médias e os desvios padrões calculados foram obtidos considerando-se cinco diferentes medidas.

$$H = \theta_a - \theta_r = \cos \theta_a - \cos \theta_r \quad (3.3)$$

### **3.2.11 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier**

Informações qualitativas acerca da composição química, dos grupos funcionais e interações químicas entre o acetato de celulose e PEO e, para as nanofibras hidrofílicas, destes materiais com PEG, foram investigadas via espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR (Vertex 70, Bruker, Alemanha) em conjunto com o acessório de reflectância total atenuada (ATR). Para as amostras em forma de nanofibras e filmes foram coletados espectros para números de onda entre 4.000 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , totalizando em 128 varreduras com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  para cada espectro. Todas as

análises foram efetuadas em uma temperatura de 25°C, aproximadamente, e umidade relativa equivalente a 40%. Com a finalidade de comparar as amostras e obter informações adicionais relacionadas à adição de PEG às nanofibras, os espectros foram normalizados relativamente à banda posicionada a 1375 cm<sup>-1</sup>, a qual refere-se à vibração de dobramento da ligação -C-H dos grupos CH<sub>3</sub> nos anéis acetilados do acetato de celulose [76]. Esta foi selecionada porque sua posição e intensidade não se alteraram após a modificação das nanofibras; assim, o valor de reflectância desta banda foi considerado como equivalente a 1,0 e o restante dos espectros foram ajustados com base neste valor de referência.

### 3.2.12 Transmissão de vapor de água

A análise da taxa de transmissão de vapor de água (WVTR, do inglês *water vapor transmission rate*) foi efetuada com o intuito de complementar as avaliações da capacidade de uso das mantas para a aplicação pretendida. Para tal, as mantas multicamadas, assim como cada uma das camadas individuais, foram cortadas em quadrados com dimensões de 35 x 35 mm<sup>2</sup> e, posteriormente, afixadas às bordas de recipientes cilíndricos com 25 mm de diâmetro do bocal preenchidos com 7,5 ml de água deionizada utilizando uma fita de teflon para prevenir a perda de água na forma de vapor através da borda dos recipientes. Em seguida, as amostras foram incubadas em estufa durante 24 e 48 h sob temperatura de 30°C e umidade relativa de 50%, como mostra a Figura 3.5 (a). Recipientes isentos de mantas e contendo somente água deionizada foram utilizados como controle

A WVTR foi mensurada de acordo com a Equação 3.4, em que  $\Delta m$  representa a variação da massa do conjunto (em g) em um intervalo de tempo  $t$  (em h) e  $A$  consiste na área efetiva de transmissão (em m<sup>2</sup>), calculada a partir do diâmetro do bocal do recipiente. No caso das mantas multicamadas, tal procedimento foi realizado para as faces hidrofílica e superhidrofóbica das mesmas. Ao final do período de 48 h, as mantas foram pesadas novamente – com massa relativa denotada por  $m_{\text{pós-48 h}}$  – a fim de evidenciar uma possível adsorção de água pela superfície inferior das amostras a partir da correlação

entre os valores obtidos e a massa inicial das amostras. Os testes foram efetuados de acordo com a norma ASTM E96 – 95 e em triplicata [77].

$$WVTR (g/m^2.d) = \frac{\Delta m}{t \cdot A} \times 24 \quad (3.4)$$

### 3.2.13 Capacidade de absorção de água

Com a finalidade de avaliar o potencial de aplicação das mantas multicamadas como curativos, a capacidade de absorção de água destas e das camadas que as constituem individualmente foi investigada. Para isso, as amostras mencionadas foram cortadas com dimensões de 20 x 20 mm<sup>2</sup> e, em seguida, foram imersas em 5 ml de água deionizada durante 1 h a temperatura ambiente. Logo após este período, os materiais foram removidos da água, drenados por 60 s e levemente secos com um papel de filtro para a remoção do excesso de água presente na superfície, como mostra a Figura 3.5 (b). A determinação do percentual de absorção de água (WAC, do inglês *water absorption capacity*) deu-se por meio da Equação 3.5, em que  $m_{inicial}$  e  $m_{final}$  representam as massas das amostras antes e após a imersão, respectivamente.

$$WAC (\%) = \frac{m_{final} - m_{inicial}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (3.5)$$

Por critérios comparativos, após a determinação da capacidade de absorção de água das mantas, estas foram mantidas em estufa a 40°C durante 48 h para a secagem completa, sendo posteriormente pesadas novamente – resultando no parâmetro  $m_{pós-secagem}$  – para a verificação de uma possível redução da massa relativamente à massa inicial devido à presença de componentes hidrossolúveis (PEO e PEG). Para todas as amostras, as análises foram realizadas em triplicata.

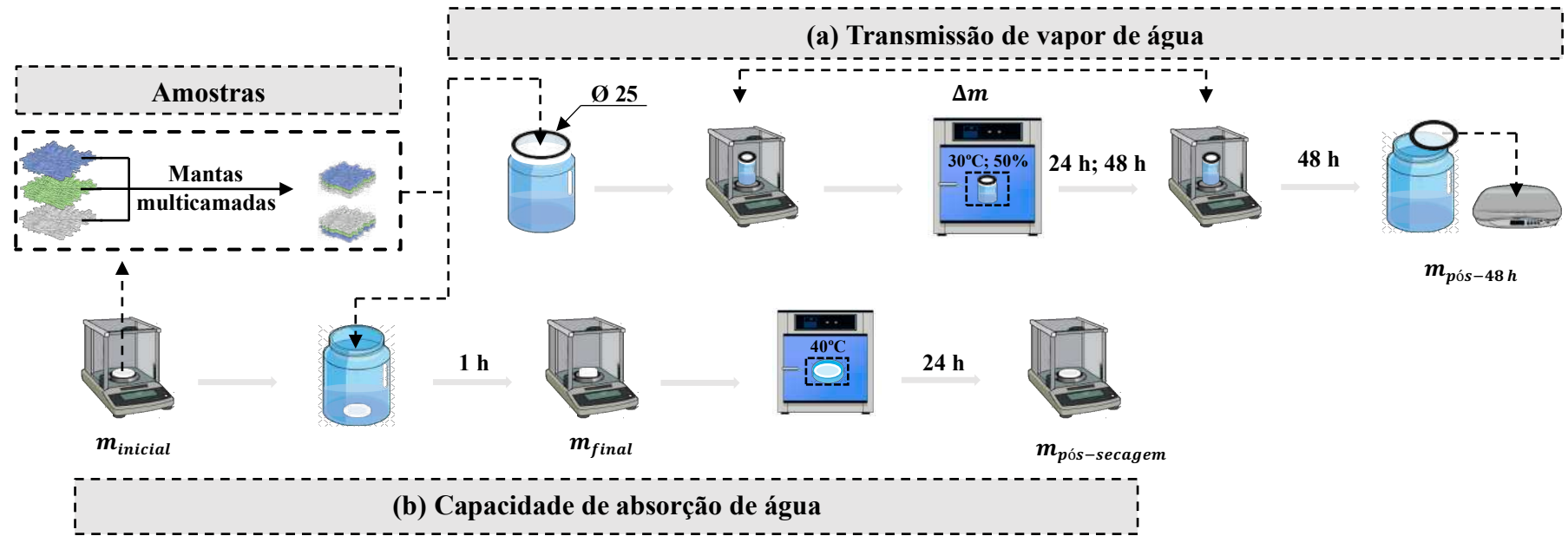


Figura 3.5 – Representação esquemática dos procedimentos experimentais utilizados para a determinação da taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) e da capacidade de absorção de água (WAC) das nanofibras (Fonte: Própria autora).

### 3.2.14 Testes de atividade antibacteriana

O teste de adesão de bactérias foi realizado de acordo com a norma ISO 22196 com algumas modificações, como evidencia a Figura 3.6 [78]. Para tal, as mantas multicamadas, assim como cada uma das camadas que as constituem, foram cortadas em amostras com área de 1 cm<sup>2</sup> e, ambas as suas faces, foram esterilizadas com luz UV durante 30 min cada. O mesmo procedimento foi efetuado com uma peça de poli(metacrilato de metila) (PMMA) de mesmas dimensões, a qual consistiu no controle positivo dos experimentos. Diluições seriadas dos inóculos bacterianos (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ou *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) foram feitas com a finalidade de atingir uma concentração de bactérias final equivalente a 1.10<sup>7</sup> UFC/ml. Um volume de 80 µl dos inóculos foram pipetados diretamente em uma placa de 24 poços e, em seguida, as mantas de nanofibras foram depositadas sobre a gota de inóculo. As amostras foram incubadas a 37°C e sob umidade relativa superior a 90% durante 24 h. Visando recuperar as bactérias da superfície das mantas, os poços foram lavados com 2 ml de caldo Müller-Hinton e as amostras foram transferidas para tubos Falcon e sonicadas a uma frequência de 40 Hz por 10 min. Após 15 min, 100 µl da suspensão resultante foi diluída em série por 10 vezes em solução salina (NaCl, 0,86%), plaqueadas em ágar Müller-Hinton e novamente incubada a 37°C por 24 h. O número de colônias foi registrado por meio do método da gota descrito por Miles *et al.* [79] usado para determinar o número de bactérias viáveis (em UFC/ml) nas amostras. A contagem de células viáveis foi representada por meio da média entre três replicatas independentes.

### 3.2.15 Análise estatística dos dados

Os dados quantitativos foram avaliados estatisticamente via Análise de Variância (ANOVA) ao nível de significância ( $\alpha$ ) de 0,05. No caso em que os resultados provenientes dessa análise indicaram uma diferença significativa entre os dados, estes foram comparados por meio do teste de Tukey, sob o mesmo  $\alpha$ . Todas as análises foram conduzidas em triplicata, no mínimo.

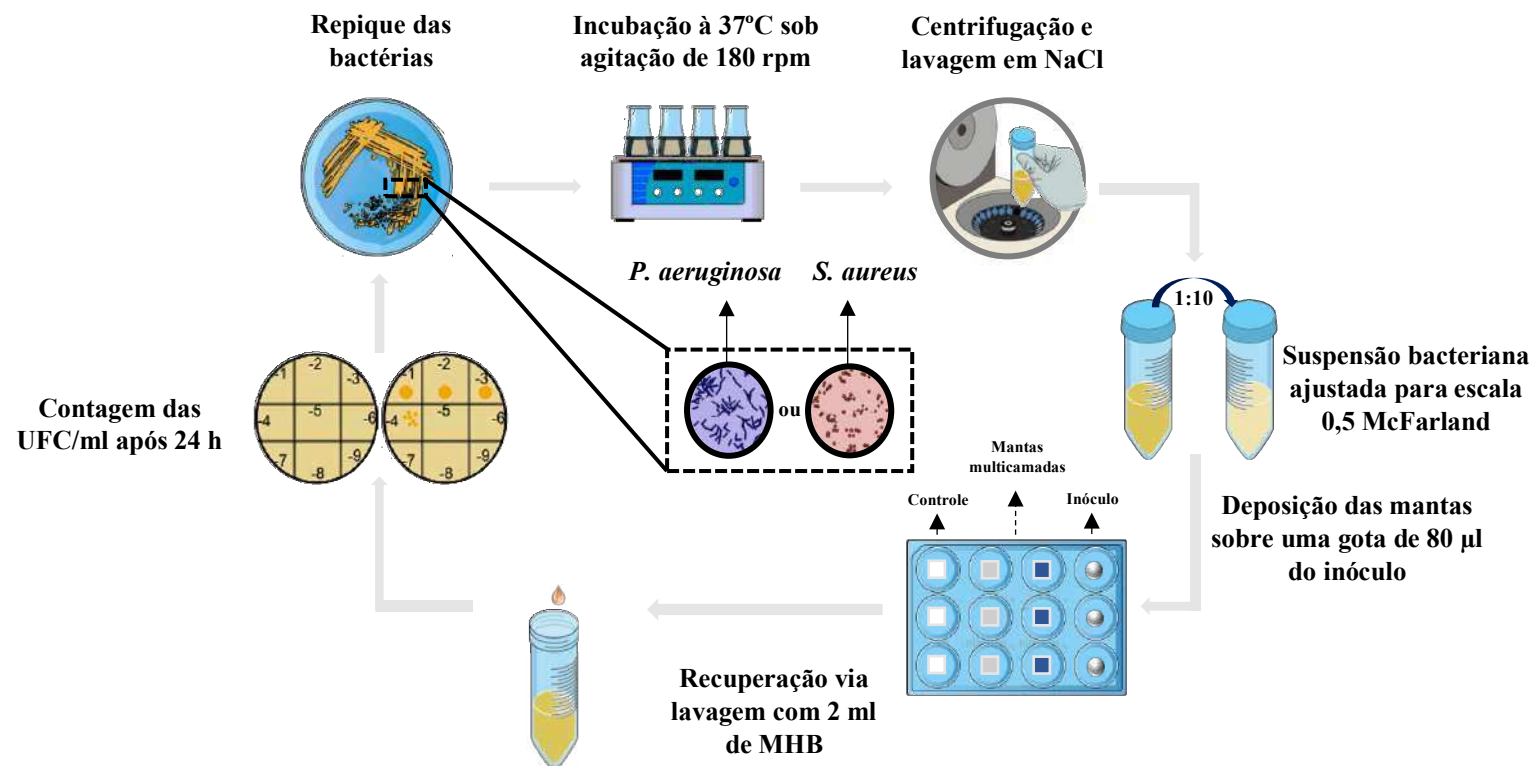


Figura 3.6 – Representação esquemática das etapas experimentais envolvidas no teste de adesão de bactérias (*P. aeruginosa* e *S. aureus*) de acordo com a norma ISO 22196 (Fonte: Adaptado de [79]).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Nanofibras constituintes da camada hidrofóbica

#### 4.1.1 Definição do sistema de solventes para a solubilização do acetato de celulose

A Figura 4.1 apresenta o círculo de solubilidade bidimensional do acetato de celulose e do PEO – considerando-se as massas molares em uso neste estudo – relativamente aos ácidos fórmico e acético. Como pode ser visto, as coordenadas associadas às contribuições das interações dipolo-dipolo ( $\delta_p$ ) e de ligações de hidrogênio ( $\delta_h$ ) destes ácidos localizam-se no interior do círculo gerado a partir do raio de interação de ambos os polímeros, indicando que os mesmos consistem em solventes para esses materiais, independentemente da proporção volumétrica na qual estão combinados [80]. Porém, tal proporção influencia diretamente na eficiência deste sistema binário de solventes, visto que menores distâncias entre as coordenadas definidas por essa mistura – no caso correspondente a (10,6;15,6) (MPa)<sup>1/2</sup> – e o centro definido pelos círculos de dissolução conduzem a uma maior interação polímero-solvente, sendo necessário menor tempo para a solubilização completa dos polímeros [80,81].

Destaca-se que a contribuição das forças de dispersão ( $\delta_p$ ) foi desconsiderada na análise mencionada acima devido ao fato de seus valores alterarem-se pouco em comparação aos demais (Tabela 3.1), de maneira que sua contribuição não apresente muita relevância para o comportamento final [80]. Para constar, o parâmetro de solubilidade – tomando-se os valores das coordenadas ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) para o cálculo – corresponde a 24,5 e 21,8 (MPa)<sup>1/2</sup> para o acetato de celulose e o PEO, nesta ordem, uma variação de 49 e 82% com relação à situação ( $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) em que foi desconsiderado.

Dessa maneira, sabendo-se que essa distância é equivalente a 5,1 e 7,5 (MPa)<sup>1/2</sup> para o acetato de celulose e o PEO, respectivamente, infere-se que o primeiro polímero exibe uma eficiência de solubilização inferior à do segundo, embora ambos estejam susceptíveis a serem solubilizados em tais ácidos. Em

adição, devido ao fato de PEO possuir um raio de interação cerca de 73% maior comparativamente ao do acetato de celulose (a uma mesma temperatura), este material tende a apresentar uma solubilidade mais ampla em outros solventes, mesmo dispondo de uma massa molar oito vezes maior que a do acetato de celulose.

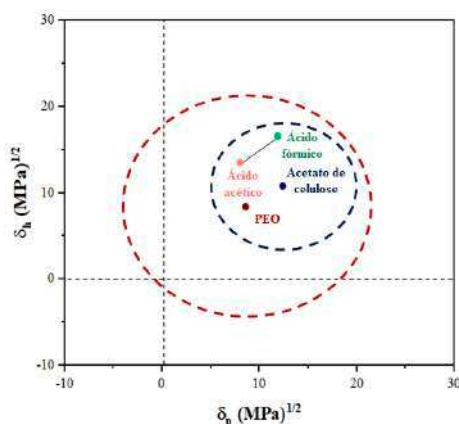


Figura 4.1 - Círculos de solubilidade dos polímeros acetato de celulose e PEO considerando-se os ácidos fórmico e acético em proporção de 2:1 v/v como solventes.

A solubilidade das macromoléculas em um dado sistema de solventes é inversamente proporcional à massa molar [1,3]. Portanto, quanto mais elevada esta for, menor será a tendência de que o polímero solubilize-se em uma ampla variedade de solventes. Ressalta-se que esta solubilidade também dependerá de outros fatores que influenciam diretamente sobre o volume hidrodinâmico, a exemplo de interações polímero-polímero e polímero-solventes, presença de ramificações, conformação da cadeia e presença, tamanho e disposição de grupos laterais [83]. Porém, essa relação entre a solubilidade e a massa molar do polímero citada não é observada para o acetato de celulose, pois sua solubilidade é muito mais fortemente afetada pelo grau de substituição dos grupos hidroxila (OH) da celulose por grupos acetilados [84,85]. Como os grupos substituintes são mais hidrofóbicos que os originais, tal substituição resulta em uma elevação da solubilidade deste material em solventes orgânicos comparativamente à celulose [86,87]. Para exemplificar, diacetatos de celulose

( $2,0 \leq DS \leq 2,5$ ) são frequentemente solúveis em acetona, dioxano, acetato de metila, tetrahidrofurano (THF), ácido fórmico e ácido acético, ao passo que o monoacetato de celulose ( $0,5 \leq DS \leq 1,5$ ) solubiliza-se em uma gama muito pequena de solventes, sobretudo orgânicos, como ácido acético e diclorometano [88]. O triacetato de celulose ( $DS > 2,7$ ), por sua vez, exibe uma solubilidade limitada em solventes orgânicos comuns, fator que limita seu uso em aplicações comerciais [3,5]. Dentre seus solventes, destacam-se DCM e outros compostos clorados [85,90].

Diante do exposto e considerando-se os resultados obtidos previamente em estudos associados à obtenção de nanofibras de acetato de celulose por *SB-Spinning* [31,65,66,91] – no qual foram utilizados diferentes sistemas de solventes –, uma proporção volumétrica de 2:1 entre os ácidos fórmico e acético, nesta ordem, foi preliminarmente selecionada para a produção das nanofibras. Os efeitos desta proporção volumétrica e da taxa de evaporação de ambos os ácidos foram avaliados sobre as características da fiação, assim como relativamente à morfologia dos materiais resultantes e algumas de suas propriedades, tal como descrito a seguir.

#### **4.1.2 Definição do regime semi-diluído e produção das nanofibras**

A Figura 4.2 (a) apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas para soluções constituídas somente por acetato de celulose com concentrações entre 1 e 20% m/v. Primeiramente, observa-se uma tendência de redução da viscosidade das soluções poliméricas conforme a taxa de cisalhamento à qual as mesmas estão sujeitas é progressivamente elevada, comportamento mais evidente para soluções com concentrações iguais ou superiores a 5% m/v. Tais soluções exibem um comportamento reológico característico de fluidos não-Newtonianos denominado pseudoplástico, o qual exibe duas regiões distintas a depender da taxa de cisalhamento aplicada. Para baixas taxas – neste caso, entre 1 e  $10 \text{ s}^{-1}$  –, a viscosidade é constante e, portanto, independente da taxa de cisalhamento. Esta região é designada como primeiro patamar Newtoniano. À medida que a taxa de cisalhamento é

aumentada para valores superiores a  $10 \text{ s}^{-1}$ , tem-se a região da Lei das Potências, em que a viscosidade reduz-se gradativamente, tornando-se este decréscimo mais pronunciado conforme a taxa imposta é acrescida [92].

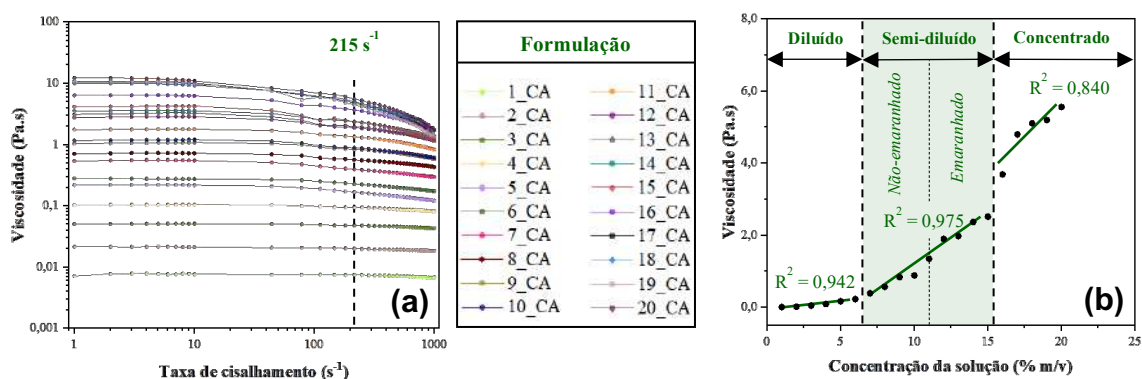


Figura 4.2 – Curvas de viscosidade (a) e regimes de diluição (b) de soluções de acetato de celulose com concentrações entre 1 e 20% m/v.

O comportamento pseudoplástico consiste no mais frequentemente observado para polímeros fundidos e em solução, estando a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento relacionada ao desenovelamento e orientação – ou alinhamento – das cadeias poliméricas paralelamente à direção do cisalhamento aplicado durante a análise reológica, como mostra a Figura 4.3. Na ausência da imposição de deformações, as cadeias poliméricas encontram-se em equilíbrio sob a conformação enrodilhada (ou em novelo), condição termodinamicamente estável devido ao menor valor de energia livre de Gibbs possível [80,93]. Sob baixas taxas de cisalhamento, as macromoléculas apresentam dificuldade em deslizar umas sob as outras e, conseqüentemente, ainda permanecem com um elevado grau de emaranhamento, resultando em viscosidades relativamente altas na região do patamar Newtoniano [94,95]. Porém, conforme a taxa de deformação aumenta, a tensão de cisalhamento também eleva-se proporcionalmente, atingindo valores suficientes para provocar o desenovelamento e a orientação das cadeias [92,94]. Nestas condições, as mesmas podem deslizar relativamente às cadeias vizinhas com maior facilidade, resultando na diminuição gradual da resistência ao escoamento da solução e, portanto, de sua viscosidade [94]. Tal fenômeno ocorre até que as cadeias não possam ser mais estiradas e alinhadas na direção

do fluxo para altas taxas de cisalhamento, situação na qual atinge-se o segundo patamar Newtoniano com o menor valor possível de viscosidade (caso não demonstrado na Figura 4.2 (a)) [92,94].

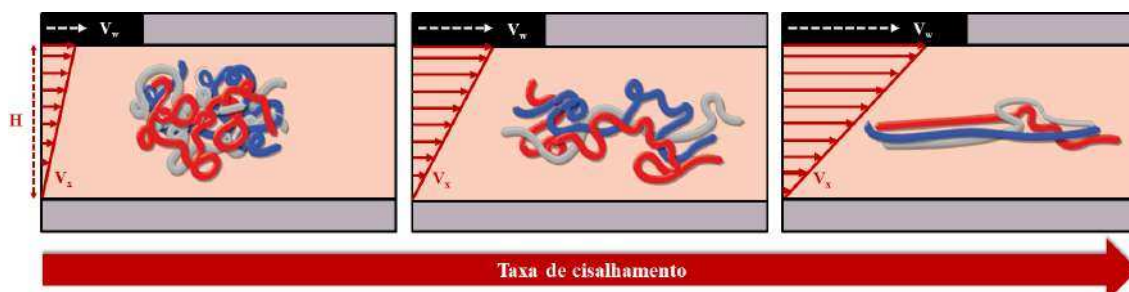


Figura 4.3 – Desemaranhamento e orientação das cadeias poliméricas na direção do cisalhamento aplicado;  $V_w$  e  $V_x$  são a velocidade na direção  $x$  e o perfil de velocidades produzido no fluido nesta direção, respectivamente e,  $H$  consiste na distância entre as superfícies (Fonte: Adaptado de [94]).

Além disso, também destaca-se o aumento da viscosidade das soluções conforme eleva-se a concentração de polímero. Para um mesmo volume de solvente e em mesma proporção, à medida que o teor de sólidos presente na solução aumenta, o grau de interações polímero-polímero – a exemplo de forças de dispersão, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e emaranhamentos – e polímero-solventes eleva-se, de maneira com que o volume hidrodinâmico – isto é, o volume ocupado pelas cadeias poliméricas em solução – torne-se maior. Com isso, para soluções mais concentradas são necessárias taxas de cisalhamento mais altas para que haja uma movimentação entre as cadeias poliméricas e uma diminuição significativa das interações inter e intramoleculares em um espaço restrito, a ponto de reduzir a resistência ao escoamento e, como consequência, a viscosidade [80,92,96].

Ressalta-se que a pseudoplasticidade e a influência do teor de sólidos sobre a viscosidade tornaram-se mais pronunciadas para soluções com concentração acima de 5% m/v. Diferentemente das demais formulações, soluções menos concentradas apresentaram um comportamento Newtoniano mesmo sob altas taxas de cisalhamento, visto que a viscosidade permaneceu praticamente inalterada conforme esta variável aumentou de 1 para 1.000  $s^{-1}$ .

Para mencionar, considerando-se uma concentração correspondente a 4% m/v, quando a taxa de cisalhamento é elevada de  $1 \text{ s}^{-1}$  para 215 e  $1.000 \text{ s}^{-1}$ , a viscosidade decresce em apenas 7,9 e 20,7%, respectivamente. Para soluções de 20% m/v, tal decaimento é mais significativo para tais taxas de cisalhamento, sendo equivalentes a 54,8 e 85,9%, nesta ordem.

Ademais, nota-se que para concentrações superiores a 5% m/v, o decréscimo da viscosidade desloca-se para taxas de cisalhamento menores, sendo que esta tendência se torna mais evidente conforme o teor de sólidos presentes na solução é continuamente elevado. Como exemplo, soluções com concentração de 5% m/v apresentam uma redução mais significativa da viscosidade para taxas de cisalhamento acima de  $80 \text{ s}^{-1}$ ; em contrapartida, para 20% m/v esta redução inicia-se próxima de  $5 \text{ s}^{-1}$ . Assim, há uma expansão da região da Lei das Potências à medida que a concentração da solução aumenta, o que faz com que um pequeno grau de desemaranhamento e alinhamento das macromoléculas na direção do fluxo propicie uma redução da viscosidade, cuja intensidade eleva-se segundo o aumento da taxa de cisalhamento.

A partir dos resultados visualizados na curva de viscosidade, foram selecionados os valores desta propriedade para uma taxa de cisalhamento de  $215 \text{ s}^{-1}$ , o qual aproxima-se da taxa a qual as soluções estão sujeitas ao fluírem ao longo da ponta da agulha durante o processo de fiação via *SB-Spinning*. Por meio da curva representada na Figura 4.2 (b) é possível distinguir três regimes de diluição a partir da diferença entre os coeficientes angulares das retas que representam as condições de melhor ajuste do conjunto de dados, a saber: diluído ( $\eta = 0,0455 \cdot c - 0,0650$ ;  $\eta$  e  $c$  representam a viscosidade e concentração da solução, respectivamente), semi-diluído ( $\eta = 0,2866 \cdot c - 1,7288$ ) e concentrado ( $\eta = 0,4140 \cdot c - 2,5800$ ).

O regime diluído abrange soluções com baixas concentrações – neste caso entre 1 e 6% m/v – condição em que as cadeias poliméricas encontram-se isoladas umas das outras (Figura 4.4), de modo que não sejam observados emaranhamentos entre as mesmas [97]. Assim, as concentrações incluídas

nesse regime encontram-se abaixo da chamada concentração crítica ( $c^*$ ;  $c < c^*$ ), parâmetro que define a transição do regime diluído para o semi-diluído e, em termos físicos, representa a situação em que a concentração no interior de uma única cadeia da macromolécula iguala-se à concentração da solução [97]–[99]. Para as soluções de acetato de celulose, esta concentração é de 7% m/v, aproximadamente. Como resultado desta ausência de interações polímero-polímero, primeiramente não observa-se um aumento significativo da viscosidade em função da concentração da solução comparativamente aos demais regimes, que possuem maior valor de coeficiente angular [97]. Secundariamente, neste regime o jato de solução apresenta rupturas frequentes em função da falta de sobreposição e emaranhamento entre as cadeias, não havendo a formação de nanofibras em quantidade apreciável; em adição, normalmente estas contêm grande quantidade de defeitos, a exemplo de gotas, morfologia que pode ser a única proveniente de tais soluções [100-102].

O regime semi-diluído é determinado à medida que a concentração da solução é aumentada, localizando-se em concentrações iguais ou superiores à  $c^*$ . Comumente, alguns autores subdividem tal intervalo de concentrações em dois outros regimes, ditos semi-diluído sem e com emaranhamento entre as cadeias poliméricas [103]. O limite para a diferenciação entre ambos é denotado por concentração de emaranhamento ( $c_e$ ), a qual representa fisicamente a concentração em que há uma sobreposição significativa entre as cadeias, proporcionando uma restrição topológica ao movimento destas em resposta à redução da distância média intermolecular, fazendo com que interações e emaranhamentos entre as cadeias sejam notados como consequência [98,101,104]. Dessa maneira, no regime semi-diluído sem emaranhamento ( $c^* < c < c_e$ ), como o próprio nome sugere, a concentração da solução é suficientemente elevada para que haja sobreposição intermolecular, porém com um emaranhamento insuficiente entre as cadeias poliméricas, fator que inviabiliza a estabilização completa do jato de solução durante o processo de fiação [97].

Por outro lado, no regime semi-diluído com emaranhamento ( $c > c_e$ ) as restrições topológicas induzidas pela maior ocupação do volume hidrodinâmico disponível na solução, como consequência do aumento gradativo da concentração, conduzem ao aparecimento de emaranhados entre as cadeias [98]. Logo, a presença de emaranhamentos causa a estabilização do jato de solução e previne sua ruptura, sendo que no primeiro regime produz-se uma combinação entre gotas e fibras contendo defeitos devido à insuficiência de interações físicas entre as macromoléculas, enquanto que no segundo obtêm-se nanofibras uniformes e virtualmente isentas de defeitos – condição mais propícia para a fiação por *SB-Spinning* [101,105]. No caso do presente estudo, o regime semi-diluído estende-se de 7 a 15% m/v, de forma que o intervalo próximo de 7 a 11% m/v pode ser atribuído ao regime semi-diluído sem emaranhamento – sendo 11% m/v próximo ao valor de  $c_e$  –, ao passo que concentrações entre 12 e 15% m/v referem-se à condição em que os emaranhamentos estão presentes.

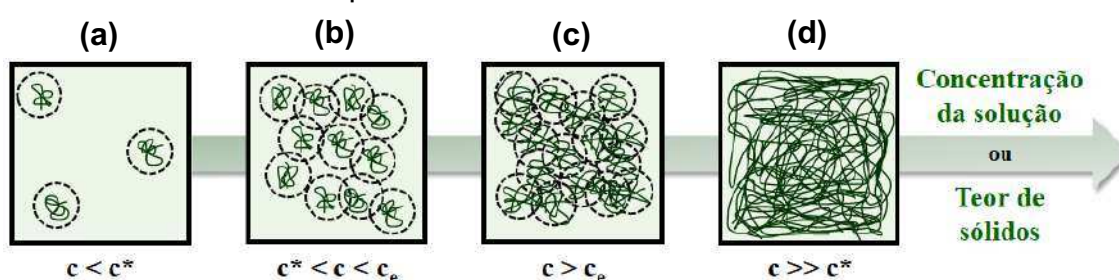


Figura 4.4 – Representação física das cadeias poliméricas em solução para os regimes diluído (a), semidiluído – não-emaranhado (b) e emaranhado (c) – e, concentrado (d) em função do teor de sólidos da solução (Fonte: Própria autora).

Relativamente ao regime concentrado, este caracteriza-se por uma concentração muito superior à concentração crítica ( $c \gg c^*$ ), o que provoca um alto grau de interações e emaranhamento entre as cadeias poliméricas à proporção que o volume hidrodinâmico é aumentado [104]. Esse comportamento resulta em uma elevação significativa da viscosidade das soluções conforme o acréscimo do teor de acetato de celulose, como é evidenciado pelo maior valor de coeficiente angular da reta em comparação aos demais regimes em concentrações inferiores [33,101]. Esta condição não mostra-se apropriada para

a fiação de soluções poliméricas, visto que são ocasionados acúmulo de polímero na ponta da agulha e entupimentos constantes desta mediante os altos valores de viscosidade, fatores que instabilizam o jato de solução e causam o aparecimento de defeitos nos materiais resultantes [105].

Dessa maneira, soluções com concentrações entre 6 e 16% m/v sob incrementos a cada 2% m/v – abrangendo todo o intervalo de concentrações incluído no regime semi-diluído, em adição à maior e à menor concentrações dos regimes diluído e concentrado, respectivamente – foram inseridas no aparato de *SB-Spinning*, na tentativa de produzir nanofibras de acetato de celulose. Como resposta, foram obtidos os materiais cujas morfologias encontram-se apresentadas na Figura 4.5. Observa-se que para concentrações entre 6 e 10% m/v não foram depositadas nanofibras sobre o coletor, havendo somente o acúmulo de gotas, muitas vezes referidas como partículas. Para algumas concentrações, como 8% m/v, tais gotas tendem a se depositar sobre uma mesma região, formando um filme. Diferentemente, para concentrações iguais ou superiores a 12% m/v, tem-se a formação de nanofibras isoladas, as quais normalmente estendem-se entre duas gotas distintas; entretanto, a presença de gotas e filmes derivados da solução ainda prevalece.

Durante o processo de estiramento da gota de solução formada na extremidade do bocal interno para a formação das nanofibras, a presença de uma pequena quantidade de cadeias poliméricas devido à baixa concentração da solução e com volume hidrodinâmico reduzido gera uma baixa densidade local de emaranhamento [98]. Isso causa uma ruptura prematura do jato de solução, sem que haja um estiramento pronunciado das gotas e, conseqüentemente, sua deposição sobre o coletor [98]. Assim, a princípio faz-se necessário o uso de altas concentrações e, portanto, maiores viscosidades, para que a densidade de emaranhamento entre as cadeias poliméricas seja suficiente para a produção de nanofibras uniformes.

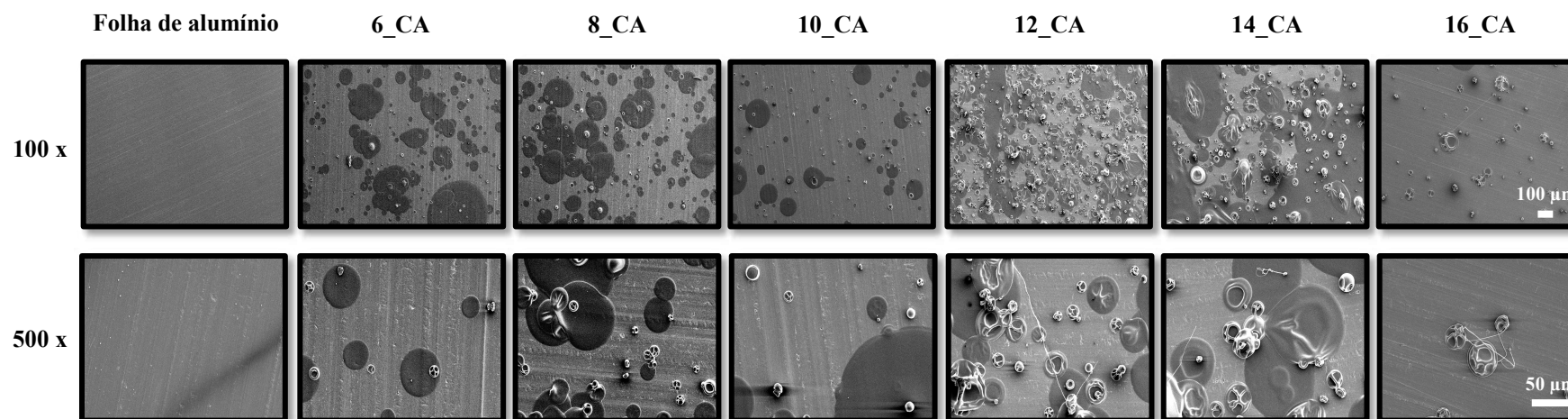


Figura 4.5 – Morfologias de materiais processados por *SB-Spinning* a partir de soluções de acetato de celulose com concentrações entre 6 e 16% m/v, elucidadas por MEV (aumentos de 100 e 500x).

Foram testadas concentrações contidas no regime concentrado e uma morfologia similar foi observada, embora o aparecimento de gotas tenha sido menos frequente e estas tenham permanecido mais afastadas umas das outras, comportamento atribuído ao aumento da viscosidade e das restrições topológicas que tendem a resistir à contração no jato [98]. Ressalta-se também que o jato apresentou grande instabilidade devido aos entupimentos e ao acúmulo de solução na ponta da agulha, o que também contribui para a descontinuidade do processo e para o aparecimento de defeitos.

Em adição, nota-se que a formação das nanofibras, mesmo que em quantidade não-considerável, coincide com o intervalo de concentrações referente ao regime semi-diluído com emaranhamento, no qual propicia-se uma maior estabilização do jato de solução e coesão entre as macromoléculas para a formação de nanofibras [97,106] . Apesar destes fatores, os mesmos não se mostraram suficientes para a obtenção de mantas com poucos defeitos, devendo ser analisados efeitos associados ao sistema de solventes, à viscoelasticidade das soluções e aos parâmetros de processamento, para citar alguns.

Resultados similares foram mencionados em outros estudos envolvendo a produção de nanofibras de acetato de celulose por *SB-Spinning*. Para exemplificar, Dadol *et al.* [31] estudaram o efeito da adição de poli(acrilonitrila) (PAN) sobre a obtenção de nanofibras de acetato de celulose por esta técnica e observaram que para teores entre 50 e 60% m/m de acetato de celulose foram produzidas nanofibras, porém ainda contendo uma quantidade significativa de defeitos, reduzida pelo aumento do teor de PAN. Analogamente, Cunha *et al.* [66] efetuaram substituição parcial do teor de acetato de celulose por um polímero precursor com maior fiabilidade para *SB-Spinning*, no caso 0,24% m/v de PEO, demonstrando que a mesma foi essencial para a fabricação de nanofibras uniformes e praticamente isentas de defeitos. Uma vez que no último estudo citado possibilitou-se a obtenção de nanofibras contendo acetato de celulose como componente majoritário utilizando-se uma quantidade muito pequena de PEO, o qual atuou como uma espécie de aditivo para a fiação, tal alternativa foi selecionada como meio de contornar a limitação na produção de nanofibras e, conseqüentemente, proporcionar a formação de mantas com uma quantidade de defeitos moderada e com maiores homogeneidade e rendimento do processo.

Previamente à repetição das análises reológicas para a definição do regime semi-diluído, foram produzidas nanofibras a partir de soluções com concentração total de 8, 10 e 12% m/v, sendo destes 0,12 e 0,24% m/v de PEO, visando determinar a concentração de PEO mais adequada para a obtenção dos materiais pretendidos. Para uma concentração de 0,12% m/v, como mostrado

no Apêndice A, mesmo que haja a formação de uma quantidade significativamente maior de nanofibras comparativamente às soluções contendo somente acetato de celulose, o rendimento do processo de fiação é baixo e os materiais contêm muitos defeitos, principalmente gotas. Assim, prosseguiram-se os estudos usando-se um teor fixo de 0,24% m/v de PEO.

A Figura 4.6 (a) mostra as curvas de viscosidade de soluções com concentração total entre 1 e 20% m/v, todas contendo 0,24% m/v de PEO. Em comparação às soluções constituídas somente por acetato de celulose de mesma concentração, nota-se primeiramente que a substituição parcial deste polímero por PEO causou um aumento da viscosidade das soluções. Este resultado era esperado e relaciona-se à diferença entre as massas molares de ambos os materiais, em adição a alterações na distribuição de massa molar (DMM), fatores que influenciam diretamente na viscosidade das soluções [92].

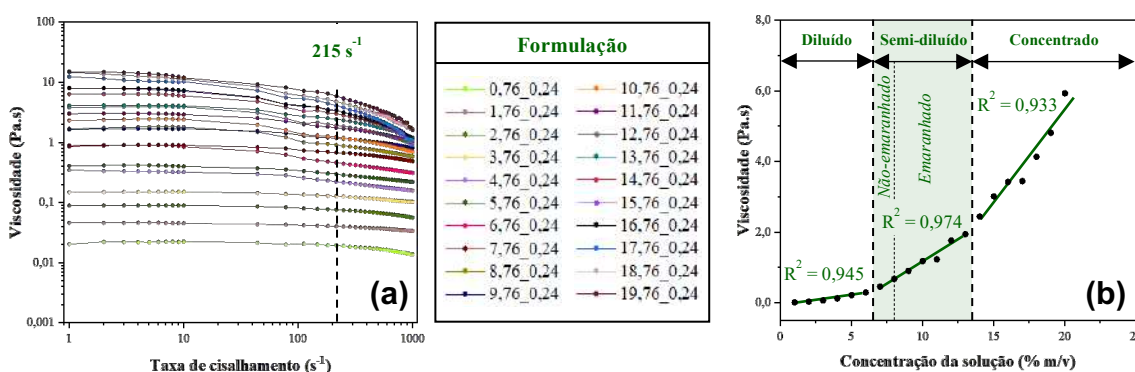


Figura 4.6 – Curvas de viscosidade (a) e regimes de diluição (b) de soluções de acetato de celulose contendo 0,24% m/v de PEO com concentrações totais entre 1 e 20% m/v.

Neste trabalho, selecionou-se o PEO com uma massa molar significativamente mais elevada (ca. 8 vezes) que a do acetato de celulose. Considerando-se que a massa molar de um material polimérico é uma estimativa indireta do comprimento das cadeias que o constituem, polímeros com alta massa molar tendem a apresentar cadeias mais longas, o que, neste caso, verifica-se para o PEO [80]. Logo, tais cadeias estão mais susceptíveis a interagirem umas com as outras – incluindo as do acetato de celulose –,

resultando em um maior grau de emaranhamento, o qual envolve restrições topológicas para a movimentação das cadeias, como mencionado anteriormente [92,95]. Como a viscosidade está intrinsecamente relacionada à resistência ao escoamento, a substituição parcial do acetato de celulose pelo PEO, aumenta a viscosidade da solução de acetato de celulose.

Soluções com 6% m/v apresentaram aumento de 31% na viscosidade de  $215 \text{ s}^{-1}$  após a substituição, porém tal elevação tende a ser menos pronunciada conforme a concentração da solução é elevada no intervalo do regime semi-diluído, sendo de apenas 3% para 14% m/v. Destaca-se que o efeito do aumento da massa molar propiciado pelo PEO é mais significativo sob baixas taxas de cisalhamento, afetando principalmente o primeiro patamar Newtoniano [1,5]. Isso também deve-se ao maior grau de emaranhamento entre as macromoléculas, exigindo maiores taxas de cisalhamento para que haja o decaimento da viscosidade [94]. Ressalta-se que esse comportamento é melhor visualizado para massas molares superiores à chamada massa molar crítica ( $M_c$ ), a qual corresponde ao valor mínimo em que os emaranhamentos entre as cadeias começam a ser significativos para a restrição do fluxo [1,4,5]. Nessa condição, os contornos das cadeias encontram-se amplamente entrelaçados, de modo que estas sejam envoltas por uma malha de contornos de cadeias vizinhas ao longo de seus comprimentos; assim, o rearranjo destas em maiores escalas é restringido [95].

Concomitantemente à influência da massa molar, a adição de PEO também provoca alterações na DMM – isto é, na distribuição de comprimentos das cadeias poliméricas – tornando-a mais larga. De maneira geral, quando a DMM aumenta, a transição entre o primeiro patamar Newtoniano e a região da Lei das Potências desloca-se para taxas de cisalhamento menores, considerando-se valores acima de  $M_c$ . Além disso, a viscosidade apresenta um decréscimo mais acentuado comparativamente a uma DMM mais estreita, indicando uma elevação da pseudoplasticidade. Como exemplo, soluções com concentração total de 6% m/v constituídas somente por acetato de celulose exibem essa transição em  $45 \text{ s}^{-1}$ , ao passo que após a substituição por PEO a

mesma ocorre em torno de  $7 \text{ s}^{-1}$ . Esse comportamento também relaciona-se às interações e emaranhamentos entre as cadeias poliméricas; cadeias mais curtas – no caso, de acetato de celulose – causam uma redução do grau de entrelaçamento entre as cadeias mais longas de PEO à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Com isso, as macromoléculas alinham-se mais facilmente na direção do cisalhamento aplicado, resultando em um decréscimo mais significativo da viscosidade [107].

Em decorrência do aumento da viscosidade das soluções após a substituição parcial do acetato de celulose por PEO, observa-se que o intervalo de concentrações referente ao regime diluído não apresentou mudança comparativamente àquela obtido para as soluções compostas somente por acetato de celulose, apesar de a inclinação da reta ter se tornado maior ( $\eta = 0,0572.c - 0,0689$ ), fator indicativo de uma elevação mais significativa da viscosidade com a concentração. Os regimes semi-diluído ( $\eta = 0,2485.c - 1,3126$ ) e concentrado ( $\eta = 0,5279.c - 5,0807$ ) deslocaram-se para concentrações menores, estendendo-se de 7 a 13% m/v e de 12 até 20% m/v, respectivamente, como mostra a Figura 4.6 (b).

Enfatizando o regime semi-diluído das soluções para a fiação, embora o valor de  $c^*$  não tenha mudado após a adição de PEO, é notável que a presença deste polímero causou alterações consideráveis nas concentrações referentes aos regimes não-emaranhado e emaranhado. A transição entre os mesmos ocorre em torno de 8% m/v – que corresponde ao valor crítico de emaranhamento –, diferentemente das soluções de acetato de celulose, em que a  $c_e$  equivale a 11% m/v. O regime em que o grau de emaranhamento entre as cadeias poliméricas não é significativo situa-se em uma faixa restrita de concentrações, entre 6 e 7% m/v. Isso indica que o PEO – por apresentar cadeias mais longas – propicia maior interação e emaranhamento entre as macromoléculas, resultando em um estreitamento deste regime, mesmo mantendo-se fixa a concentração na qual esse polímero foi adicionado a todas as concentrações. Comportamento semelhante é verificado para o regime emaranhado, em que intervalo de concentrações também estreita-se

comparativamente às soluções de acetato de celulose, porém abrange um número maior de concentrações relativamente ao regime não-emaranhado. Logo, tem-se uma maior adequabilidade para a fiação de soluções com concentrações totais entre 8 e 13% m/v, antes que atinja-se o regime concentrado, o qual inviabiliza a fiação apropriada destas.

A Figura 4.7 apresenta as micrografias das nanofibras obtidas a partir de soluções com concentrações totais entre 6 e 14% m/v – contendo 0,24% m/v de PEO – e inicialmente produzidas sob as mesmas condições de processamento e ambientais. Diferentemente do observado para as soluções de acetato de celulose, a substituição parcial deste por PEO mostrou-se fundamental para a obtenção de nanofibras por *SB-Spinning*. Para todas as concentrações avaliadas, houve uma produção significativa de nanofibras, independentemente do regime de concentração no qual as mesmas encontram-se.

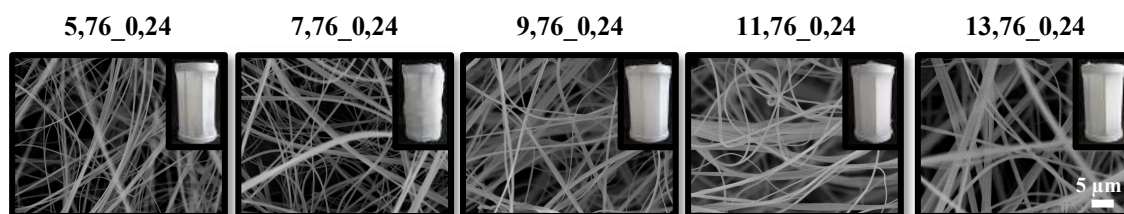


Figura 4.7 – Micrografias (MEV) de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções com concentrações totais entre 6 e 14% m/v (aumento de 3.000 x).

Ainda que nanofibras tenham sido obtidas para todas as concentrações, diferenças inerentes devido à viscosidade e ao grau de emaranhamento entre as macromoléculas são evidentes. Como exemplo, para a formulação 5,76\_0,24 notou-se a presença de algumas gotas ao longo das nanofibras e de um filme polimérico em algumas regiões, defeitos atribuídos ao fato de a concentração ser pequena – isto é, abaixo de  $c^*$  – de modo que as cadeias estejam praticamente isoladas umas das outras, resultando em baixa viscosidade. O jato de solução manteve-se estável durante todo o período de fiação, porém notou-se que as nanofibras não depositaram-se imediatamente sobre o coletor, fator

que resultou em um rendimento mais baixo, equivalente a 42%. Apesar disso, destaca-se que é possível produzir nanofibras para concentrações mais elevadas contidas no regime diluído.

Por outro lado, formulações com concentrações mais altas – como 11,76\_0,24 e 13,76\_0,24 – também apresentaram defeitos, cuja quantidade elevou-se com o aumento da concentração. Para tais formulações houve grande instabilidade do jato de solução, o qual expeliu diversas gotas de solução, além de ter ocorrido acúmulo de solução na ponta da agulha e constante entupimento desta, fatores que contribuíram para a interrupção do processo de fiação e resultaram na redução do rendimento de fiação e no aparecimento de defeitos macro e microscópicos na manta.

Para as condições avaliadas, as concentrações mais adequadas para fiação via *SB-Spinning* situam-se no início do regime semi-diluído com emaranhamento, correspondendo às formulações 7,76\_0,24 e 9,76\_0,24. Para ambas as concentrações foram obtidas nanofibras uniformes, homogêneas, com diâmetro constante ao longo de seu comprimento e praticamente isentas de defeitos, além de que o jato permaneceu estável durante toda a fiação, que ocorreu de forma ininterrupta. Porém, diferenças significativas em termos do rendimento de fiação foram observadas em decorrência do fato de que para uma concentração total de 8% m/v as nanofibras depositaram-se preferencialmente sobre o coletor, propiciando um rendimento de 94%. Considerando-se a concentração de 10% m/v, houve grande espalhamento de nanofibras pela capela, de modo que estas acumularam-se principalmente na parede da capela localizada atrás do coletor, resultando em um rendimento mais baixo, de somente 38%.

Com relação aos diâmetros médios dessas formulações (Tabela 4.1), seus valores tendem a aumentar conforme a concentração total da solução é elevada. Por exemplo, o diâmetro médio aumenta de  $360 \pm 132$  para  $411 \pm 150$  nm (14%) considerando-se as formulações 5,76\_0,24 e 7,76\_0,24, respectivamente. Tal acréscimo torna-se mais significativo (65%) conforme a

concentração total da solução eleva-se de 12 para 14% m/v. Tais resultados estão condizentes com a literatura, considerando-se condições similares de fiação por *SB-Spinning*. Para citar, Claro *et al.* [66] obtiveram um diâmetro médio equivalente a  $314 \pm 68$  nm para nanofibras com a mesma composição da formulação 7,76\_0,24, mas utilizando uma distância de trabalho de 20 cm [19,21].

Tabela 4.1 – Diâmetros médios e rendimento ( $R_{\text{fiação}}$ ) do processo de fiação para nanofibras produzidas a partir de soluções com diferentes concentrações, *todas* contendo 0,24% m/v de PEO.

<b>Concentração da solução</b> <b>(% m/v)</b>	<b>Diâmetro médio</b> <b>(nm)</b>	<b><math>R_{\text{fiação}}</math></b> <b>(%)</b>
6	$360 \pm 132$	42
8	$411 \pm 150$	94
10	$509 \pm 190$	38
12	$472 \pm 166$	42
14	$779 \pm 383$	31

A influência da concentração sobre o diâmetro médio das nanofibras é amplamente reportada para diversas técnicas de fiação, associando-se ao aumento da viscosidade das soluções de acordo com o teor de sólidos. A concentração consiste em uma das variáveis mais importantes para a determinação da morfologia das nanofibras e do diâmetro médio destas [33,37,81]. Como discutido anteriormente, maiores concentrações implicam em viscosidades mais altas devido ao grau de emaranhamento entre as cadeias poliméricas ser mais preponderante. Assim, durante o processo de fiação, a mobilidade das macromoléculas para concentrações elevadas é reduzida e, conseqüentemente, a velocidade sob a qual as soluções fluem através do bocal interno do equipamento também torna-se menor, fazendo com que estas estejam menos susceptíveis aos efeitos das forças de arraste advindos da pressão do ar [33,37,109]. Como resultado, dificulta-se a formação do cone de

solução e o estiramento da solução para a formação das nanofibras, propiciando maiores valores de diâmetros médios [37].

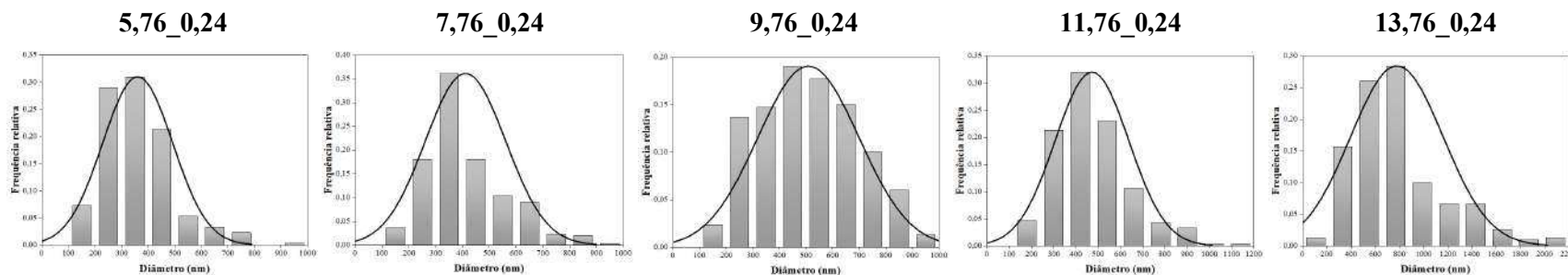


Figura 4.8 – Histograma de distribuição de diâmetros de nanofibras baseadas em acetato de celulose/PEO produzidas via *SB-Spinning* para concentrações totais entre 6 e 14% m/v.

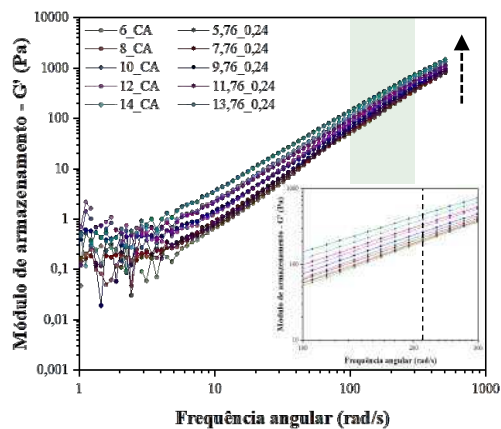
Além do diâmetro médio, avaliou-se o efeito da concentração da solução sobre a distribuição de diâmetros (Figura 4.8). De acordo com os histogramas, soluções poliméricas com teores de sólidos mais baixos resultam em distribuições mais estreitas e com maior amplitude em termos da frequência relativa, além de exibirem diâmetros deslocados para valores menores em comparação com soluções altamente concentradas [37]. Como resposta, os diâmetros médios apresentam valores reduzidos de desvio padrão, como observado para as formulações 5,76\_0,24 e 7,76\_0,24. Por outro lado, formulações com teores de sólidos maiores conduzem a distribuições mais largas, com deslocamento dos diâmetros para valores mais altos e, em adição, desvios padrões elevados, tal como ocorre com a formulação 13,76\_0,24 no regime concentrado [37]. Esses desvios associam-se diretamente ao aumento da tensão superficial e mudanças nas propriedades viscoelásticas das soluções [22,23]. Em vista disso, a formulação 7,76\_0,24 apresentou maiores frequências relativas de 300 a 400 nm e distribuições mais estreitas

de diâmetros em comparação às demais concentrações no regime semi-diluído, característica que contribuiu para a seleção desta para o prosseguimento dos estudos, em conjunto com outros fatores que serão elencados posteriormente.

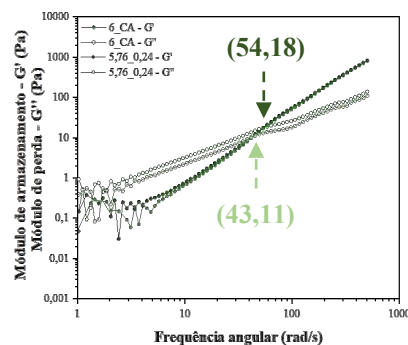
Para complementar os resultados obtidos por meio das análises reológicas em regime permanente e compreender melhor a contribuição do PEO para a produção das nanofibras, o comportamento reológico das soluções também foi avaliado em regime oscilatório. Conforme mostra a Figura 4.9, primeiramente é possível notar que os módulos de armazenamento e perda elevam-se à medida que frequência angular aumenta. Para baixas frequências angulares, os valores de  $G'$  são inferiores ao de  $G''$ , indicando a predominância de um comportamento viscoso, condição em que as cadeias poliméricas têm um maior tempo para se desemaranhar e relaxar, fenômenos acompanhados de dissipação de energia [110,111]. Com o aumento da frequência tem-se o comportamento inverso, visto que a componente relacionada às contribuições elásticas tornam-se preponderantes, pois a movimentação das macromoléculas é menos viável devido ao curto período de oscilação [110]. Nesse caso, há menor perda energética, tendo-se um comportamento mais pronunciado de sólido [110].

Para um mesmo valor de frequência angular, quando a concentração total da solução é acrescida, independentemente de esta conter ou não PEO, ambos os módulos tornam-se maiores. A frequência angular consiste no meio de análise da dependência com relação ao tempo em medidas reológicas em regime oscilatório, de maneira que altas frequências associam-se a escalas de tempo menores [112-114]. Nesse contexto, outro parâmetro importante é o tempo de relaxação, o qual associa-se à quantidade de energia elástica armazenada pelo fluido e representa o tempo necessário para que as tensões aplicadas relaxem no interior do material [94,115]. Assim, a depender do balanço entre as componentes elástica e viscosa, tem-se deslocamentos no ponto de cruzamento entre os módulos de armazenamento e de perda em função da concentração da solução e da incorporação de PEO às soluções.

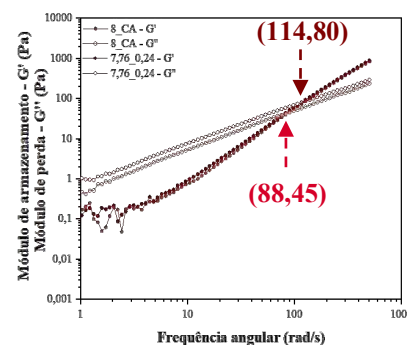
### Módulo de armazenamento ( $G'$ )



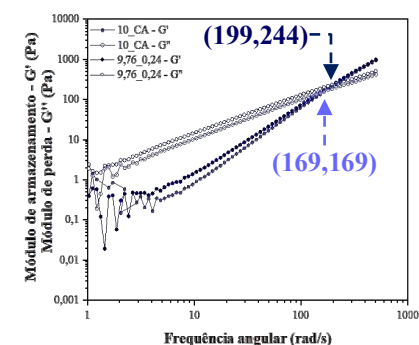
#### 6\_CA x 5,76\_0,24



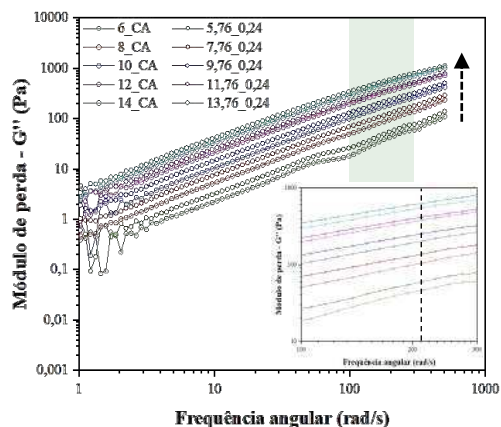
#### 8\_CA x 7,76\_0,24



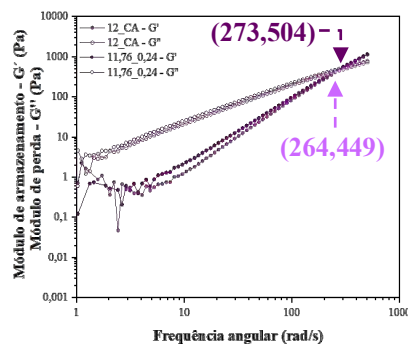
#### 10\_CA x 9,76\_0,24



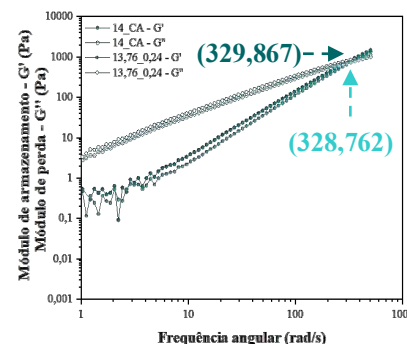
### Módulo de perda ( $G''$ )



#### 12\_CA x 11,76\_0,24



#### 14\_CA x 13,76\_0,24



### Viscosidade complexa ( $\eta^*$ )

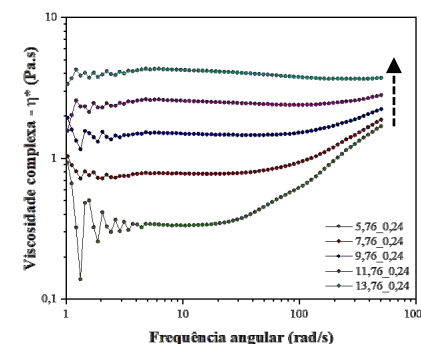


Figura 4.9 – Comportamento reológico em regime oscilatório de soluções de acetato de celulose puras e contendo 0,24% m/v de PEO. As concentrações totais variaram entre 6 e 14% m/v.

Avaliando-se primeiramente a influência da concentração, nota-se um aumento dos valores nominais de tais módulos e da frequência angular na qual eles se sobrepõem. O tempo de relaxação relaciona-se de forma inversamente proporcional à frequência angular e, portanto, esperava-se que o aumento da concentração das soluções ocasionasse o deslocamento do ponto de cruzamento para frequências angulares gradativamente menores devido à maior restrição do movimento das macromoléculas [111]. Porém, como descrito anteriormente, o comportamento oposto foi obtido para as soluções baseadas em acetato de celulose.

Comparando-se as soluções de mesma concentração constituídas somente por acetato de celulose e por esse polímero em combinação com o PEO, observa-se que a concentração de 0,24% m/v do último causa dois efeitos principais, a saber: o módulo de perda inicialmente aumenta mediante à adição de PEO, porém o gradiente desta propriedade relativamente aos resultados obtidos para as soluções de acetato de celulose reduz-se conforme a concentração total da solução eleva-se, de maneira a praticamente se sobrepõem para uma concentração total de 14% m/v. O comportamento inverso é evidenciado para o módulo de armazenamento, uma vez que a distinção desta propriedade reológica entre as duas soluções de mesma concentração torna-se mais notável à medida que a concentração total da solução aumenta. Porém, isso é observado apenas para frequências angulares mais baixas – em geral, inferiores a 100 rad/s. Acima deste valor os módulos tornam-se equivalentes.

Considerando-se soluções com concentrações semelhantes, a substituição parcial do acetato de celulose por PEO conduz à elevação da frequência angular em que o *crossover* ocorre, assim como da intensidade dos módulos. Para o esclarecimento do efeito da substituição do acetato de celulose pelo PEO sobre o comportamento reológico das soluções em regime oscilatório, foram preparadas soluções com baixas concentrações variando-se as proporções entre tais polímeros. A Figura 4.10 demonstra que o aumento da concentração das soluções de acetato de celulose e de PEO de 0,12 para 0,48% m/v promove o deslocamento dos pontos de cruzamento para frequências

angulares e módulos progressivamente maiores dentro do regime viscoelástico linear, o que corrobora os resultados das soluções mais concentradas. Tal comportamento excetua-se para a solução de acetato de celulose com concentração de 0,48% m/v, a qual apresenta um pequeno decréscimo somente na frequência angular de cruzamento em comparação a 0,36% m/v. Os solventes, por outro lado, são isentos de intersecção entre  $G'$  e  $G''$ .

A partir das curvas dos módulos de armazenamento e perda das formulações contendo os polímeros separadamente, infere-se que para o intervalo de concentrações avaliado as soluções de acetato de celulose apresentam-se como mais elásticas comparativamente ao PEO, uma vez que seu ponto de cruzamento posiciona-se em valores inferiores de frequência angular. Nesse caso, também se observa que o módulo de armazenamento de ambos os polímeros são equivalentes em todo o espectro de frequência angular, diferentemente do módulo de perda, o qual é superior para as soluções compostas somente por PEO. Dessa maneira, a substituição de um teor de apenas 0,24% m/v de acetato de celulose por PEO é responsável por aumentar a plasticidade das soluções, deslocando o *crossover* para frequências maiores, comportamento em concordância com as soluções no regime semi-diluído.

Visando elucidar essa hipótese de que o PEO contribui para a predominância do comportamento viscoso das formulações, analisou-se a alteração das curvas de módulo em função da frequência angular para soluções com proporções mássicas entre acetato de celulose e PEO variando de 75:25 até 25:75, nessa ordem, para uma concentração total de 0,48% m/v. A solução com essa concentração foi selecionada pelo fato ser menos elástica e, portanto, facilitar a visualização do cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  em frequências angulares mais elevadas. Novamente, observa-se que à medida que o teor de PEO em solução aumenta, tem-se um deslocamento do ponto de cruzamento para valores de frequência angular e módulos gradativamente maiores, o qual localiza-se em posições intermediárias aos valores apresentados por soluções constituídas pelos homopolímeros acetato de celulose e PEO.

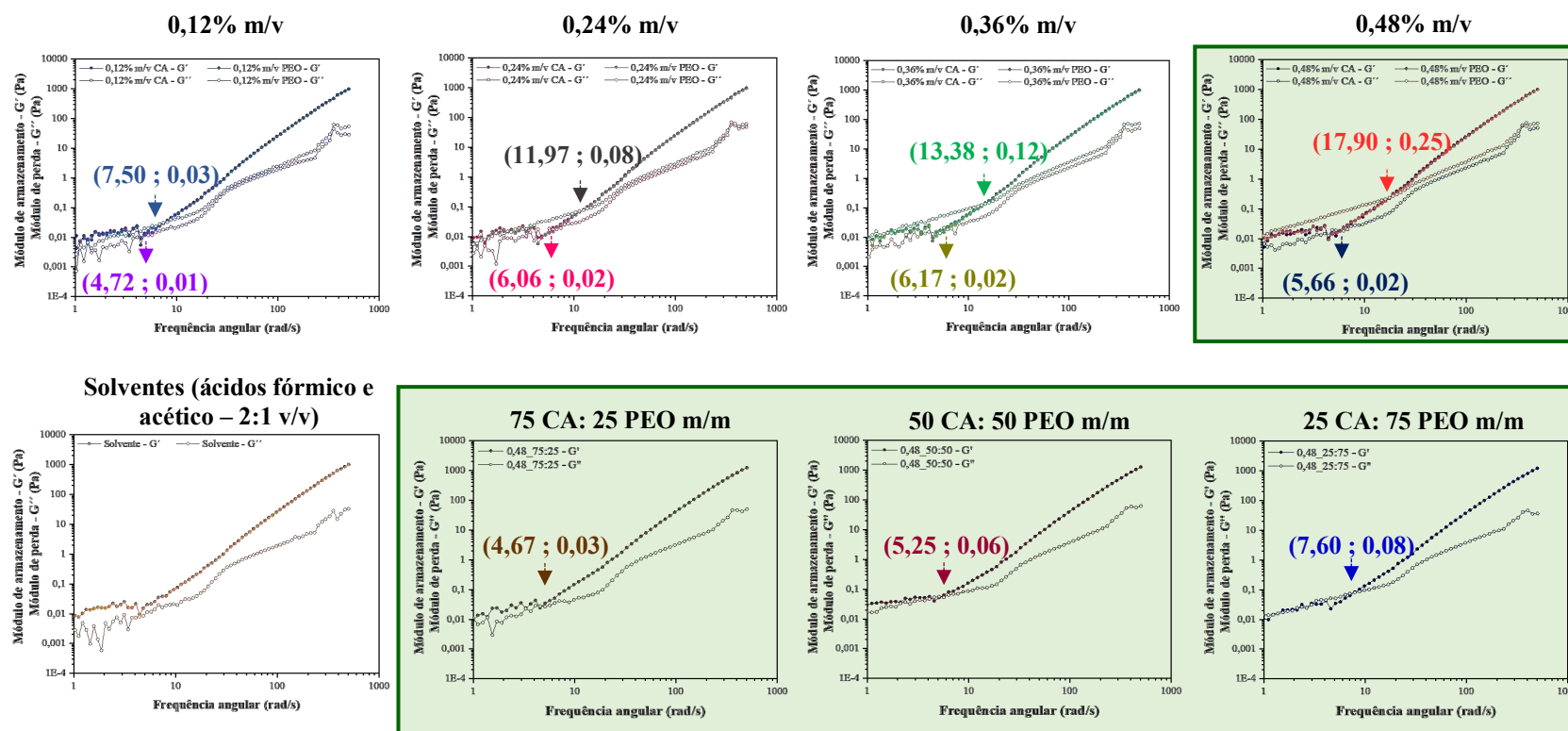


Figura 4.10 – Comportamento reológico em regime oscilatório dos solventes (ácidos fórmico e acético) e de soluções de acetato de celulose/PEO com concentrações totais entre 0,12 e 0,48% m/v, com demonstração do efeito da proporção entre acetato de celulose e PEO (verde) para a solução mais concentrada.

Como visualizado para as medidas reológicas em regime permanente, a presença do PEO promove o aumento da viscosidade das soluções de mesma concentração em função de sua massa molar ser mais elevada que a apresentada pelo acetato de celulose e pela interação entre tais polímeros. Mesmo com baixas concentrações, as soluções de PEO apresentam um grau de emaranhamento suficiente para possibilitar a produção de nanofibras, como indicado na Figura 4.11. Como a massa molar de um polímero relaciona-se ao comprimento de suas cadeias poliméricas, dentre outros fatores, espera-se que as macromoléculas do PEO sejam muito maiores que as do acetato de celulose [116]. Dessa maneira, com a adição deste material, a proporção entre quantidade de cadeias mais curtas (acetato de celulose) e mais longas (PEO) é alterada, o que influencia diretamente o tempo de relaxação [117].

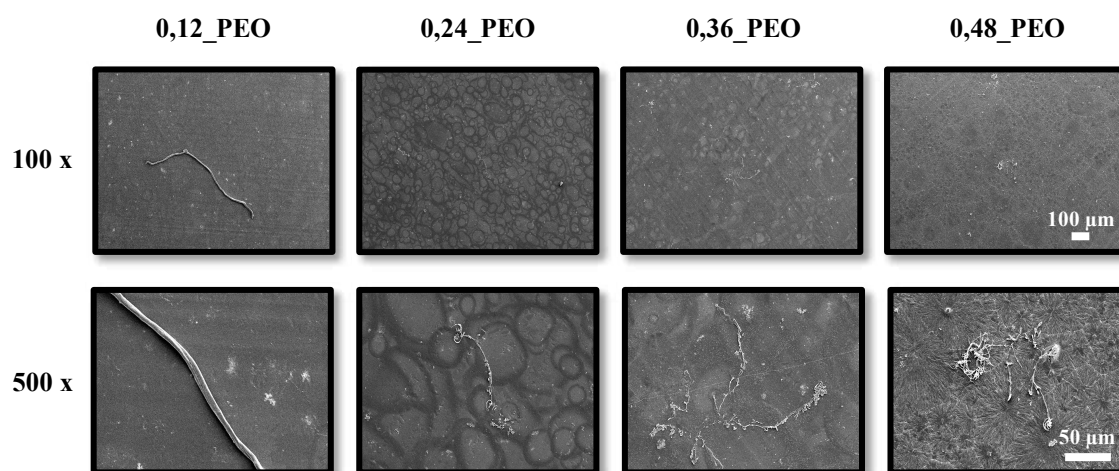


Figura 4.11 – Micrografias de fibras obtidas via *SB-Spinning* a partir de soluções constituídas somente por PEO com concentrações entre 0,12 e 0,48% m/v para aumentos de 100 e 500 x.

Assim, embora haja interação entre tais polímeros, o distanciamento entre as macromoléculas aumenta em função do comprimento das cadeias de PEO ser significativamente maior e também pelo fato de o acetato de celulose apresentar anéis acetilados, os quais causam um maior impedimento estérico e dificultam a interação do PEO com o anel de D-glicopirranose e a ligação glicosídica  $\beta$ -1,4 [66,108,117]. À medida que cadeias longas são introduzidas em solução, o volume livre aumenta uma vez que o espaçamento entre as

macromoléculas torna-se maior, permitindo que as mesmas movimentem-se mais livremente a depender da frequência de oscilação aplicada [94,117]. Como consequência do aumento do volume livre, observa-se uma redução do tempo de relaxação e o deslocamento do ponto de cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  para frequências angulares maiores (Figura 4.12).

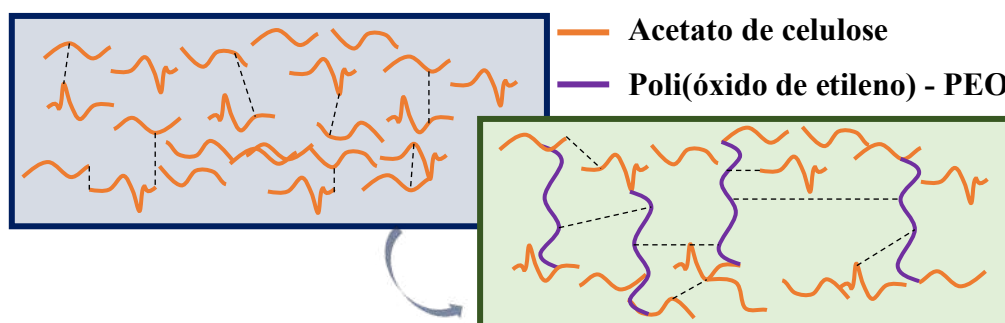


Figura 4.12 – Representação esquemática das interações entre as cadeias mais curtas e mais longas do acetato de celulose e do PEO, respectivamente (Fonte: Própria autora).

As propriedades viscoelásticas da solução são fundamentais para propiciar a obtenção de nanofibras isentas de defeitos e, portanto, o balanço entre a plasticidade e a elasticidade das formulações irão possibilitar a formação do jato e sua estabilização [118]. A proporção entre os módulos elástico e viscoso altera-se com a evaporação dos solventes durante o trajeto do jato em direção ao coletor; porém, em geral, para que a fiação via *SB-Spinning* seja bem-sucedida, a plasticidade da solução deve ser dominante relativamente à elasticidade [118,119]. Embora a contribuição da elasticidade deva ser a mais baixa possível para evitar a contração do jato, a qual evita o estiramento da solução para a formação de nanofibras, a mesma ainda deve estar presente para permitir a iniciação do jato e suprimir a sua ruptura em gotas devido à instabilidade de Rayleigh [118-120]. Ressalta-se que o comportamento reológico dependerá não somente da interação entre as cadeias poliméricas, mas também destas com os solventes utilizados. Assim, estudos adicionais precisam ser efetuados para a confirmação da hipótese aqui discutida.

#### 4.1.2 Otimização das condições de fiação

Subsequentemente à realização dos testes iniciais para a avaliação do comportamento reológico das soluções e do efeito da concentração destas sobre a morfologia das nanofibras – incluindo os valores de diâmetro médio e distribuição de diâmetros e de orientação –, efetuou-se um estudo visando compreender a influência individual dos principais parâmetros de processamento – pressão, taxa de alimentação e distância de trabalho – quanto a morfologia dos materiais produzidos, em adição ao efeito da umidade relativa, cujos resultados serão apresentados posteriormente. A Figura 4.13 mostra as micrografias das nanofibras obtidas sob diferentes as diferentes condições de processamento citadas acima.

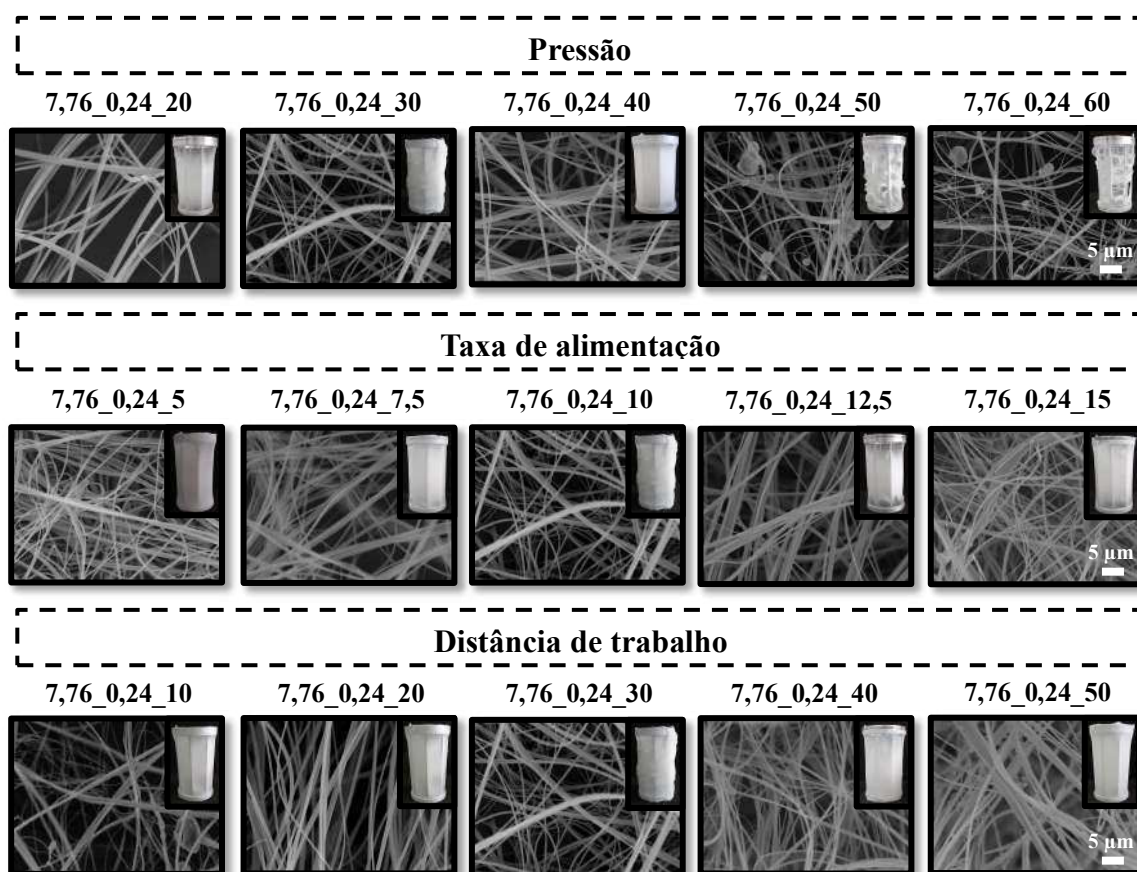


Figura 4.13 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas sob as diferentes variáveis de processamento: pressão, taxa de alimentação e distância de trabalho (aumento de 3.000 x).

Primeiramente, observa-se que para todos os parâmetros possibilitou-se a obtenção de nanofibras, porém com alterações significativas no que concerne às características do processo – como estabilidade do jato de solução, espalhamento e deposição de nanofibras ao longo da capela em que o equipamento localiza-se e, rendimento de fiação –, além das variações morfológicas e presença de defeitos. Todos estes fatores foram critérios aplicados para a seleção das melhores condições de processamento a serem utilizadas, em seguida, para a produção das nanofibras constituintes das camadas superhidrofóbica e hidrofílica da manta. A Tabela 4.2 contém os diâmetros médios e os rendimentos de fiação das nanofibras processadas sob as diferentes variáveis.

Tabela 4.2 – Diâmetros médios e rendimento de fiação para nanofibras processadas sob diferentes condições de pressão, taxa de alimentação e distância de trabalho.

<b>Variáveis de processamento</b>	<b>Valores</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>R<sub>fiação</sub> (%)</b>
<b>Pressão (psi)</b>	20	505 ± 139	31
	30	411 ± 150	94
	40	260 ± 98	31
	50	347 ± 130	23
	60	299 ± 120	16
<b>Taxa de alimentação (ml/h)</b>	5	254 ± 85	47
	7,5	340 ± 131	39
	10	411 ± 150	94
	12,5	425 ± 176	31
	15	470 ± 175	23
<b>Distância de trabalho (cm)</b>	10	468 ± 179	39
	20	456 ± 110	55
	30	411 ± 150	94
	40	310 ± 110	31
	50	306 ± 98	16

Com relação ao efeito da pressão, não notou-se uma tendência de variação – acréscimo ou decréscimo – dos valores de diâmetro médio de acordo com este parâmetro, uma vez que os mesmos reduziram-se de  $505 \pm 139$  nm para  $260 \pm 98$  nm conforme a pressão aumentou entre 20 e 40 psi, porém elevaram-se para uma pressão equivalente a 50 psi, assumindo um valor de  $347 \pm 130$  nm, 33% maior que a condição anterior. Em adição, para 20 psi observou-se que, devido à baixa velocidade do fluxo de ar, as nanofibras não possuíam a força necessária para atingirem o coletor, propiciando a formação de uma manta mais fina e com as nanofibras concentradas na região central do coletor. Apesar disso, o jato permaneceu estável e as nanofibras resultantes não continham muitos defeitos.

Para pressões mais altas – sobretudo acima de 50 psi –, tem-se um aparecimento mais intenso de defeitos, condições para as quais notam-se a presença de fibras contendo diversas gotas ao longo de seu comprimento. Ademais, o jato de fiação permaneceu bastante instável e intermitente durante o processo, expelindo diversas gotas de solução; também houve acúmulo desta na extremidade do bocal interno e um grande espalhamento de nanofibras pela capela, fator que contribuiu para a redução do rendimento de fiação conforme a pressão foi aumentada (com exceção de 30 psi). Como resposta, a manta resultante exhibe diversas interrupções e regiões estufadas em função de a pressão do ar ser suficientemente elevada, a ponto de causar a ruptura de nanofibras em alguns locais da manta.

O efeito da pressão sobre a morfologia, principalmente considerando-se o diâmetro médio das nanofibras, é controverso na literatura. Em geral, descreve-se uma dependência aproximadamente parabólica entre ambos os parâmetros para pressões mais baixas, enquanto que para pressões maiores tem-se uma relação linear [33,37]. Esta diferenciação é atribuída ao fato de um alto fluxo de ar – o que implica em elevada velocidade do gás passando através do bocal externo – não viabilizar o acúmulo de moléculas de solvente imediatamente acima da superfície do jato de solução que é circundada pelo jato, favorecendo uma taxa de evaporação mais acentuada do sistema de solventes

e, conseqüentemente, a redução do diâmetro médio das nanofibras [33]. De maneira contrária, baixas pressões causam uma diminuição da velocidade de fluxo do ar no bocal externo, fazendo com que a força de arraste atuando sobre a solução seja menor. Como resultado, a quantidade de material estirado é maior e há um fluxo extensional mais intenso, proporcionando a formação de nanofibras com diâmetros médios mais altos [30,33,121]. A distribuição de diâmetros também é afetada pela pressão, sendo mais estreita para altas pressões e mais ampla para valores mais baixos das mesmas (Figura 4.14) [122].

Uma elevação do diâmetro médio das nanofibras foi observada à medida que a taxa de alimentação das soluções poliméricas fluindo ao longo do bocal interno foi aumentada sob incrementos de 2,5 ml/h. Para mencionar, um diâmetro médio de  $254 \pm 85$  nm foi mensurado para uma taxa correspondente a 5 ml/h, ao passo que para 15 ml/h obteve-se  $470 \pm 175$  nm, um acréscimo de 85%. Além disso, ressalta-se que os valores de desvio padrão também aumentaram com a taxa de alimentação, o que indica uma distribuição mais ampla de diâmetros, a qual abrange desde 140 nm até 1.300 nm, aproximadamente.

Tal resultado é congruente com o reportado na literatura, uma vez que altas taxas de alimentação causam o aporte de uma grande quantidade de solução no bocal interno, proporcionando a formação de nanofibras com diâmetros maiores e frequentemente contendo defeitos, atribuídos à solidificação da solução após seu acúmulo na ponta da agulha, fator que bloqueia a passagem da mesma [16,20,24]. Adicionalmente, a formação de defeitos também relaciona-se ao fato de altas taxas impossibilitarem a evaporação completa dos solventes, que permanecem como resíduo nos materiais produzidos [33]. Esse comportamento tornou-se evidente para nanofibras processadas a 12,5 e 15 ml/h. Contrariamente, taxas de alimentação muito baixas podem não ser suficientes para formar fibras contínuas devido à constante instabilidade do jato e obstrução da ponta da agulha, como foi observado para 5 ml/h, podendo inclusive causar a junção de nanofibras [123].

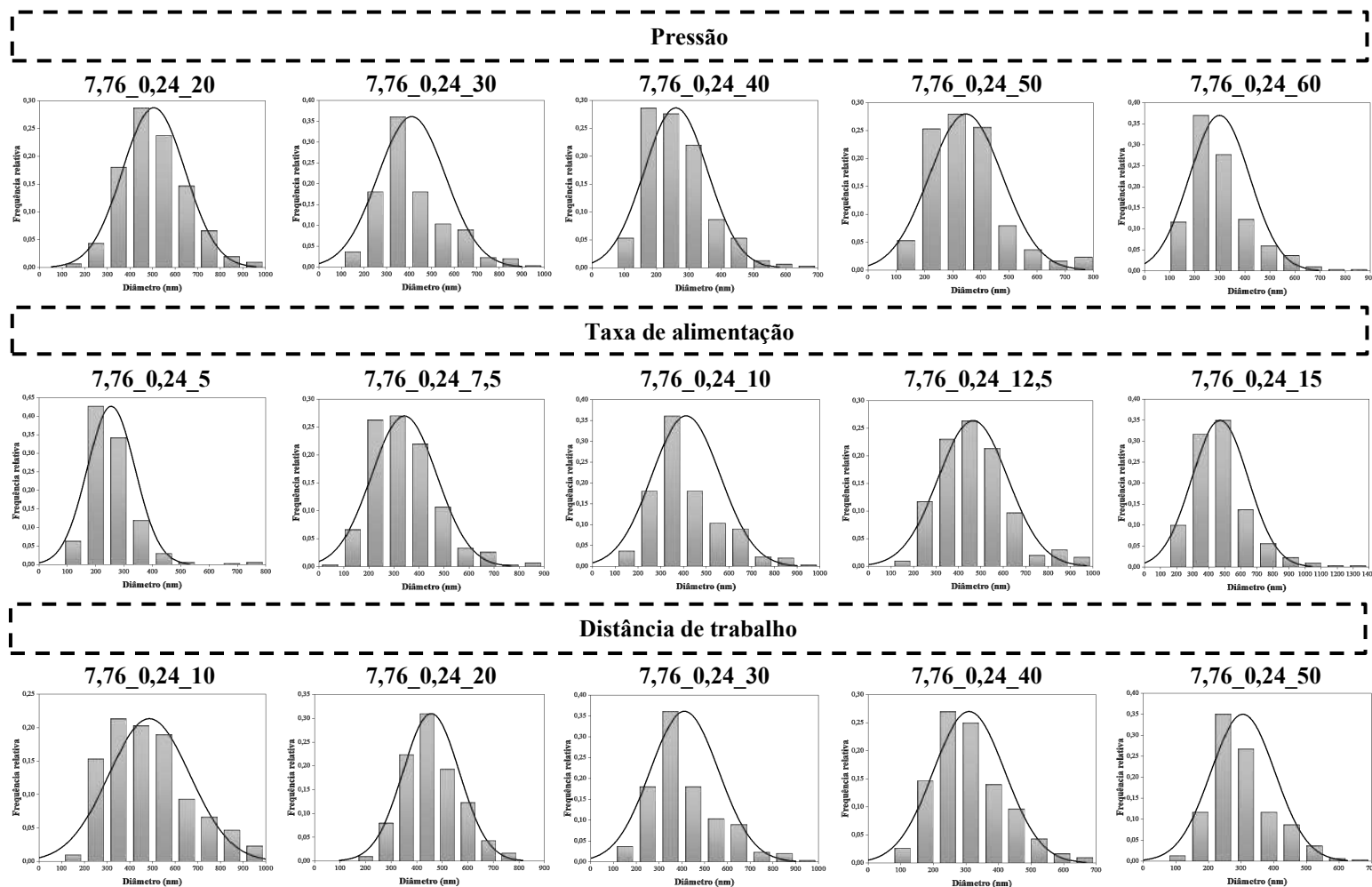


Figura 4.14 – Distribuição de diâmetros de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob diferentes condições de pressão do ar, taxa de alimentação da solução polimérica e distância de trabalho via *SB-Spinning*.

Relativamente ao rendimento do processo de fiação, o mesmo não exibiu uma variação contínua, visto que atingiu um máximo para 10 ml/h, reduzindo-se conforme a elevação da taxa, sendo visível que acima de 12,5 ml/h as nanofibras depositam-se preferencialmente sobre a região central do coletor, permanecendo as extremidades mais finas.

Diferentemente da taxa de alimentação, a elevação da distância de trabalho propiciou a produção de nanofibras gradativamente mais finas, cujo diâmetro variou de  $468 \pm 179$  nm para  $306 \pm 98$  nm conforme a distância foi acrescida de 10 para 50 cm, um decréscimo equivalente a 35%. Este resultado era esperado, visto que distâncias de trabalho maiores fazem com que a solução sofra um estiramento mais intenso antes de solidificar e atingir o coletor e, além disso, favorecem a evaporação dos solventes durante este trajeto [22,24]. Em oposição, para baixas distâncias o estiramento e a volatilização dos solventes podem ser insuficientes, aumentando o diâmetro médio e alterando a morfologia dos materiais finais [22,24,124]. Em geral, características como gotas ou *beads*, aglomerados nos pontos de junção entre fibras, nanofibras aplanadas e interconectadas são normalmente produzidas como resultado da deposição de fibras ainda contendo um residual de solventes sobre o substrato, segundo o que foi observado para uma distância de 10 cm, em que estruturas fibrosas semissolidificadas encontram-se aglomeradas sobre o coletor [30,125].

Comparativamente aos demais parâmetros de processamento que relacionam-se diretamente à estabilidade do jato de solução, a distância de trabalho não exibe um efeito muito significativo sobre os valores de diâmetro médio – que reduziram em 35% após o aumento da distância de 10 para 50 cm – e a distribuição de diâmetros, a qual apresentou uma tendência de estreitamento conforme a distância foi aumentada de 10 para 40 cm, porém permaneceu mais ampla para 50 cm. Quanto ao rendimento do processo de fiação, o mesmo aumentou de 39 para 94% à medida que a distância passou de 10 para 30 cm, mas voltou a diminuir significativamente para valores superiores, devido ao fato de as nanofibras não conseguirem depositar-se sobre o coletor,

mas preferencialmente sobre outras regiões da capela, conforme a distância de trabalho foi elevada.

Visto o exposto, ressalta-se que as variáveis citadas não devem ser consideradas individualmente, visto que a morfologia das nanofibras – incluindo diâmetro médio, distribuição de diâmetros e orientação – é resultado da combinação entre todos estes parâmetros em associação àqueles relacionados à solução e ao ambiente [122]. Em resumo, altas taxas de alimentação elevam a produtividade do processo, desde que obstruções no bocal interno devido ao acúmulo de solução não ocorram, fator que apresenta dependência com a concentração e a viscosidade das soluções [33]. A pressão também deve ser correlacionada à taxa de alimentação, pois ambas as variáveis são responsáveis pela formação do jato e pelas forças de arraste que o estiram, permitindo a obtenção de nanofibras [33,37] . Por fim, a distância de trabalho deve abranger um valor mínimo que permita a evaporação completa dos solventes antes de as nanofibras serem coletadas e uma distância máxima em que os materiais ainda possam ser depositados sobre o coletor [37,123,126]. Desse modo, ponderando todos esses parâmetros, foram selecionadas as seguintes condições para o prosseguimento da produção das demais camadas: pressão do ar de 30 psi, taxa de alimentação da solução polimérica correspondente a 10 ml/h e distância de trabalho equivalente a 30 cm. Como critérios para essa escolha, destacam-se algumas características inerentes ao processo, como estabilidade do jato, espalhamento de nanofibras pela capela, uniformidade das nanofibras e rendimento de fiação, além dos efeitos das variáveis de processamento.

#### **4.2.3 Caracterização das nanofibras**

O efeito da concentração das soluções baseadas em acetato de celulose/PEO sobre a molhabilidade das nanofibras foi avaliado por meio da medida do ângulo de contato estático de suas superfícies utilizando água deionizada como líquido. Conforme os resultados apresentados na Figura 4.15, as formulações com concentrações totais iguais ou superiores à 8% m/v possibilitaram a obtenção de mantas com superfícies ultrahidrofóbicas –

considerando-se o modo de classificação estabelecido pelo modelo de Young-Laplace –, uma vez que as mesmas exibem ângulo de contato estático maior que  $120^\circ$ . Para esse intervalo de concentrações, os valores de ângulo de contato são considerados similares estatisticamente, sendo máximo e equivalente a  $125 \pm 2^\circ$  para 14% m/v. Tal comportamento excetua-se para as nanofibras derivadas da solução com concentração de 6% m/v, para a qual o ângulo é correspondente a  $96 \pm 8^\circ$ , valor que a faz ser referida como hidrofóbica. Destaca-se que os resultados aqui expressos não são atribuídos apenas à hidrofobicidade dos polímeros constituintes das nanofibras, como será discutido posteriormente.

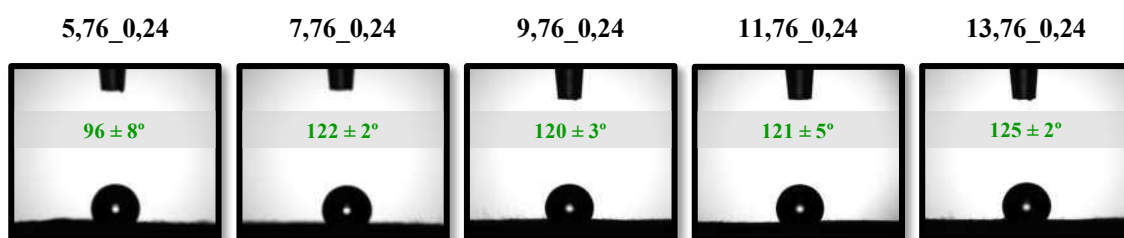


Figura 4.15 – Ângulo de contato estático de nanofibras de acetato de celulose/PEO para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada.

Para uma melhor visualização dos resultados de molhabilidade das nanofibras, o ângulo de contato estático da gota de água sobre suas superfícies também foi analisado ao longo do período de 120 s, tal como representado na Figura 4.16. Nanofibras provenientes de formulações com concentrações totais superiores à 8% m/v suportam a gota de água deionizada de maneira estável durante o período examinado, com pequena alteração nos valores de ângulo de contato estático. Para exemplificar, no intervalo de 5 até 120 s as mantas 7,76\_0,24 e 13,76\_0,24 apresentaram reduções de 0,3 e 2% nos valores de ângulo de contato, sendo estas as variações mínima e máxima, respectivamente. Por outro lado, um comportamento distinto ao descrito é observado para as nanofibras denotadas por 5,76\_0,24, no qual houve uma diminuição do ângulo de contato estático equivalente a 58% ao longo do tempo,

fator que enfatiza que as mesmas são capazes de absorver parcialmente a gota de água deionizada nas condições consideradas.

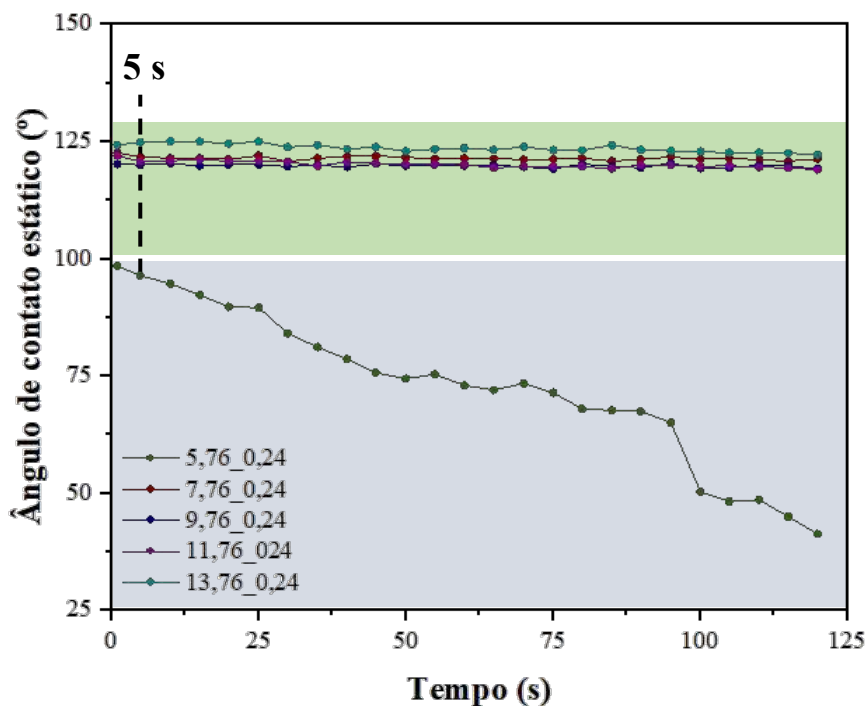


Figura 4.16 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO derivadas de soluções com concentração total entre 6 e 14% m/v.

Ressalta-se que os resultados aqui expressos não são atribuídos apenas à hidrofobicidade dos polímeros constituintes das nanofibras e às características de sua superfície, mas também à presença de espaços vazios entre uma nanofibra e outra, fator que mantém uma relação direta com o rendimento do processo *SB-Spinning*. Como evidenciado na Tabela 4.1, o rendimento do processo de fiação para a formulação 5,76\_0,24 foi de 42%, superior apenas às nanofibras obtidas a partir das soluções 9,76\_0,24 e 13,76\_0,24. Apesar disso, a primeira apresentou uma quantidade de defeitos maior em relação às demais, além de maiores instabilidades no processo de fiação e menor deposição dos materiais em uma mesma região do coletor. Tais fatores contribuíram para que as mantas com concentração total de 6% m/v contivessem uma maior proporção

de espaços vazios entre as nanofibras e, por consequência, ao a gota de água deionizada ser depositada sobre sua superfície, esta pôde atravessar tais espaços, dando a falsa impressão de que a manta é mais hidrofílica por ter absorvido parcialmente o líquido.

Outro fator relevante envolve a proporção entre acetato de celulose e PEO, a qual aumenta conforme a concentração total da solução é elevada. Esses polímeros caracterizam-se por apresentarem molhabilidades distintas em função dos grupos funcionais presentes em sua estrutura química. O acetato de celulose – para o grau de substituição em uso nesse estudo – apresenta-se como um material predominantemente hidrofóbico devido ao fato de os grupos hidroxila da celulose – polares e altamente hidrofílicos – serem majoritariamente substituídos por grupos acetilados – apolares e hidrofóbicos [57]. Por outro lado, a hidrofobicidade do PEO é dependente do balanço entre as forças hidrofóbicas exercidas pelas unidades etilênicas ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) e as interações hidrofílicas proporcionadas pelos átomos de oxigênio presentes nas unidades de oxirano (também denotada como óxido de etileno) e nos grupos terminais [69]. Embora a importância da última diminua conforme o grau de polimerização é elevado, para a massa molar em aplicação nesta dissertação o PEO ainda permanece como um polímero predominantemente hidrofílico, conforme indicado por caracterizações prévias em publicações realizadas pelo grupo de pesquisa [127-129].

Dessa maneira, as nanofibras derivadas da formulação 5,76\_0,24, por possuírem uma proporção menor de acetato de celulose relativamente ao PEO em comparação às soluções com maior concentração, tendem a ser mais hidrofílicas. No outro extremo, as mantas derivadas de soluções com concentração total de 14% m/v exibiram os maiores valores de ângulo de contato estático, sobretudo por conterem uma maior quantidade de acetato de celulose. Apesar dessa conformidade dos resultados obtidos de acordo com o que era esperado, como a concentração de PEO presente nas nanofibras é pequena, de somente 0,24% m/v, a presença deste polímero apresenta uma influência menor sobre a molhabilidade das nanofibras, de forma que essa propriedade dependa

majoritariamente do acetato de celulose. A influência específica da adição de PEO sobre a hidrofiliidade das nanofibras não foi avaliada devido à impossibilidade de produção de nanofibras baseadas somente em acetato de celulose via *SB-Spinning*.

A fim de compreender como o acetato de celulose e o PEO interagem, os grupos químicos presentes nas nanofibras foram avaliados qualitativamente via FTIR (Figura B.1). Os resultados indicam o aparecimento de uma banda larga em números de onda próximos de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , a qual relaciona-se à um aumento da quantidade de grupos hidroxila provenientes de interações intermoleculares via ligação de hidrogênio [130]. Em adição, tem-se um deslocamento da banda atribuída ao estiramento das ligações  $\text{-C-O-C}$  e  $\text{-C=O}$  do acetato de celulose para  $1229$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [76]. Embora deslocamentos menos significativos em termos do número de onda tenham sido observados para as vibrações de estiramento do grupo  $\text{-C-O-C}$  do anel de D-glicopiranosose e da ligação glicosídica  $\beta\text{-1,4}$  – estando as bandas localizadas em  $1130$  e  $1169\text{ cm}^{-1}$ , nesta ordem –, há uma aproximação entre tais grupos pertencentes aos diferentes polímeros, evidenciando um certo grau de interação entre os mesmos, o qual mostra-se fundamental para a obtenção das nanofibras baseadas em acetato de celulose por meio da técnica de *SB-Spinning* [66].

Em decorrência das características de fiação e da molhabilidade, as nanofibras provenientes da formulação 7,76\_0,24 foram selecionadas para constituírem a camada intermediária das mantas multicamadas. Apesar serem classificadas como ultrahidrofóbicas, seu ângulo de contato estático permanece muito próximo ao valor de transição entre os comportamentos hidrofóbico e ultrahidrofóbico – correspondente a  $120^\circ$  –, de maneira que tal diferenciação de somente  $2^\circ$  seja praticamente irrelevante para a aplicação pretendida. Contudo, buscou-se modular as molhabilidades das camadas hidrofílica e superhidrofóbica para que as mesmas apresentassem valores de ângulo de contato inferiores e superiores, respectivamente, ao da camada hidrofílica, com a finalidade de garantir um gradiente de molhabilidade. As variáveis da solução e de processamento otimizadas para as nanofibras da camada hidrofóbica foram

utilizadas como base para a obtenção das demais camadas da manta, conforme será descrito a seguir.

#### **4.2 Nanofibras constituintes da camada superhidrofóbica**

Posteriormente à otimização dos parâmetros de fiação para a obtenção das nanofibras de acetato de celulose/PEO constituintes da camada hidrofóbica, procedeu-se ao estudo de estratégias que permitissem o aumento do ângulo de contato das nanofibras, visando tornar suas superfícies superhidrofóbicas. Ressalta-se que para a definição desses meios foram consideradas estratégias associadas ao preparo das soluções poliméricas precursoras da formação de nanofibras e aos parâmetros de processamento da técnica de *SB-Spinning*, com o propósito de não alterar a composição química superficial das nanofibras relativamente às mantas da camada hidrofóbica.

Para atingir essa finalidade, inicialmente estabeleceu-se como estratégia para tal elevação da hidrofobicidade a variação da umidade relativa durante o processo de fiação. A Figura 4.17 apresenta as micrografias das nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob umidades relativas entre 10 e 100% – variadas sob incrementos de 10% –, mantendo-se os demais parâmetros relativos à solução, ao processamento e ao ambiente constantes e equivalentes aos mencionados para as mantas constituintes da camada hidrofóbica.

Por meio das micrografias, nota-se que mantas com morfologias distintas foram obtidas mediante o processamento em diferentes condições de umidade relativa. Em geral, as nanofibras encontram-se depositadas aleatoriamente sobre o coletor, porém a depender da região tem-se maior alinhamento destas, tal como visto para 50% de umidade. Alterações mais relevantes foram observadas em relação à presença de defeitos nos materiais obtidos.

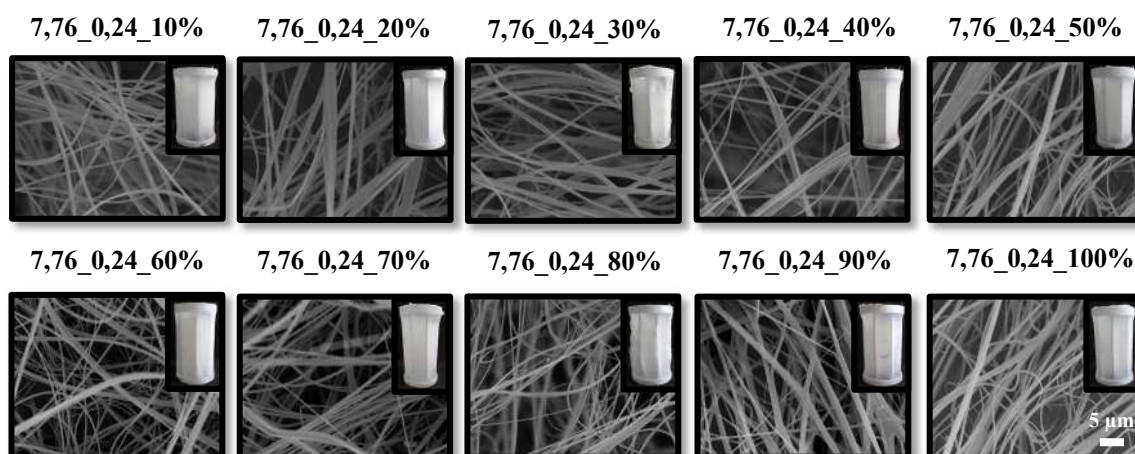


Figura 4.17 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções com concentração total de 8% m/v e processadas sob umidades relativas entre 10 e 100% (aumento de 3.000 x).

Como demonstrado na Figura 4.18, as nanofibras tenderam a conter uma quantidade progressivamente maior de defeitos – principalmente gotas com formatos mais irregulares – para umidades relativas superiores à 60%. Adicionalmente, houve o aparecimento de algumas nanofibras espiraladas, com variação do diâmetro ao longo de seus comprimentos e com significativa adesão umas às outras, principalmente para umidades de 90 e 100%.

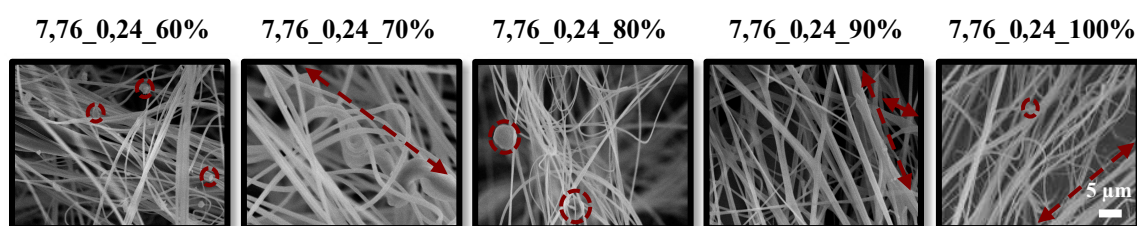


Figura 4.18 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob umidades relativas entre 60 e 100%, destacando defeitos como gotas, nanofibras espiraladas e variação do diâmetro ao longo do comprimento (aumento de 3.000 x).

Além das mudanças observadas na morfologia das nanofibras, alterações expressivas associadas às características da fiação foram notadas no decorrer do processo. Umidades relativas mais elevadas – sobretudo acima de 60% –

conduziram à deposição mais uniforme das nanofibras ao longo de toda a extensão do coletor. Diferentemente do observado para umidades inferiores à 60% e também citado para algumas condições de fiação sob pressões, taxas de alimentação e distâncias de trabalho distintas para as mantas hidrofóbicas, umidades mais elevadas proporcionaram uma redução significativa do espalhamento e da deposição de nanofibras ao longo da capela em que o equipamento de *SB-Spinning* se encontra inserido, principalmente na parede localizada atrás do coletor. Apesar disso, o rendimento da fiação – o qual está diretamente relacionado à massa de nanofibras depositadas sobre o coletor – tendeu a reduzir-se continuamente conforme a umidade relativa sob a qual a fiação foi realizada aumentou, visto que mantas menos espessas foram obtidas. Como indicado na Tabela 4.3, um rendimento máximo correspondente a 63% foi observado para uma umidade de 20%, valor que decresce em cerca de 64% quando da fiação em uma umidade relativa de 100%.

Tabela 4.3 – Diâmetros médios e rendimento de fiação para nanofibras processadas em umidades relativas entre 10 e 100%.

<b>Umidade relativa (%)</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>R<sub>fiação</sub> (%)</b>
10	368 ± 138	55
20	413 ± 153	63
30	329 ± 134	31
40	382 ± 168	55
50	328 ± 133	47
60	343 ± 121	47
70	483 ± 131	39
80	329 ± 95	31
90	501 ± 180	27
100	367 ± 118	23

O decréscimo do rendimento de fiação – comumente denominado como densidade de fibra na literatura – também foi observado por Nezarati *et al.* [131]

durante a produção de nanofibras de poli(caprolactona) (PCL) sob umidades relativas entre 5 e 75% por meio da eletrofiação. No caso desta técnica, o aumento da quantidade de moléculas de água na forma de vapor causa a descarga eletrostática, de maneira que a corrente elétrica seja incapaz de direcionar o jato para o coletor, fator que resulta em uma redução da coleta de nanofibras [131,132]. Embora o processo de *SB-Spinning* não faça uso de corrente elétrica, pode ser influenciado pela presença de cargas. Ressalta-se que o coletor no equipamento utilizado não é aterrado e, portanto, pode conter cargas superficiais que, em combinação com o efeito de ionização do ar devido ao acúmulo de moléculas de água promovido pela alta umidade relativa, contribuem para a alteração da deposição das nanofibras [38,133]. Porém, estudos associados ao espalhamento de nanofibras e à influência dos solventes utilizados na deposição destas no coletor ou nas paredes da capela – característica notória durante o processamento com determinados solventes – estão ausentes na literatura até o momento.

Complementando as características morfológicas das nanofibras, nota-se que os diâmetros médios destas permaneceram similares considerando-se os desvios padrões das medidas. Diâmetros mais elevados foram observados para umidades de 70 e 90%, condições na qual houve certa adesão entre diferentes nanofibras devido ao fato de as mesmas depositarem-se sobre o coletor ainda molhadas. Tal adesão ocorre devido ao fato de a taxa de evaporação dos solventes não ser elevada o suficiente para permitir que as nanofibras atinjam o coletor completamente secas [134]. Essa pequena alteração dos diâmetros médios para nanofibras baseadas majoritariamente em acetato de celulose aproxima-se dos resultados contidos na literatura para o mesmo polímero, no qual descreve-se um pequeno aumento dos valores de diâmetro médio conforme a umidade relativa é elevada [39,40,132]. Para mencionar, Hardick *et al.* [40] notaram um aumento do diâmetro médio de 300 para 352 nm conforme a umidade relativa foi elevada de 20 para 70%, respectivamente.

Relativamente à distribuição de diâmetros das nanofibras (Figura 4.19), nota-se que a faixa de diâmetros com maior frequência relativa tende a se

deslocar para valores maiores conforme a umidade relativa aumenta. Em adição, a quantidade de nanofibras com diâmetros superiores à 800 nm decai com a elevação da umidade, exceto para valores de 90 e 100%, condições na qual a frequência relativa para tal diâmetro aumenta novamente. Dessa forma, infere-se que para umidades relativas entre 10 e 80%, o aumento desta variável é responsável por tornar a distribuição de diâmetros mais estreita, aumentando a frequência relativa de nanofibras centradas em uma mesma faixa de diâmetros, frequentemente localizada entre 200 e 300 nm para esse intervalo de umidades.

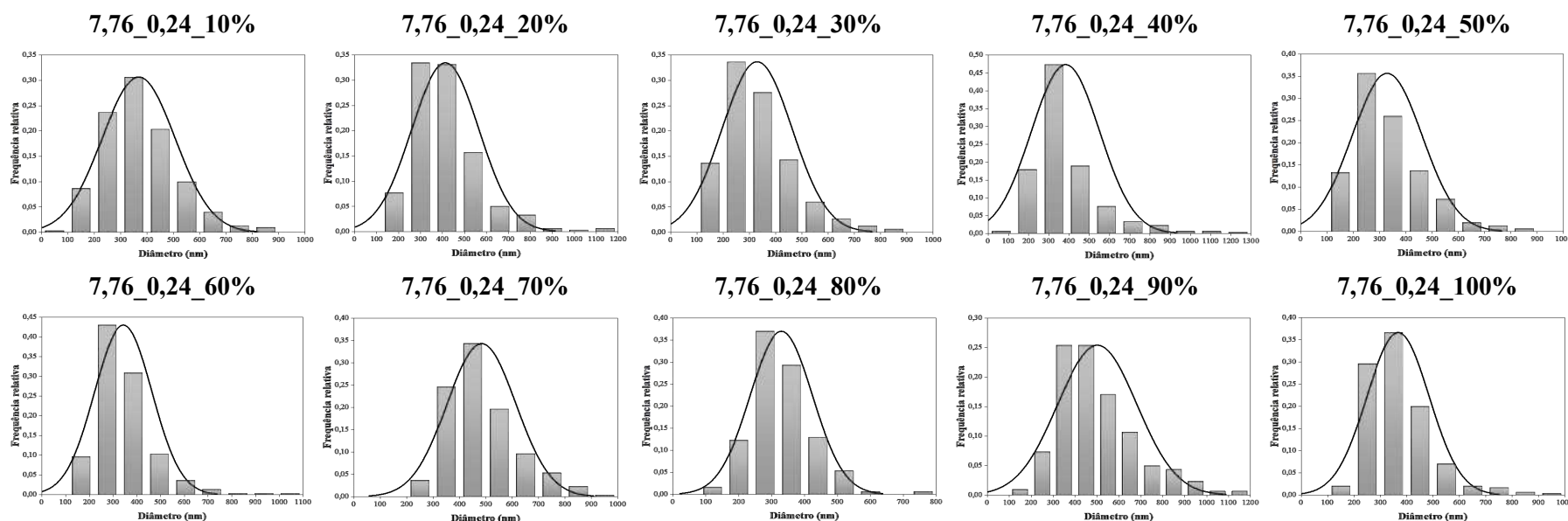


Figura 4.19 – Histogramas de distribuição de diâmetros de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas via *SB-Spinning* sob umidades relativas entre 10 e 100%.

Para a técnica de eletrofiação, em geral o efeito da umidade relativa sobre o diâmetro médio das nanofibras é conhecido e distingue-se a depender dos solventes – cujas taxas de evaporação influenciam diretamente o processo de solidificação das nanofibras – e polímeros utilizados para o preparo das soluções. Para polímeros hidrofílicos, hidrossolúveis ou que podem ser plastificados pela água, as moléculas de água na atmosfera local são passíveis de serem absorvidas pelo jato, causando um prolongamento do tempo necessário para a sua solidificação. Isso pode estar associado à dois fatores principais, a saber: evaporação mais lenta do sistema de solventes ou plastificação dos polímeros [38]. No segundo caso, a presença de moléculas de água no meio promove um aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas, permitindo com que as mesmas apresentem maior mobilidade e possam rotacionar mais livremente [135-137]. Para exemplificar o efeito plastificante promovido pela água, Schoenmaker *et al.* [138] produziram nanofibras baseadas em poliamida (PA) 4.6 e 6.9 via eletrofiação e observaram que o aumento da umidade relativa promoveu uma redução do diâmetro médio de ambas. Porém, tal decréscimo do diâmetro foi mais pronunciado para a PA 4.6 comparativamente à PA 6.9 devido ao fato de a primeira apresentar maior hidrofiliidade e menor estabilidade cristalina. Assim, a PA 4.6 exibiu uma maior tendência de ser plastificada pela água, fator que resultou em nanofibras com diâmetros médios menores [138].

Logo, como consequência da menor taxa de evaporação e/ou da plastificação dos polímeros, o jato de solução está propenso a sofrer maior estiramento durante o processamento, permitindo a obtenção de nanofibras mais finas [139]. Além disso, ressalta-se que frequentemente observa-se a formação de nanofibras contendo defeitos, a exemplo de gotas e *beads*, os quais são decorrentes de instabilidades capilares advindas da incorporação de moléculas de água ao jato [38].

Diferentemente do comportamento citado para polímeros hidrofílicos e/ou hidrossolúveis, no caso de polímeros hidrofóbicos e não hidrossolúveis o aumento do número de moléculas de água no meio resulta na redução da taxa

de evaporação do solvente e da quantidade de cargas elétricas presentes no jato, o que faz com que o mesmo seja menos estirado, produzindo fibras com maiores diâmetros [38-40]. Além disso, durante o processo de solidificação das fibras, ocorre uma separação de fases entre o polímero e o solvente, a qual é altamente influenciada pela presença de vapor na atmosfera local [38]. Em vista disso, o vapor de água atua como um não-solvente para tais materiais e, portanto, a absorção de moléculas de água pelo jato mediante o aumento da umidade conduz à uma separação de fases prematura e, conseqüentemente, há uma solidificação mais rápida das fibras [38,140]. Com isso, favorece-se a elevação do diâmetro e o aparecimento de uma superfície mais rugosa e porosa [38,39]. Em vista disso, a elevação do diâmetro mencionada foi observada como resultado do aumento da umidade relativa durante o processamento das nanofibras de acetato de celulose/PEO via *SB-Spinning*.

Segundo De Vrieze *et al.* [39], resultados análogos aos descritos acima foram aplicáveis às nanofibras de acetato de celulose produzidas via eletrofiação usando acetona e dimetilacetamida (DMAc) em proporção volumétrica de 2:1, respectivamente, como solventes. Observou-se que elevadas umidades, no caso equivalentes à 60%, proporcionaram uma absorção ou um contato mais acentuado das moléculas de água com o jato de solução, ocasionando uma solidificação mais rápida do mesmo, em adição à precipitação do polímero [39,132]. Como consequência, houve um aumento das forças viscoelásticas do jato de solução polimérica e um alongamento deste por menores distâncias, promovendo a formação de nanofibras com maiores valores de diâmetro médio [39].

Tais resultados foram observados para nanofibras produzidas via eletrofiação, técnica em que a umidade relativa influencia diretamente a quantidade de cargas elétricas, a evaporação dos solventes e a solidificação do jato de solução, sendo também dependente da hidrofobicidade dos materiais poliméricos precursores das nanofibras [38,141]. Porém, estudos associados ao efeito da umidade relativa sobre a morfologia e diâmetro médio destas, de

maneira mais específica, ainda são escassos para a técnica de *SB-Spinning*, a qual não compartilha dos mesmos conceitos da eletrofiação, sobretudo em termos de cargas.

Um dos principais efeitos associados à variação da umidade relativa consiste na alteração da taxa de evaporação dos solventes, fator que afeta diretamente o processo de fiação e as características das nanofibras [38]. A umidade relativa é definida como a razão entre a pressão parcial de vapor de água ( $P_{\infty}$ ) presente em um sistema ar-água e a pressão saturada de vapor de água ( $P_s$ ) sob uma determinada temperatura ( $T$ , em K). Assim, é possível expandir esse conceito para a determinação da taxa de evaporação ( $\dot{m}_{evap}$ ) conforme a Equação 4.1, na qual parâmetro  $\beta^*$  corresponde ao coeficiente de transferência de massa para o líquido em evaporação e a geometria (em m/s),  $\bar{M}_w$  consiste na massa molar ponderal média (em g/mol) e  $R$  é a constante universal dos gases (equivalente a 8,31 J/mol.K) [142,143].

$$\dot{m}_{evap} = (P_s - P_{\infty}) \cdot \beta^* \cdot \frac{\bar{M}_w}{R \cdot T} \quad (4.1)$$

Dessa maneira, a umidade relativa e a taxa de evaporação possuem uma relação inversamente proporcional; assim, o aumento da primeira conduz à uma redução da segunda [38,143]. À medida que a umidade relativa é elevada, o valor de  $P_{\infty}$  aumenta progressivamente e aproxima-se da pressão saturada ( $P_s$ ). Considerando-se que os demais parâmetros são constantes durante a fiação, altas umidades relativas fazem com que a taxa de evaporação decresça continuamente, podendo ser nula quando  $P_{\infty}$  e  $P_s$  igualam-se [143]. Nessa condição, não seria esperada a formação de nanofibras devido à ausência de evaporação dos solventes.

Ressalta-se que a taxa de evaporação dos solventes consiste no principal fator que influencia a obtenção das nanofibras de acetato de celulose/PEO quando da alteração da umidade relativa durante o processamento. Nesse caso foram utilizados como solventes os ácidos fórmico e acético, os quais apresentam baixas pressões de vapor e temperaturas de ebulição acima de

100°C, valores elevados comparativamente a outros solventes aplicados em *SB-Spinning*, a exemplo de clorofórmio e DCM (Tabela 3.1). Assim, o aumento da umidade relativa afeta ainda mais a evaporação de tais solventes, sobretudo sob umidades mais altas. Como resultado, observou-se que as mantas obtidas após processamento sob umidades de 90 e 100% possuíam um significativo residual de solvente, cuja presença era nítida considerando-se que as mesmas se apresentavam molhadas e que suas massas imediatamente após a fiação – sem inseri-las em estufa – era maior relativamente às demais condições.

Além disso, em altas umidades a ionização do ar aumenta em função da elevada quantidade de moléculas de vapor de água presentes. Tais moléculas podem ser facilmente ionizadas, uma vez que apresentam baixa energia de ionização em comparação com outros componentes presentes no ar, como nitrogênio (N<sub>2</sub>) [144]. No caso da eletrofiação, este compreende um dos principais fatores responsáveis pelo descarregamento do jato de fiação [38], [131].

Por meio dos espectros de FTIR (Figura B.2), nota-se que o aumento da umidade relativa é acompanhado pela presença de resíduos de solvente e de umidade nas nanofibras, características evidenciadas através de um aumento da intensidade das bandas localizadas em números de onda correspondentes à 3367, 1734, 600 e 546 cm<sup>-1</sup>. A primeira banda é atribuída principalmente ao estiramento das ligações -O-H presentes na molécula de água, com menor efeito do estiramento -C-H do ácido acético, fator de confirma a presença de um residual de umidade nas nanofibras [145]. Em 1734 cm<sup>-1</sup> encontra-se a banda relacionada às contribuições das vibrações de estiramento da ligação -C=O (dímero) dos ácidos fórmico e acético, assim como da vibração -C-O do último [146]. As duas últimas bandas em números de onda inferiores localizam-se na região de *fingerprint* dos componentes – a qual é mais complexa por conter uma elevada quantidade de sinais –, porém relacionam-se majoritariamente ao estiramento -O=C-O do ácido fórmico [147]. Após a secagem das nanofibras em estufa por 48 h, como indicado para uma umidade relativa de 100%, a intensidade dessas bandas diminui, especialmente a mais intensa, confirmando

que estão relacionadas à resíduos de solvente e de umidade nas nanofibras na condição imediata pós-processamento.

Ressalta-se que as propriedades viscoelásticas da solução – isto é, seu comportamento elástico e plástico – alteram-se continuamente durante a fiação em função da proporcionalidade entre ambos os comportamentos. Para a técnica de *SB-Spinning*, a elasticidade contribui para a formação e estabilização do jato, prevenindo sua interrupção no decorrer da fiação. Por outro lado, a plasticidade também consiste em um comportamento fundamental, visto que permite que as cadeias poliméricas mantenham a sua conformação, além de possibilitarem o estiramento contínuo do jato durante o seu trajeto do jato em direção ao coletor. Para que haja a formação das nanofibras, além de ser necessário utilizar solventes adequados, as forças elásticas presentes na solução devem superar às forças atribuídas à porção plástica.

Como mencionado anteriormente, o aumento da umidade relativa conduz ao decréscimo da taxa de evaporação dos solventes e, portanto, tem-se um aumento do tempo necessário para que o jato se solidifique na forma de nanofibras. Dessa maneira, conforme a umidade relativa é elevada, as forças elásticas lentamente superam as forças plásticas, ocasionando a formação de alguns defeitos, a exemplo de gotas, tal como visualizado neste estudo. Adicionalmente, tais defeitos também podem ser advindos da instabilização do cone de Taylor mediante ao aumento da umidade relativa, sendo adequado aumentar a taxa de alimentação da solução polimérica a fim de manter a sua estabilidade [139]. Segundo Reyes *et al.* [148], tal instabilidade é decorrente da liberação de calor latente das moléculas de água e da deterioração da qualidade do solvente à medida que a água presente no ambiente se condensa no cone de Taylor. Jatos instáveis foram observados durante a fiação das nanofibras de acetato de celulose/PEO do presente estudo sob umidades acima de 80%, condições na qual houve entupimento da agulha e interrupções constantes no jato de solução.

Uma das principais justificativas para a seleção da variação da umidade relativa como um meio de aumentar a hidrofobicidade das nanofibras consistiu na possibilidade desta estratégia permitir o aumento da rugosidade superficial e o aparecimento de poros, fatores que contribuem para a elevação do ângulo de contato. Porém, tal morfologia não foi visualizada para as nanofibras de acetato de celulose/PEO, comportamento atribuído ao uso de solventes com elevadas temperaturas de ebulição e, conseqüentemente, baixas taxas de evaporação nas condições de fiação. Apesar disso, o ângulo de contato estático foi determinado com a finalidade de observar se a hidrofobicidade da superfície das mantas foi alterada quando de seu processamento sob diferentes umidades relativas.

A Figura 4.20 apresenta imagens das gotas de água deionizada sobre a superfície das mantas processadas sob umidades relativas distintas. Inicialmente, nota-se que todas as mantas caracterizaram por serem predominantemente hidrofóbicas, uma vez que possuem ângulo de contato estático superiores à  $90^\circ$ . Porém, a depender da umidade relativa utilizada durante a fiação, tal superfície pode ser classificada de diferentes maneiras de acordo com o modelo de Young-Laplace, o qual foi aplicado para a determinação da molhabilidade destes materiais.

De maneira geral, observa-se que as mantas contendo nanofibras processadas sob umidades relativas de até 70% caracterizam-se por serem ultrahidrofóbicas, visto que exibem valores de ângulo de contato estático superiores à  $120^\circ$ . Porém, nesse intervalo de umidades é possível distinguir dois efeitos, a saber: para valores de até 50%, nota-se uma tendência de aumento do ângulo de contato conforme a umidade relativa eleva-se; no entanto, umidades superiores à citada conduzem à uma ligeira redução do ângulo estático. Tal minimização prossegue até umidades relativas equivalentes à 100%, embora tal decréscimo não ocorra de maneira uniforme, uma vez que o valor mínimo de ângulo de contato foi determinado para 90% de umidade relativa. Para umidades iguais e superiores à 80%, as superfícies das mantas passam a ser classificadas como hidrofóbicas.

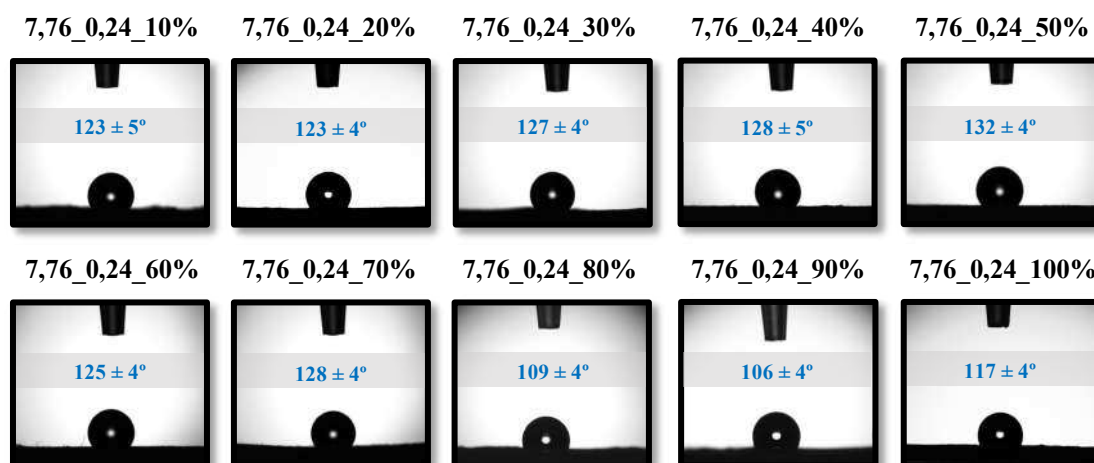


Figura 4.20 – Ângulo de contato estático de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob diferentes condições de umidade relativa para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada.

Esse resultado mantém uma relação direta com os efeitos da umidade relativa sobre o rendimento do processo de fiação e a morfologia da superfície das nanofibras – sobretudo considerando-se a rugosidade e porosidade. Como mencionado anteriormente e apresentado na Tabela 4.3, à medida que a umidade relativa aumenta tem-se uma tendência de redução contínua do rendimento do processo de fiação, a qual é mais expressiva para valores acima de 50%. Como consequência disso, a partir de tal valor de umidade, as mantas tornaram-se menos espessas, em razão de a massa final de nanofibras ter-se reduzido comparativamente a umidades relativas maiores. O aumento da espessura consiste em um dos fatores que permitem a elevação da hidrofobicidade das mantas – desde que as mesmas sejam constituídas por materiais intrinsecamente hidrofóbicos –, porém deve-se considerar outros fatores simultaneamente, visto que as características da interface da manta na presença da gota de água e as propriedades físico-químicas do polímero contribuem para a alteração do ângulo de contato estático [149], [150]. Ressalta-se que na técnica de *SB-Spinning* há algumas dificuldades associadas ao controle da espessura das mantas, mesmo padronizando-se o tempo de fiação e mantendo-se os parâmetros de processamento e ambientais inalterados.

Adicionalmente, apesar de as nanofibras terem sido depositadas preferencialmente sobre a região central do coletor para essas condições de fiação, estas apresentaram-se mais distribuídas e menos dispersas (devido à agregação das nanofibras pela presença de solvente residual) sobre o mesmo e, portanto, o espaçamento (ou distância) interfibras elevou-se. Esse fator contribui para que a gota de água deionizada – quando em contato com a superfície da manta – possa adentrar nestes espaços livres existentes entre uma manta e outra, promovendo uma redução do valor de ângulo de contato estático, embora este comportamento não necessariamente seja atribuído à um aumento da molhabilidade das nanofibras [151-153]. Fatores relacionados à dimensão das nanofibras, orientação e espaçamento entre as mesmas apresentam uma ampla influência sobre a molhabilidade de suas superfícies, porém estudos abrangendo o controle desses parâmetros e seus respectivos efeitos sobre a hidrofobicidade ainda são escassos na literatura, especialmente para a técnica de *SB-Spinning* [151,154].

Enfatiza-se que um dos principais objetivos associados à escolha da variação da umidade relativa como uma estratégia para o aumento da hidrofobicidade das nanofibras compreendeu na possibilidade deste parâmetro induzir o aparecimento de poros sobre a superfície destas, contribuindo para a alteração das propriedades de superfície das nanofibras, a exemplo da elevação da rugosidade superficial e do ângulo de contato aparente [38,155,156]. No caso das nanofibras de acetato de celulose/PEO produzidas via *SB-Spinning*, tal resultado relacionado à porosidade não foi observado analisando-se a morfologia dos materiais pós-processamento, devido ao uso de solventes com elevados pontos de ebulição e baixas pressões de vapor. No tocante à rugosidade, como não foram efetuadas avaliações específicas para determiná-la, não é possível afirmar que a mesma não sofreu mudanças, embora evidências significativas nas micrografias não tenham sido visualizadas.

Para a melhor compreensão do efeito da umidade relativa sobre a molhabilidade superficial, também necessário avaliar o comportamento da gota de água deionizada ao longo do tempo. Conforme mostrado na Figura 4.21, o

ângulo de contato estático permanece praticamente constante ao longo de 120 s. Nota-se que todas as amostras apresentaram um pequeno decréscimo inicial do valor de ângulo de contato até o tempo 5 s e após este período tem-se uma estabilização deste. Porém, como observa-se que para as amostras processadas sob umidades relativas mais elevadas – como 80% – o comportamento do ângulo de contato tende a ser mais instável, isto é, apresenta uma variação mais pronunciada ao longo do tempo. Para exemplificar, tal amostra exibiu um decréscimo de 7%, considerando-se o valor obtido a 120 s relativamente ao valor mensurado após 5 s. Este resultado pode ser atribuído à redução da espessura da manta – evidenciada também pela queda do rendimento de fiação – à medida que a umidade relativa é aumentada. Apesar disso, excetua-se esse comportamento para as nanofibras obtidas para umidades de 90 e 100%, em que o ângulo de contato é altamente estável – altera-se em apenas 1 e 4%, nesta ordem – e mais elevado em comparação às amostras processadas a 80 e 90%.

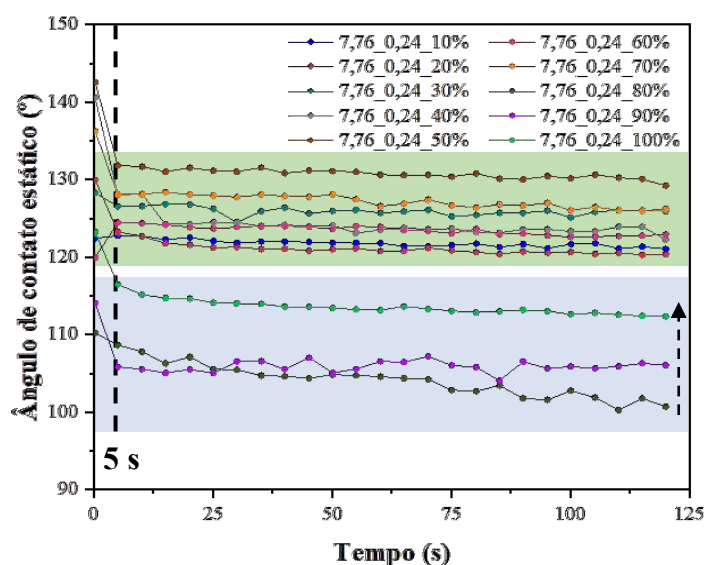


Figura 4.21 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob diferentes condições de umidade relativa.

Em resumo, por meio deste estudo nota-se que o processamento das nanofibras de acetato de celulose/PEO sob diferentes condições de umidade relativa resultou no aumento da hidrofobicidade das mesmas para valores entre 10 e 50%, embora não tenha produzido alterações evidentes na morfologia da superfície dos materiais resultantes. Em adição, apesar de a variação da umidade relativa possibilitar a obtenção de nanofibras ultrahidrofóbicas – com um ângulo de contato estático máximo de  $132 \pm 4^\circ$  para 50% –, houve dificuldades em manter-se a umidade constante durante todo o processo por meio da combinação entre o umidificador e o desumidificador, uma vez que o equipamento de *SB-Spinning* utilizado não dispõe de tecnologias que permitam o controle dos parâmetros ambientais. Assim, com a finalidade de superar essa limitação e analisar se outras metodologias permitiriam a obtenção de ângulos de contato superiores aos determinados – sobretudo acima de  $150^\circ$  para que nanofibras superhidrofóbicas fossem produzidas –, estudou-se uma segunda estratégia.

Diante do exposto, em alternativa à variação da umidade relativa selecionou-se como estratégia para o aumento da hidrofobicidade das nanofibras de acetato de celulose/PEO a formulação de soluções utilizando sistemas de solventes com maior taxa de evaporação comparativamente aos ácidos fórmico e acético aplicados anteriormente. Para atingir esse propósito, manteve-se o volume total de solventes utilizados constante, porém foi efetuada a adição de diferentes proporções volumétricas de DCM, permanecendo com uma razão em volume de 2:1 entre os ácidos fórmico e acético. Esse solvente foi selecionado por possuir alta pressão de vapor e baixa temperatura de ebulição comparativamente aos ácidos aplicados até o momento – correspondentes à 400 mmHg e  $40^\circ\text{C}$ , respectivamente – além de consistir em um dos mais amplamente aplicados em estudos relacionados ao aumento da hidrofobicidade a partir da alteração da morfologia da superfície das nanofibras, considerando-se fatores como irregularidade, rugosidade e até mesmo porosidade.

Para melhor antever a influência proporcionada pela adição de DCM no sistema de solventes utilizado para o preparo das soluções precursoras da formação das nanofibras, analisou-se primeiramente o círculo de solubilidade do acetato de celulose e do PEO, o qual encontra-se demonstrado na Figura 4.22 (a).

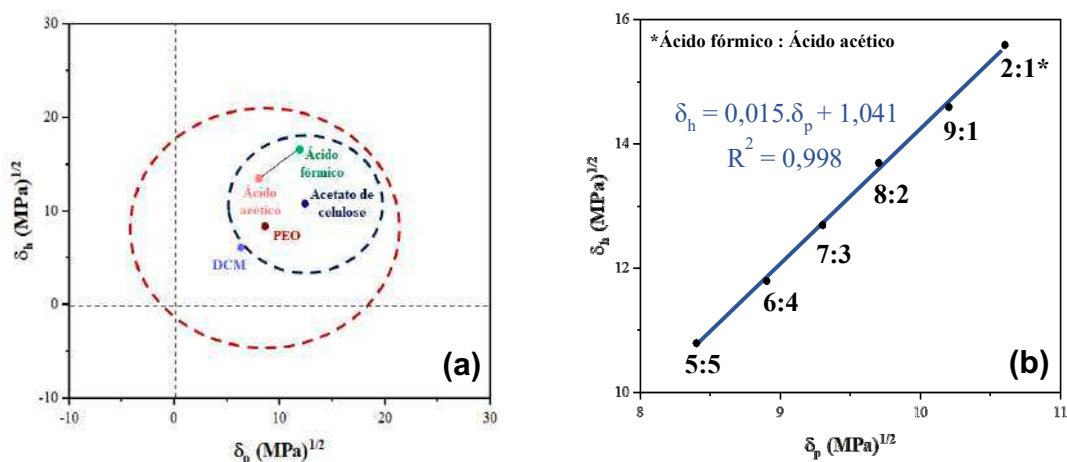


Figura 4.22 – (a) Círculo de solubilidade do acetato de celulose e do PEO enfatizando que a mistura entre os ácidos fórmico, acético e DCM consiste em um solvente para os dados polímeros; (b) Variação de  $\delta_p$  e  $\delta_h$  de acordo com a proporção volumétrica de DCM.

O círculo de solubilidade evidencia que o DCM, individualmente, não consiste em um solvente para o acetato de celulose – componente majoritário das nanofibras –, porém apresenta as coordenadas ( $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) próximas às abrangidas pelo raio de interação deste material. Dessa maneira, a mistura do DCM com os ácidos fórmico e acético permite que a solubilização de ambos os polímeros possa ser realizada, fator que mantém dependência com a proporção entre os solventes. Em adição, como mostra a Figura 4.22 (b), à medida que a proporção de DCM adicionada à mistura entre os ácidos fórmico e acético – mantendo-se a proporção volumétrica entre ambos em 2:1 – é elevada, tem-se um decaimento linear das coordenadas  $\delta_p$  e  $\delta_h$ , de forma que a se localizarem gradativamente mais próximas no limite de solubilidade delimitado pelo raio de interação do acetato de celulose. Porém, ambas as coordenadas ainda se encontram no interior do círculo de solubilidade do acetato de celulose e do PEO,

indicando que até a proporção máxima de DCM no sistema de solventes utilizado neste estudo – no caso equivalente a 5:5 – é capaz de promover a solubilização dos materiais poliméricos citados.

A Figura 4.23 apresenta a morfologia analisada via MEV das nanofibras obtidas a partir de soluções poliméricas contendo diferentes proporções de DCM relativamente aos ácidos fórmico e acético. De maneira geral, observa-se que para todas as condições foram produzidas nanofibras uniformes, com diâmetro virtualmente constante ao longo de seus comprimentos e depositadas aleatoriamente sobre o coletor. Quanto às características da fiação, houve pouco espalhamento de nanofibras ao longo da capela, de modo que estas depositaram-se preferencialmente sobre a região central do coletor, a qual permaneceu mais espessa em comparação com as extremidades da manta.



Figura 4.23 – Micrografias de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções utilizando os ácidos fórmico e acético (2:1 v/v) em combinação com diferentes proporções volumétricas de DCM no sistema de solventes (aumento de 3.000 x).

Uma das diferenças mais evidentes proporcionadas pela adição de volumes gradativamente maiores de DCM – relativamente às soluções contendo somente os ácidos fórmico e acético – consistiu na estabilidade do jato. Durante o processo de fiação, notou-se que maiores proporções de DCM causaram uma instabilização do jato, o qual passou a expelir gotas de solução polimérica com maior frequência. Em função disso, limitou-se a adição de DCM até proporções de 5:5, visto que acima deste valor a instabilidade do jato tornou-se apreciável, associada com frequentes entupimentos da ponta da agulha devido à rápida solidificação do jato devido à presença de volumes maiores de DCM. Como

consequência dessa instabilização, nanofibras com uma quantidade maior de defeitos – principalmente gotas e nanofibras com formato espiral – foram observadas. Além disso, também houve a presença de nanofibras com formato de fita – comumente referidas na literatura como *ribbon-like* –, cuja formação é atribuída ao efeito simultâneo de dois fatores: rápida evaporação do solvente contido no interior da fibra associada ao colapso da superfície da mesma com a ação da pressão atmosférica conforme tal evaporação ocorre [157,158]. Tal resultado mantém uma relação direta com o comportamento reológico em regime permanente das soluções, o qual será descrito posteriormente.

Por meio da curva de viscosidade (Figura 4.24), observa-se que após a adição de DCM as soluções mantêm o comportamento pseudoplástico, porém o decréscimo da viscosidade inicia-se em taxas de cisalhamento menores comparativamente às soluções isentas de DCM, em cerca de  $7 \text{ s}^{-1}$ , fator indicativo da diminuição do primeiro platô Newtoniano. Para taxas de cisalhamento inferiores à  $45 \text{ s}^{-1}$  é possível distinguir que o aumento do volume de DCM promove a redução da viscosidade das soluções, a qual assemelha-se à da solução contendo os ácidos fórmico e acético somente para uma proporção volumétrica de 5:5 entre os solventes. O acréscimo da viscosidade devido à adição de DCM foi reportado por Celebioglu *et al.* [159] para nanofibras de acetato de celulose produzidas a partir de soluções contendo diferentes proporções volumétricas de DCM e acetona, mantendo-se constante a concentração das mesmas. Observou-se que o aumento da proporção DCM:acetona proporcionou a elevação da viscosidade das soluções, resultando em nanofibras com diâmetros médios gradativamente maiores [159]. Esse resultado difere do encontrado no presente estudo, em que a elevação do volume de DCM causou a redução da viscosidade. Porém, é importante destacar que essa propriedade reológica é dependente do balanço entre as viscosidades dos solventes e suas interações com os polímeros individualmente.

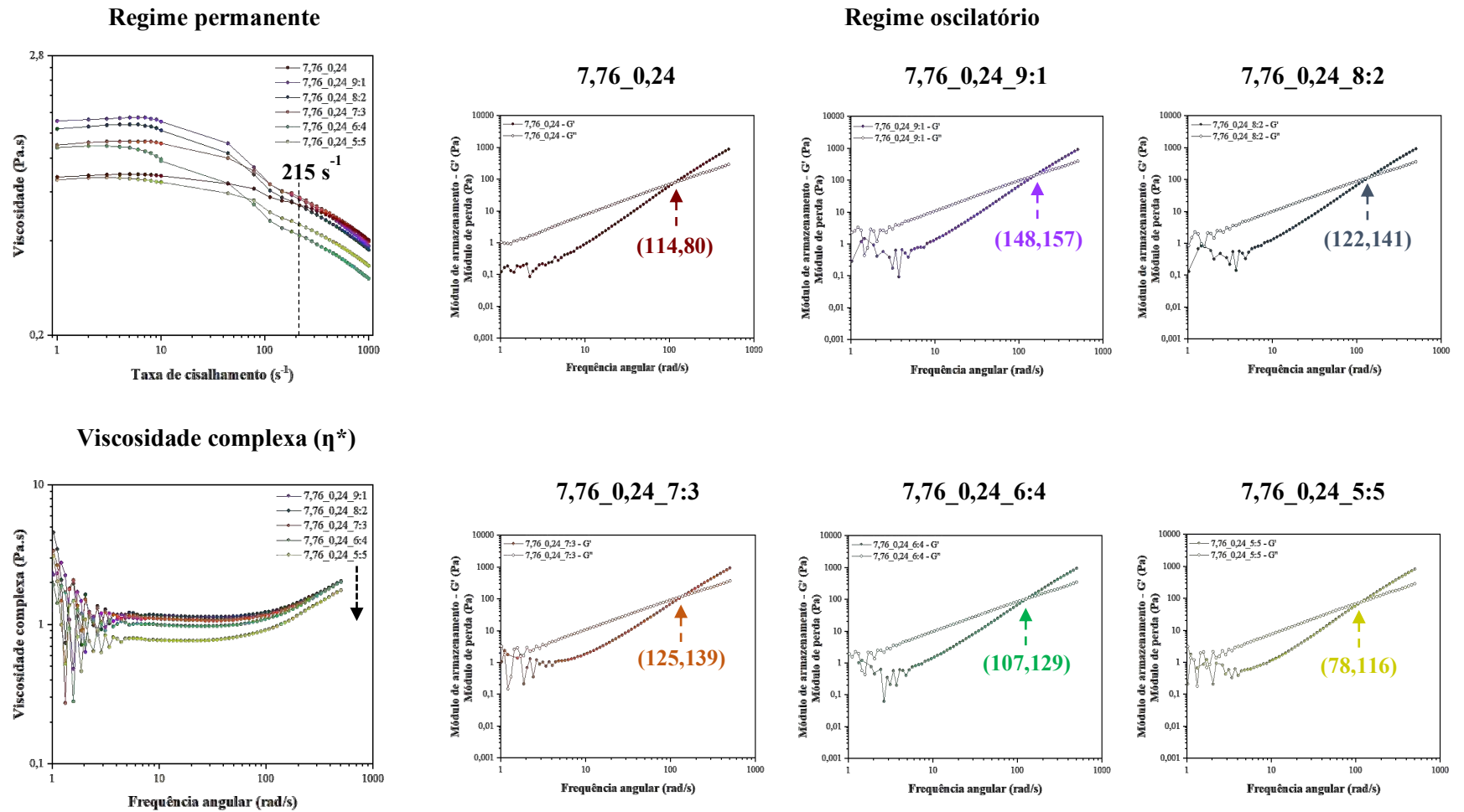


Figura 4.24 – Comportamento reológico em regimes permanente e oscilatório de soluções de acetato de celulose/PEO contendo diferentes proporções volumétricas de DCM como solvente.

Para taxas de cisalhamento superiores à mencionada, ocorre um decaimento mais acentuado da viscosidade comparativamente à solução isenta de DCM, de maneira com que na taxa de cisalhamento abrangida pelo processo *SB-Spinning* – próxima de  $215 \text{ s}^{-1}$  – apenas as soluções contendo proporções volumétricas de até 7:3 apresentam viscosidades próximas à da solução que não contém DCM. Volumes maiores deste solvente ocasionam baixas viscosidades, contribuindo para a instabilização do jato de solução e aparecimento de defeitos nas nanofibras.

Como visualizado por meio do círculo de solubilidade dos polímeros em uso neste trabalho, é possível distinguir dois efeitos principais relacionados à adição de DCM. À medida que o volume deste componente na solução aumenta, o ponto correspondente às coordenadas  $(\delta_p, \delta_h)$  do sistema de solventes aproxima-se do centro do círculo estabelecido pelo acetato de celulose. Esse comportamento prossegue para proporções de até 7:3 – para o qual tem-se um distanciamento mínimo entre tais pontos –, de modo que para proporções de 6:4 e 5:5 o espaçamento retorna a aumentar. Diferentemente do observado para o acetato de celulose, no caso do PEO há um decréscimo contínuo da distância entre o centro de seu círculo de solubilidade e ponto referente ao sistema de solventes.

A viscosidade da solução polimérica e, conseqüentemente, seu comportamento durante a fiação, apresenta ampla dependência com o grau de interação polímero-polímero e polímeros-solventes. Conforme a proporção de DCM adicionada à solução eleva-se, em princípio o PEO tende a apresentar maior interação com o sistema de solventes devido à redução da distância das coordenadas resultantes dos solventes relativamente ao centro de seu círculo de solubilidade, ao passo que tal comportamento é dependente do volume de DCM para o acetato de celulose. Assim, devido a este maior grau de interação entre os solventes e as cadeias poliméricas dos materiais citados, presume-se que a viscosidade exibida pela solução será acrescida.

A interseção entre os círculos de solubilidade pertencentes ao acetato de celulose e ao PEO, a qual representa a zona comum de solubilidade entre esses polímeros, é delimitada apenas pelo acetato de celulose, de maneira que todos os solventes capazes de o solubilizar também farão o mesmo com o PEO. Em adição, como o acetato de celulose consiste no componente majoritário das soluções, a viscosidade será ditada principalmente pela interação deste material com os solventes em estudo. Assim, a adição de proporções pequenas de DCM – de até 7:3 – resultam em um aumento máximo de apenas 6% na viscosidade (sob uma taxa de cisalhamento de  $215\text{ s}^{-1}$ ) comparativamente à solução isenta de DCM, condições na qual se observam as maiores viscosidades. Apesar disso, diferentemente do esperado, não houve um aumento da viscosidade conforme o volume de DCM adicionado aumentou até proporções de 7:3. Nessas circunstâncias, esperava-se um aumento da viscosidade proporcionado por uma maior interação polímeros-solventes em função da redução da distância entre a coordenada  $(\delta_p, \delta_h)$  definida pelos mesmos. Para uma proporção de 5:5, a viscosidade torna a ser comparável com a da solução com proporção de 2:1 – em volume – dos ácidos fórmico e acético, sobretudo para baixas taxas de cisalhamento, embora sua coordenada  $(\delta_p, \delta_h)$  ainda esteja mais próxima do centro definido pelo acetato de celulose e PEO.

Além de a viscosidade ser influenciada pelo distanciamento citado, destaca-se também como um segundo efeito o fato de que o DCM não compreende em um solvente para o acetato de celulose. Dessa forma, conforme é feita a elevação da proporção de DCM no sistema de solventes, as coordenadas referentes ao mesmo aproximam-se gradativamente da delimitação estabelecida pelo círculo de solubilidade deste material. Considerando isso, a interação do acetato de celulose com o sistema de solventes tende a reduzir-se, propiciando uma solubilização menos eficiente em termos do tempo necessário para esse fim. Como consequência, tem-se uma redução da viscosidade da solução, a qual foi observada como resultado neste estudo.

Quanto à alteração dos diâmetros médios relativamente à proporção de DCM, observa-se que estes permaneceram similares considerando-se o desvio padrão das medidas, mas há uma tendência de redução de seu valor conjuntamente ao desvio padrão conforme o volume de DCM em solução aumenta (Tabela 4.4). Nesse caso, o menor valor de diâmetro médio determinado foi correspondente a  $418 \pm 121$  nm para uma proporção de 6:4. Comparativamente às nanofibras produzidas a partir de soluções com concentração total de 8% m/v e sob as mesmas condições de processamento, nota-se que a adição de DCM produziu uma pequena mudança nos valores de diâmetro médio, porém os mesmos apresentaram um ligeiro aumento, sobretudo para baixas proporções de DCM, a exemplo de 9:1 em que determinou-se um diâmetro médio de  $449 \pm 146$  nm.

Tabela 4.4 – Diâmetros médios e rendimento de fiação para nanofibras produzidas a partir de soluções contendo os ácidos fórmico e acético (2:1 v/v) em combinação com diferentes proporções volumétricas de DCM.

<b>Concentração da solução</b> (% m/v)	<b>Diâmetro médio</b> (nm)	<b>R<sub>fiação</sub></b> (%)
9:1	$449 \pm 146$	31
8:2	$447 \pm 162$	44
7:3	$420 \pm 151$	44
6:4	$418 \pm 121$	44
5:5	$423 \pm 135$	38

Esses resultados estão condizentes com a viscosidade das soluções, visto que o aumento desta resulta em diâmetros médios maiores. Considerando-se a taxa de cisalhamento do processo de *SB-Spinning*, a solução sob proporção de 6:4 apresenta a menor viscosidade dentre as demais, resultando em diâmetros médios inferiores aos demais. Por outro lado, como citado anteriormente, viscosidades similares foram obtidas para proporções volumétricas de 9:1 a 7:3, proporcionando valores de diâmetro médio semelhantes. No entanto, enfatiza-se que tais variações das medidas são

esperadas mesmo mantendo-se as condições de fiação inalteradas e, portanto, estas não são necessariamente advindas da alteração do sistema de solventes.

Variações mais significativas foram evidenciadas em termos do rendimento de fiação comparativamente às nanofibras provenientes de soluções contendo somente os ácidos fórmico e acético como solventes. Para as nanofibras da camada hidrofóbica obteve-se um rendimento de 94%, valor máximo relativamente às demais concentrações e variáveis de fiação. Entretanto, após a adição do DCM o rendimento decaiu em mais de 53%, permanecendo entre 31 e 44% para as proporções de 9:1 e até 6:4, respectivamente.

A viscosidade da solução consiste em um parâmetro de ampla importância para a fiação de polímeros, sendo altamente dependente dos solventes utilizados e suas interações com os polímeros. Para exemplificar, Boncu *et al.* [160] observaram que o aumento da razão DCM:DMF para a solubilização do poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA) proporcionou a formação de nanofibras mais finas e contendo defeitos, resultado atribuído ao fato de a adição de DCM reduzir a viscosidade das soluções. Resultados similares foram obtidos por Du *et al.* [161] utilizando-se o mesmo sistema binário de solventes, porém para a solubilização de PCL. Por outro lado, Celebioglu *et al.* [159] reportaram que o aumento da proporção de DCM em sistemas binários com acetona aumentaram a viscosidade de soluções de acetato de celulose, além de permitirem a formação de nanofibras com maiores diâmetros devido ao menor estiramento do jato durante a eletrofiação. Apesar de esses resultados corroborarem com os obtidos no presente estudo, ainda não há trabalhos na literatura descrevendo o efeito do uso do sistema ternário de solventes aqui aplicado sobre o comportamento reológico das soluções.

Com relação ao efeito da adição de proporções distintas de DCM sobre a distribuição de diâmetros das nanofibras, a qual encontra-se representada na Figura 4.25, não foram observadas diferenças significativas. As curvas de todas as amostras caracterizam-se por apresentarem uma distribuição normal, com a

maior população de nanofibras – ao menos 47% em frequência relativa – concentrando-se em diâmetros entre 300 e 500 nm. A frequência relativa de nanofibras nessa faixa de diâmetros tende a aumentar conforme o volume de DCM em solução eleva-se, sendo superior para uma proporção equivalente a 6:4. Para a proporção de 5:5, nota-se que essa frequência retorna a decair, atingindo níveis similares aos exibidos para as demais amostras. Comparativamente às nanofibras advindas de soluções isentas de DCM, nota-se que a adição do mesmo proporciona distribuições de diâmetros mais largas, contendo uma frequência relativa mais elevada de nanofibras com diâmetros abaixo de 300 nm e acima de 400 nm, embora a maioria concentre-se nesta faixa.

Os valores de diâmetro médio, assim como as distribuições de diâmetro, também são influenciados pela viscoelasticidade das soluções, a qual foi avaliada por meio do comportamento reológico em regime oscilatório. Como pode ser visualizado na Figura 4.24, variações significativas em termos do módulo de armazenamento não são observadas, visto que para todas as proporções de DCM as curvas se sobrepõem, sobretudo para frequências angulares superiores à 100 rad/s. Por outro lado, o módulo de perda exhibe mudanças apreciáveis, tendendo a diminuir conforme o volume de DCM adicionado em solução aumenta. Comparativamente às soluções isentas de DCM, ambos os módulos não apresentaram mudanças significativas, permanecendo praticamente sobrepostos ao longo de toda a faixa de frequência angular abrangida pelo teste reológico. Em adição, assim como relatado para as demais formulações, as soluções com DCM exibiram um aumento dos módulos de armazenamento e perda conforme a frequência angular foi elevada.

Em adição, observa-se que todas as soluções apresentam um comportamento predominantemente de fluido viscoso – isto é, com módulo de perda superior ao módulo de armazenamento – até atingirem o ponto de cruzamento, frequência acima da qual o comportamento inverte-se, havendo

predominância do comportamento de sólido elástico. Esse ponto de cruzamento entre os módulos de armazenamento e de perda desloca-se para frequências angulares menores à medida que a proporção de DCM é elevada.

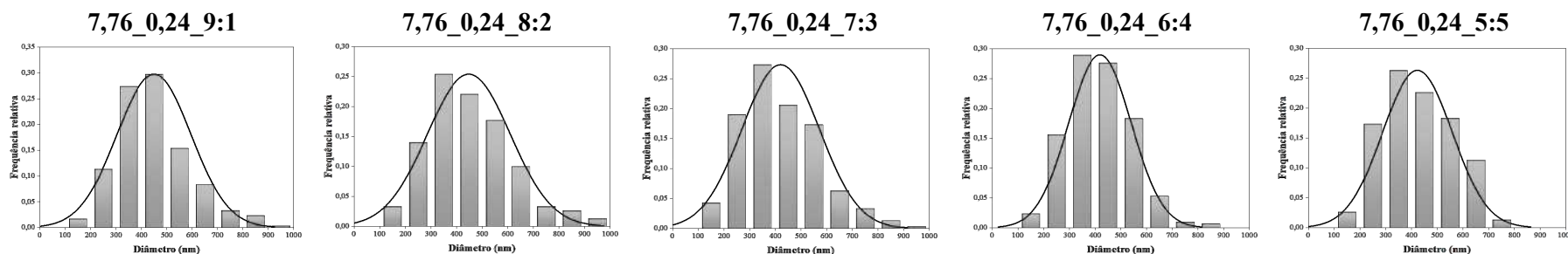


Figura 4.25 – Histograma de distribuição de diâmetros de nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções contendo diferentes proporções volumétricas de DCM como solvente.

Esse resultado mantém relação com a interação entre as cadeias poliméricas e destas com o sistema de solventes, fatores que associam-se diretamente ao tempo de relaxação [162,163]. De uma maneira geral, quanto maior for o tempo de relaxação do polímero ou menor frequência de oscilação em que há o cruzamento (ambos os parâmetros são inversamente proporcionais), maior será a elasticidade exibida pelo fluido [95]. Assim, conforme o volume de DCM presente na solução aumentou, as cadeias poliméricas permaneceram mais emaranhadas e, portanto, ofereceram uma maior restrição física para a movimentação das macromoléculas. Como consequência, as cadeias poliméricas em soluções contendo um volume superior de DCM apresentaram tempos de relaxação maiores, estando menos sensíveis ao efeito proporcionado pela aplicação de forças externas, fator que contribuiu para o deslocamento da frequência angular em que houve o cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  para valores menores [164-165].

O comportamento descrito para o regime oscilatório corrobora com os resultados obtidos para essas soluções em regime permanente, no qual observou-se que a adição de DCM, comparativamente às soluções isentas deste solvente, ocasiona um aumento das interações entre as cadeias poliméricas promovendo o aumento da viscosidade. Embora considerando-se somente as soluções com DCM a elevação do volume deste conduza à redução da viscosidade, as soluções apresentam gradativamente uma elasticidade maior, analisando-se o efeito isolado do ponto de cruzamento.

Ressalta-se que a avaliação do efeito isolado da viscosidade sobre o diâmetro médio das nanofibras é inapropriado, visto que as propriedades viscoelásticas também apresentam uma ampla influência sobre essa medida. A elevação da elasticidade da solução ou do tempo de relaxação reduz a habilidade da solução polimérica ser estirada, restringindo a formação de nanofibras com menor diâmetro. Visto o exposto, a adição de proporções maiores de DCM conduz a esse aumento da elasticidade das soluções. Porém, como nessas condições a viscosidade das mesmas também diminui, tem-se uma redução do diâmetro médio das nanofibras como resultado do balanço entre as propriedades em regime permanente e oscilatório.

Com relação à composição química das nanofibras, não identificou-se a presença de residual de DCM nas mesmas, visto que as bandas permaneceram em números de onda similares às das nanofibras de mesma concentração derivadas de soluções utilizando os ácidos fórmico e acético como solventes (Figura B.3). A alteração mais evidente associa-se à um pequeno aumento da intensidade da banda a  $2366\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída ao estiramento da ligação -C-OH do acetato de celulose, inexistindo para o espectro do DCM [166]. Tal ausência de DCM nos materiais é esperada, visto que este solvente apresenta uma temperatura de ebulição baixa relativamente aos demais ácidos, fator que favorece sua evaporação durante o trajeto do jato de solução até o coletor.

A Figura 4.26 especifica as molhabilidades das superfícies das nanofibras contendo volumes distintos de DCM mediante à água deionizada. Para todas as

condições observa-se que as mantas apresentaram um comportamento ultrahidrofóbico de acordo com o modelo de Young-Laplace, uma vez que o ângulo de contato estático mostrou-se superior à  $120^\circ$ . Além disso, os valores do mesmo permaneceram similares quanto ao teor de DCM adicionado à solução precursora das nanofibras – situando-se entre  $129$  e  $134^\circ$  – e com baixa variabilidade em termos da região da manta em que a medida foi realizada, característica evidenciada por um desvio padrão máximo de  $3^\circ$ . Porém, distingue-se que uma proporção volumétrica de 7:3 possibilitou a obtenção de mantas com superfícies mais hidrofóbicas que as demais, com ângulo correspondente a  $134 \pm 1^\circ$ , o qual apresentou pequena variação ao longo de diferentes localidades da manta.

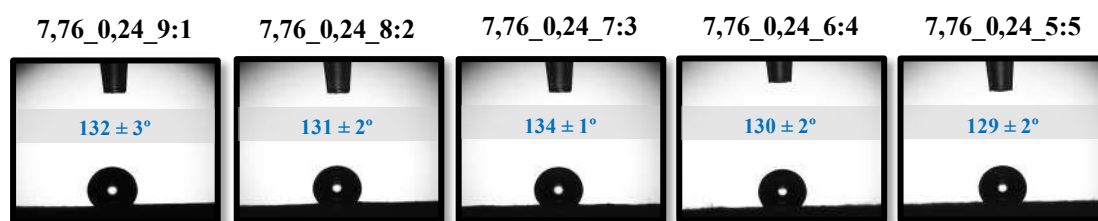


Figura 4.26 – Ângulo de contato estático de nanofibras de acetato de celulose/PEO para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada, considerando-se o uso de diferentes proporções volumétricas de DCM como solvente para o preparo das soluções.

Em comparação ao resultado proporcionado pela elevação da umidade relativa sobre o ângulo de contato, a adição de DCM é responsável por produzir um efeito mais pronunciado sobre a hidrofobicidade da superfície das nanofibras. Relativamente às nanofibras da camada hidrofóbica de mesma concentração, a maior variação do valor de ângulo de contato estático é de 8% para uma umidade relativa equivalente a 50%, enquanto tal maximização corresponde à 10% para uma proporção de 7:3 com DCM. Adicionalmente, nanofibras derivadas de soluções contendo DCM exibem um menor desvio padrão nas medidas, fator indicativo de uma variabilidade inferior do ângulo de contato ao longo das mantas e, portanto, de uma maior uniformidade destas.

Complementando os resultados de ângulo de contato estático mencionados, a Figura 4.27 também evidencia que estes permanecem estáveis ao longo de um período de 120 s. Observa-se uma pequena discrepância nas medidas, a qual é mais intensa para uma proporção volumétrica de 8:2. Para mencionar, a maior variação encontrada comparando-se os ângulos mensurados após 5 e 120 s da deposição da gota de água sobre a superfície da manta é de 2% para as proporções de 8:2 e 6:4. Isso mostra que a estratégia de utilização do DCM, para as proporções avaliadas, como um solvente possuindo maior taxa de evaporação relativamente aos demais é mais eficiente em termos de manter a estabilidade, a qual consiste em uma característica desejável para manter as mantas funcionais em aplicações como curativos, favorecendo o desenvolvimento das células do meio, além de a quantidade de trocas diárias e possibilidade de infecções [167-169].

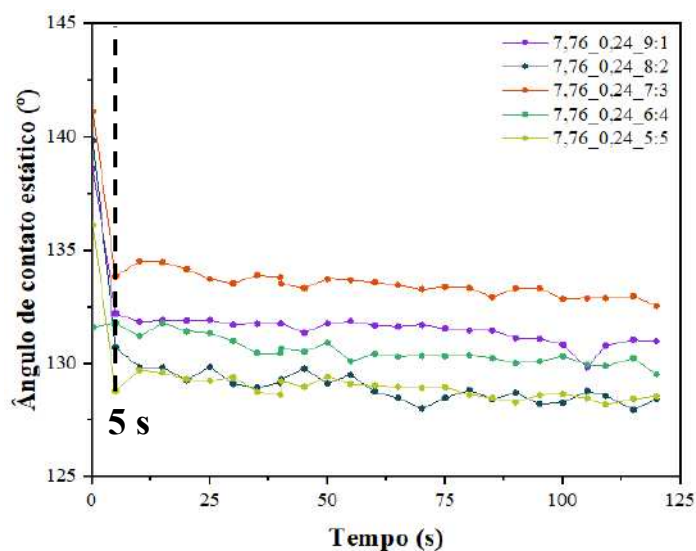


Figura 4.27 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas a partir de soluções contendo diferentes proporções volumétricas de DCM.

Em adição, alterações significativas em termos do valor do ângulo de contato estático foram observadas comparando-se nanofibras advindas de soluções com e sem DCM. No caso das mantas constituintes da camada

hidrofóbica, notou-se que para uma mesma concentração estas também se caracterizaram por serem ultrahidrofóbicas, porém com ângulo de  $122 \pm 2^\circ$ , o qual é cerca de 10% menor que o determinado para uma proporção volumétrica de DCM de 7:3. Assim, infere-se que a troca do sistema de solventes consiste em uma das estratégias que possibilitam a alteração da morfologia e topografias das nanofibras, contribuindo para a alteração de sua molhabilidade superficial.

Embora as micrografias não tenham evidenciado a formação de poros sobre a superfície das nanofibras em função do uso dos ácidos fórmico e acético – os quais apresentam uma pressão de vapor significativamente menor que a do DCM –, a rápida evaporação do DCM causa uma separação local de fases, de maneira que a camada superior da solução durante o estiramento do jato seja responsável por causar um aumento da viscosidade nessa região [159,170]. Como resultado, a formação e o crescimento dos núcleos poliméricos são inibidos. Além disso, tal evaporação intensificada do solvente também pode contribuir para a redução local da temperatura da solução e, conseqüente, aumento da viscosidade [171]. Assim, uma camada superficial isenta de poros é obtida na interface entre a solução e o ar, porém nanofibras com morfologias distintas são originadas, a exemplo do formato de fita mencionado, fator que mostra que esse meio é efetivo para a alteração da topografia das nanofibras [159,170].

Enfatiza-se que ademais à adição de DCM, outros sistemas contendo solventes com temperaturas de ebulição menores e pressões de vapor mais elevadas foram testados sob as mesmas condições aplicadas com o DCM, a exemplo de clorofórmio e acetona. Porém, para ambos não foram obtidos resultados satisfatórios em termos do desenvolvimento do processo de fiação, o qual tornou-se amplamente instável, resultando em rendimentos baixos, além de nanofibras contendo uma quantidade significativa de defeitos, com formação de filmes poliméricos em dadas regiões. Outro sistema frequentemente reportado na literatura e que também esteve sob experimentação consistiu em DCM e acetona em proporção volumétrica de 2:1. Nesse caso houve grande dificuldade em manter a continuidade do processo de fiação devido ao fato de a solução

solidificar imediatamente na ponta da agulha em função da rápida evaporação de tais solventes, fator que ocasionou interrupções constantes. Embora tenha-se coletado poucas nanofibras, suas superfícies apresentaram-se bastante rugosas e porosas, porém continham uma quantidade de defeitos apreciável.

Diante disso, optou-se em prosseguir com a utilização do DCM para constituir os materiais da camada ultrahidrofóbica da manta, o qual não exigiria alterações adicionais nas variáveis de fiação para a otimização do processamento das nanofibras. Nesse quesito, selecionou-se a manta proveniente da solução contendo uma proporção volumétrica de 7:3, uma vez que para a mesma o processo de fiação ocorreu de uma maneira estável, possibilitando a obtenção de nanofibras uniformes e contendo poucos defeitos, além de ter sido a formulação que resultou nos maiores valores de ângulo de contato estático. Apesar de o propósito deste estudo ter sido a obtenção de nanofibras superhidrofóbicas – isto é, com ângulo de contato superior à  $150^\circ$  –, ambas as estratégias aqui abordadas não conduziram à tal resultado. Devido a isso, essa camada será referenciada como ultrahidrofóbica na tratativa das mantas multicamadas.

### **4.3 Nanofibras constituintes da camada hidrofílica**

As nanofibras constituintes da camada hidrofílica da manta foram obtidas mantendo-se os parâmetros de processamento e ambientais iguais aos aplicados para as demais camadas, porém como meio de aumentar a hidrofilicidade foi efetuada a substituição parcial do teor (em massa) de acetato de celulose – que consiste em um polímero predominantemente considerando-se o grau de substituição aplicado – por PEG. A seleção deste polímero deu-se primeiramente pelo fato de ser altamente hidrofílico e apresentar elevada solubilidade em uma grande variedade de solventes, mas também por ser biocompatível e atóxico, fatores que fazem com que o PEG seja amplamente utilizado nos âmbitos farmacêutico e médico, inclusive com aprovação da *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) para uso seguro em humanos [172-174]. Outro atrativo para a seleção do PEG envolve sua similaridade de estrutura

química com o PEO – material em uso nesse trabalho –, de forma que o critério de diferenciação entre ambos seja somente a massa molar [175,176]. Assim, a manipulação do teor de PEG adicionado em solução permite modular a molhabilidade das nanofibras para valores mais adequados tendo como referência aplicações como curativos para o tratamento de feridas [177].

Além dos fatores de interesse mencionados, selecionou-se o PEG devido ao fato deste ser passível de solubilização pelos ácidos fórmico e acético, fator que possibilitou a avaliação do efeito isolado do teor de acetato de celulose substituído pelo PEG sobre a morfologia e molhabilidade das nanofibras. Como destaca a Figura 4.28, as coordenadas ( $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) desses ácidos localizam-se no interior do círculo de solubilidade delimitado pelo raio de interação do PEG, evidenciando que compreendem solventes para este polímero individualmente e em quaisquer proporções de combinação entre ambos, embora tenha-se mantido uma razão de 2:1 em volume.

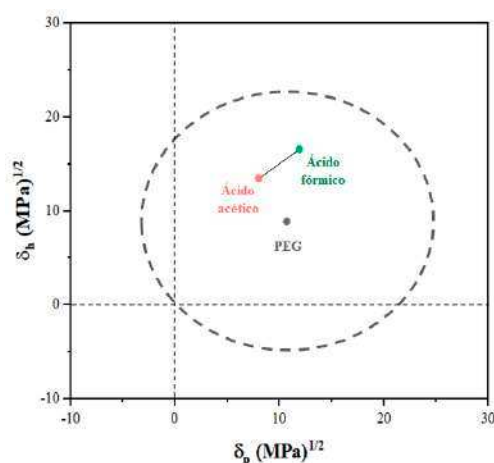


Figura 4.28 – Círculo de solubilidade do PEG considerando-se o uso dos ácidos fórmico e acético em proporção de 2:1 v/v como solventes.

Como resultado do processamento das soluções sob as mesmas condições aplicadas para as mantas constituintes da camada hidrofóbica da manta foram obtidas nanofibras para todas os teores de PEG analisados. Em geral, estas caracterizaram-se por serem uniformes e homogêneas, porém com um certo grau de emaranhamento a depender do percentual desse polímero,

conforme mostram as micrografias da Figura 4.29. A partir de um teor de 20% m/m de PEG, houve a presença acentuada de defeitos com formato irregular sobre a superfície das nanofibras, advindos da instabilidade do jato durante a fiação. Além disso, concentrações de PEG entre 20 e 40% m/m – com exceção de 35% m/m – conduziram à obtenção de feixes mais alinhados de nanofibras. Ressalta-se que tais micrografias são representativas de soluções com concentração total de 10% m/v. Foram efetuados testes preliminares com uma concentração de 8% m/v, a qual foi aplicada para as demais camadas, porém para um teor de PEG de 5% m/m já observou-se uma grande instabilidade do processo, resultando em nanofibras contendo uma quantidade significativa de defeitos (Apêndice C).

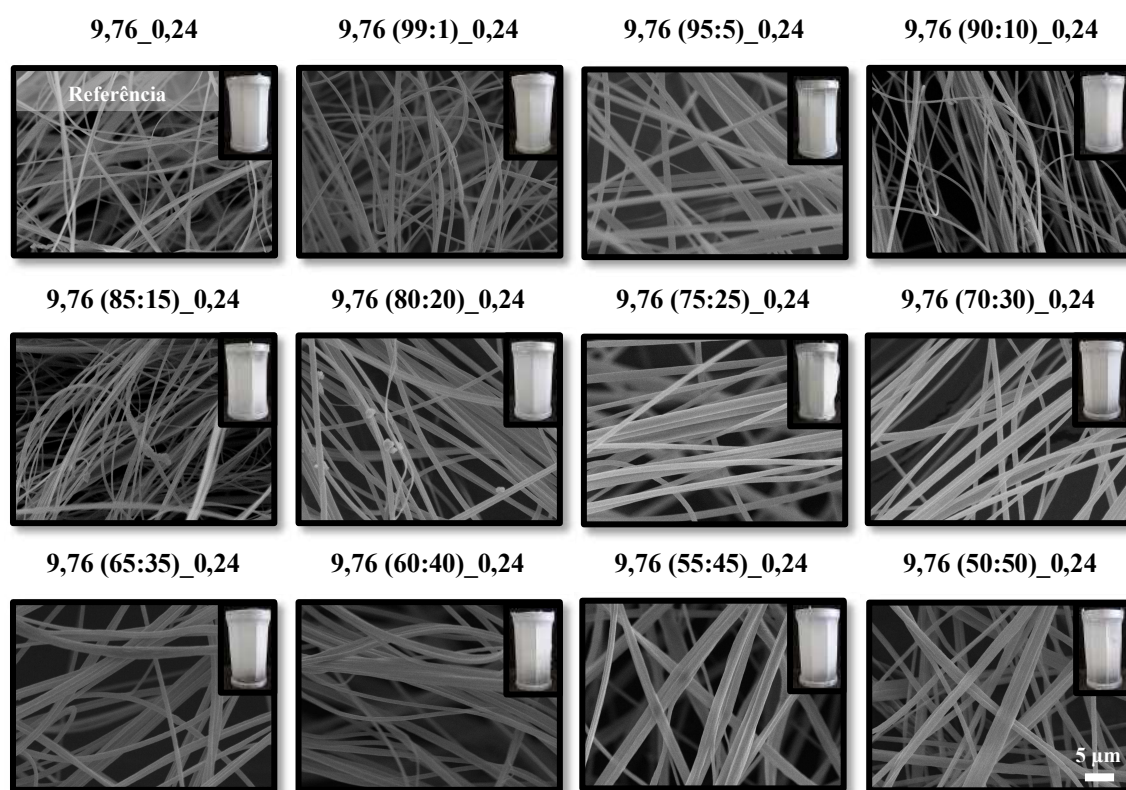


Figura 4.29 – Morfologia de nanofibras de acetato de celulose/PEO produzidas a partir de soluções com concentração total de 10% m/v contendo teores entre 0 e 50% m/m de PEG (aumento de 3.000 x).

Com relação às características observadas durante o processo de fiação, identificou-se dois grupos com comportamentos distintos de acordo com o

percentual de PEG presente nas soluções. Para teores de até 15% m/m de PEG, o processamento das nanofibras ocorreu de uma maneira estável, visto que no decorrer da fiação – exceto no início – não houve acúmulo de solução na ponta da agulha, fator que favoreceu a estabilidade do jato e a obtenção de nanofibras isentas de defeitos. Além disso, esses materiais depositaram-se preferencialmente sobre a região central do coletor, de forma que as bordas da manta permaneceram menos espessas.

Contrariamente, para concentrações de PEG iguais ou superiores à 20% m/m, observou-se um intenso acúmulo de solução polimérica na ponta da agulha, acompanhado do constante entupimento desta, fator que ocasionou a intermitência e a projeção do jato para frente do sistema de bocais concêntricos. À medida que o teor de PEG elevou-se, as nanofibras demandaram um maior período para se depositarem sobre o coletor, o que ocorreu após o consumo de 5 ml da solução para um percentual de 20% m/m, para exemplificar. Nessas condições, também se notou macroscopicamente a presença de alguns pontos brancos ao longo das nanofibras, os quais tornaram suas superfícies gradativamente mais rugosas, como pode ser visto através das micrografias. O aparecimento de tais características foi investigado e será descrito posteriormente.

Os diferentes comportamentos observados para tais intervalos de teores mássicos de PEG refletem-se nos valores de diâmetro médio mensurados. Como mostra a Tabela 4.5, os diâmetros médios das nanofibras reduzem-se progressivamente para concentrações de até 15% m/m de PEG, porém acima disso aumentam significativamente, atingindo  $1024 \pm 433$  nm para 50% m/m deste polímero, valor 139% maior em comparação à menor medida de diâmetro médio obtida.

Tabela 4.5 – Diâmetros médios e rendimento de fiação de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores entre 0 e 50% m/m de PEG para uma concentração total da solução de 10% m/v.

<b>Teor de PEG (% m/m)</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>R<sub>fiação</sub> (%)</b>
0	509 ± 190	38
1	440 ± 132	50
5	437 ± 141	50
10	429 ± 155	38
15	380 ± 127	25
20	463 ± 154	56
25	841 ± 288	44
30	719 ± 248	56
35	746 ± 270	44
40	899 ± 343	44
45	934 ± 394	44
50	1024 ± 433	44

Assim como para os valores de diâmetro médio, considerando-se a distribuição de diâmetros das nanofibras – a qual encontra-se demonstrada na Figura 4.30 –, também é possível distinguir dois comportamentos a depender da quantidade de PEG. Para as mantas contendo teores de PEG de até 15% m/m, há uma predominância de nanofibras com diâmetros entre 300 e 500 nm, resultando em uma contribuição máxima em termos da frequência relativa de 0,59 para 1 e 15% m/m. Nesse intervalo, à medida que a concentração de PEG é elevada, os diâmetros deslocam-se para valores menores, atingindo uma população máxima na faixa de 400 a 500 nm para 15% m/m. Por outro lado, teores superiores à 15% m/m de PEG conduzem à um deslocamento da distribuição para diâmetros gradativamente maiores conforme a quantidade deste polímero nas mantas é acrescida.

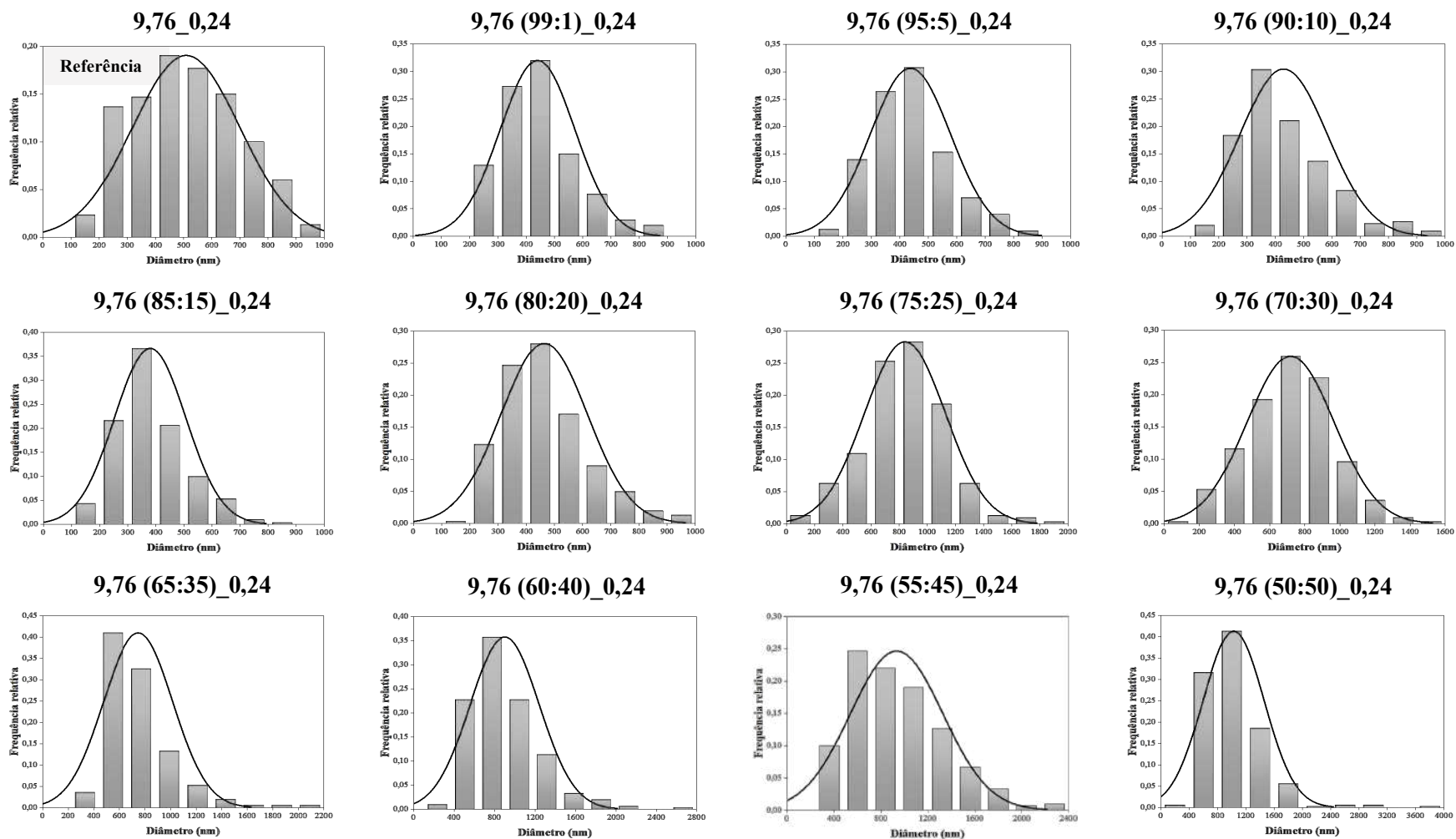


Figura 4.30 – Histogramas de distribuição de diâmetros de nanofibras baseadas em acetato de celulose/PEO contendo teores de PEG entre 1 e 50% m/m produzidas via *SB-Spinning*.

Destaca-se que a faixa de diâmetros entre 300 e 500 nm, a qual foi preponderante para nanofibras contendo menos PEG, é praticamente inexistente para teores de 40 e 50% m/m, no qual materiais com diâmetros acima de 800 nm prevalecem com frequência relativa maior que 0,35.

Para uma compreensão dessa divergência nos valores de diâmetro médio, o comportamento reológico em regimes permanente e oscilatório das soluções contendo PEG foram avaliadas em resposta ao teor desse material. Quanto ao comportamento em regime permanente (Figura 4.31 (a)), observa-se que a substituição parcial do acetato de celulose pelo PEG promove uma diminuição da viscosidade das soluções conforme o teor de PEG é elevado. Esse resultado é coerente, uma vez que o PEG utilizado apresenta uma massa molar de apenas 8.000 g/mol, consideravelmente inferior à do acetato de celulose, correspondente a 50.000 g/mol. Como consequência disso, as cadeias de PEG são mais curtas comparativamente às constituintes do acetato de celulose, de maneira com que estejam mais susceptíveis aos efeitos do cisalhamento imposto [178]. Com isso, as mesmas apresentam um menor grau de entrelaçamento com os demais polímeros presentes na solução e alinham-se mais facilmente na direção do fluxo, reduzindo a viscosidade [116,178]. Em adição, como mostra a Figura 4.31 (b), para a taxa de cisalhamento do processo de *SB-Spinning* – equivalente a  $215 \text{ s}^{-1}$  – o aumento do teor de PEG em solução (denominado  $t_{\text{PEG}}$ ) promove uma redução aproximadamente linear da viscosidade.

Visto o exposto, nota-se que somente a análise do comportamento reológico em regime permanente não é suficiente para explicar o aumento dos valores de diâmetro médio para teores de PEG superiores à 20% m/m, uma vez que tais soluções apresentam viscosidades gradativamente menores. Portanto, seriam esperados diâmetros médios inferiores avaliando o efeito individual desta propriedade. Assim, tais resultados foram complementados com a análise da viscoelasticidade das soluções, cujos comportamentos de  $G'$  e  $G''$  encontram-se apresentados na Figura 4.32.

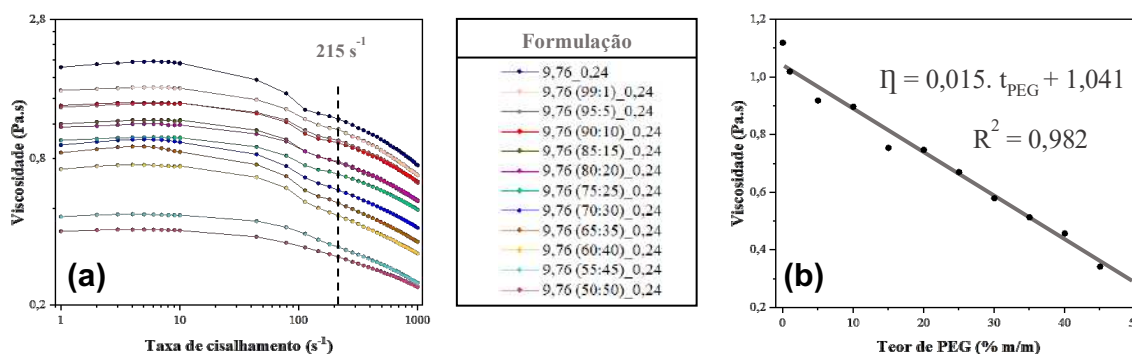
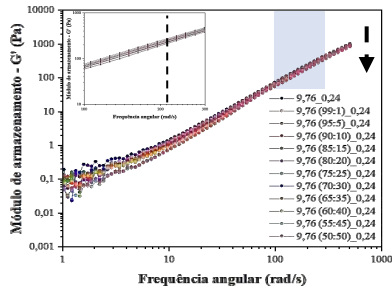


Figura 4.31 – Curva de viscosidade (a) e variação da viscosidade para uma taxa de cisalhamento de  $215 \text{ s}^{-1}$  (b) de soluções de acetato de celulose/PEO contendo teores entre 1 e 50% m/m de PEG.

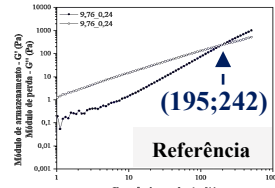
Relativamente às soluções de mesma concentração isentas de PEG, nota-se que a substituição parcial do teor acetato de celulose por este polímero, mesmo para 1% m/m, promove a redução dos módulos de armazenamento e de perda das soluções. Tal redução torna-se mais acentuada conforme a proporção de PEG em solução é elevada até atingir 50% m/m. Adicionalmente, os pontos de cruzamento entre tais módulos deslocam-se progressivamente para valores menores, o mesmo sendo observado quanto às frequências angulares. Para mencionar, o aumento do teor de PEG de 1 para 50% m/m causa uma redução significativa nos módulos exibidos no ponto de cruzamento, a qual é próxima de 90%.

O resultado descrito acima quanto à presença de PEG nas formulações difere daquele observado para homopolímeros. Em geral, quando a solução contém um único polímero, a redução da massa molar deste desloca o ponto de cruzamento para frequências angulares maiores, enquanto o alargamento da DPM desloca os módulos para valores menores [95,112]. No caso das soluções contendo acetato de celulose, PEO e PEG, tem-se uma situação mais complexa em termos reológicos, visto que além destas conterem diferentes polímeros, o acetato de celulose e o PEG são parcialmente miscíveis. Portanto, a depender dos solventes utilizados e do teor de PEG, podem ser obtidas desde blends miscíveis até imiscíveis [68,179].

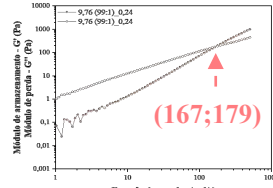
**Módulo de armazenamento (G')**



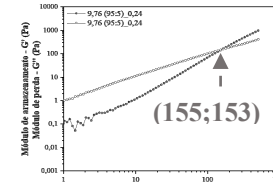
9,76\_0,24



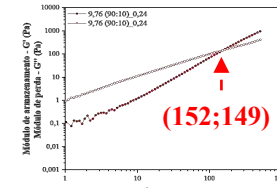
9,76 (99:1)\_0,24



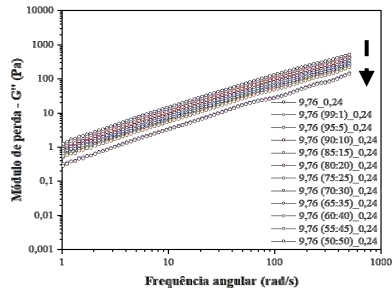
9,76 (95:5)\_0,24



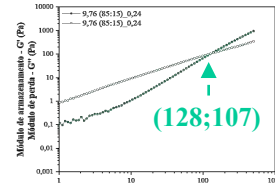
9,76 (90:10)\_0,24



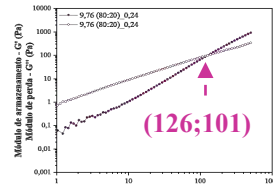
**Módulo de perda (G'')**



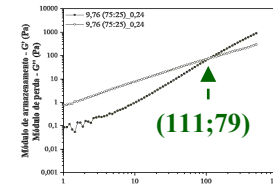
9,76 (85:15)\_0,24



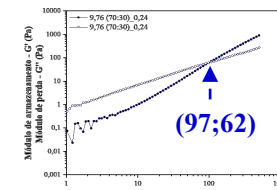
9,76 (80:20)\_0,24



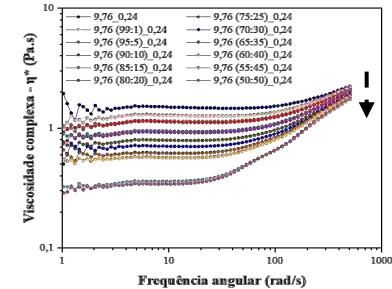
9,76 (75:25)\_0,24



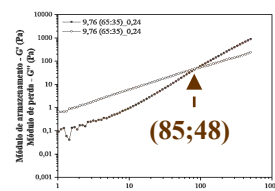
9,76 (70:30)\_0,24



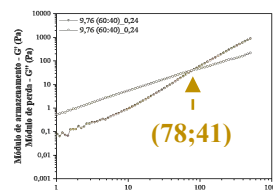
**Viscosidade complexa (eta\*)**



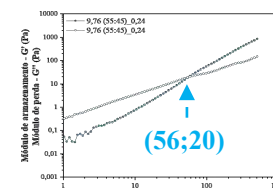
9,76 (65:35)\_0,24



9,76 (60:40)\_0,24



9,76 (55:45)\_0,24



9,76 (50:50)\_0,24

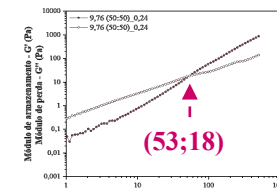


Figura 4.32 – Comportamento reológico em regime oscilatório de soluções baseadas em acetato de celulose/PEO contendo teores de PEG entre 1 e 50% m/m.

Em um teste oscilatório, a dependência com relação ao tempo é avaliada por meio da frequência angular, de modo que altas frequências associam-se a escalas de tempo menores [112-114]. Uma vez que esse parâmetro se relaciona de forma inversamente proporcional ao tempo de relaxação, o deslocamento da frequência angular para valores gradativamente menores indica que o tempo de relaxação dos materiais presentes na solução aumenta [95]. Em adição, estudos anteriores efetuados por Chen *et al.* [180] e Rezaei *et al.* [179] apontaram que os grupos hidroxila presentes no PEG interagem com os grupos carbonila do acetato de celulose por meio de ligações de hidrogênio, ocasionando o emaranhamento entre as cadeias poliméricas de ambos. Tal interação previne que as cadeias de PEG – que são menores comparativamente às do acetato de celulose – se movimentem livremente [179]. Como consequência, a presença de um grau de emaranhamento mais pronunciado entre as macromoléculas evita que as mesmas deslizem completamente umas sobre as outras, de forma que quando a oscilação imposta é removida as cadeias tendem a se emaranhar novamente [92]. Assim, tem-se um aumento da elasticidade das soluções e o deslocamento do *crossover* para frequências angulares menores [179,181].

Complementando as descrições encontradas na literatura, como mencionado na avaliação do efeito da adição de PEO nas soluções, o comportamento reológico observado em regime oscilatório é dependente do balanço entre a quantidade de cadeias longas e curtas, atribuídas ao acetato de celulose e ao PEG, respectivamente [117,182-184]. À medida que o acetato de celulose vai sendo substituído por teores gradativamente maiores de PEG, a proporção de cadeias curtas em solução aumenta e, portanto, a quantidade de cadeias longas reduz-se. Devido às interações que ocorrem entre as cadeias de ambos os polímeros, tem-se a formação de ramificações de PEG sobre a cadeia polimérica principal de acetato de celulose, como representado esquematicamente pela Figura 4.33 [117]. Assim, a quantidade cada vez maior de cadeias laterais e, portanto, de emaranhamentos conduz à extensão do platô borrachoso para frequências angulares menores, ocasionando o deslocamento do ponto de cruzamento para frequências menores e o aumento do tempo de relaxação [117,184].

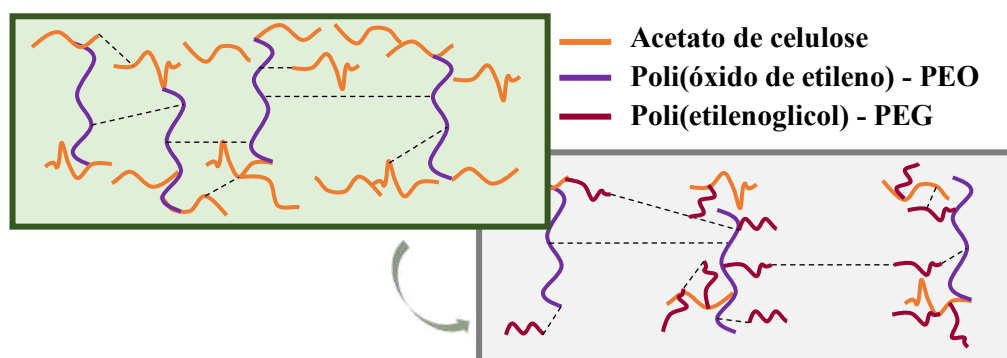


Figura 4.33 – Representação esquemática das interações entre as cadeias poliméricas do acetato de celulose, PEO e do PEG nas nanofibras constituintes da camada hidrofílica (Fonte: Própria autora).

Apesar de haver esse aumento no grau de interação entre as cadeias poliméricas, a viscosidade complexa segue a mesma tendência de redução da viscosidade mensurada em regime permanente conforme o teor de PEG em solução é elevado. Tal comportamento, adicionalmente ao efeito da massa molar, também associa-se ao fato de que conforme a densidade de ramificações de PEG eleva-se, o volume livre molecular – isto é, o espaço livre presente entre as macromoléculas – aumenta proporcionalmente, ocasionando uma redução da viscosidade das soluções em regimes permanente e oscilatório [184-186].

Um ponto importante a ser destacado envolve a miscibilidade parcial entre o acetato de celulose e o PEG. A alteração da morfologia das nanofibras – especialmente para teores de PEG superiores à 20% m/m no qual observou-se um aumento da rugosidade e o aparecimento de alguns pontos brancos superficiais – sugerem a ocorrência de uma separação de fases entre os polímeros e, portanto, a obtenção de blends imiscíveis. Para investigar isso, inicialmente foram preparados alguns filmes via *casting* a partir das mesmas soluções precursoras das nanofibras, uma vez que por meio da análise de MEV das nanofibras não foi possível inferir a ocorrência desse fenômeno.

Observa-se o filme constituído somente por acetato de celulose caracteriza-se por apresentar uma maior transparência, diferentemente do filme contendo 0,24% m/v de PEO, o qual torna-se mais translúcido (Figura D.1).

Porém, aparentemente ambos se encontram bem distribuídos e dispersos ao longo do filme. Após a adição do PEG, tem-se uma mudança significativa no aspecto dos filmes, visto que estes se tornam gradativamente mais opacos, sendo possível distinguir a presença de alguns aglomerados para teores de 5 e 10% m/m, cujas dimensões elevam-se à medida que a concentração de PEG em solução aumenta.

A análise morfológica desses filmes revela que a adição de PEO causa um aumento da rugosidade superficial, porém tal morfologia é observada igualmente ao longo de toda a extensão do filme. No caso do filme contendo 5% m/m de PEG, retirou-se uma amostra contendo uma região com maior transparência juntamente com a região esbranquiçada, sendo possível diferir que a primeira é mais uniforme e mais lisa, ao passo que a segunda é significativamente mais rugosa e contém alguns aglomerados distribuídos. Para 10 e 50% m/m tem-se o aparecimento de algumas protuberâncias com formato circular e poros, os quais contribuem para a elevação da rugosidade superficial dos filmes. Além disso, destaca-se que nessas condições os filmes tornaram-se bastante frágeis, inclusive sendo identificadas algumas rachaduras nas micrografias. Apesar dessa alteração significativa na aparência e morfologia dos filmes, durante o preparo das soluções não notou-se a presença de aglomerados ou a mudança de sua coloração, sugerindo que todos os polímeros foram solubilizados pelos dados ácidos.

Uma segunda abordagem relacionada à separação de fases consistiu em efetuar a imersão das nanofibras em água com a finalidade de averiguar a dissolução seletiva do PEG, o qual consiste em um polímero hidrossolúvel, diferentemente do acetato de celulose [180,187]. As micrografias com aumento de 100 x da Figura 4.34 evidenciam o aparecimento de filmes poliméricos em determinadas regiões, os quais são mais frequentes para nanofibras isentas de PEG ou contendo 5% m/m deste polímero. Em adição, nota-se uma redução da rugosidade superficial das nanofibras após imersão em água, especialmente para concentrações mais elevadas de PEG. Esses dois fatores são indicativos de que o PEG encontra-se distribuído principalmente sobre a superfície das

nanofibras e, portanto, está passível de ser removido via dissolução em água. No caso de 50% m/m, ainda há a presença de alguns sulcos longitudinais, os quais podem ser atribuídos ao encolhimento causado por meio da remoção do PEG presente no interior das nanofibras segundo Chen *et al.* [180] e Dang *et al.* [188].

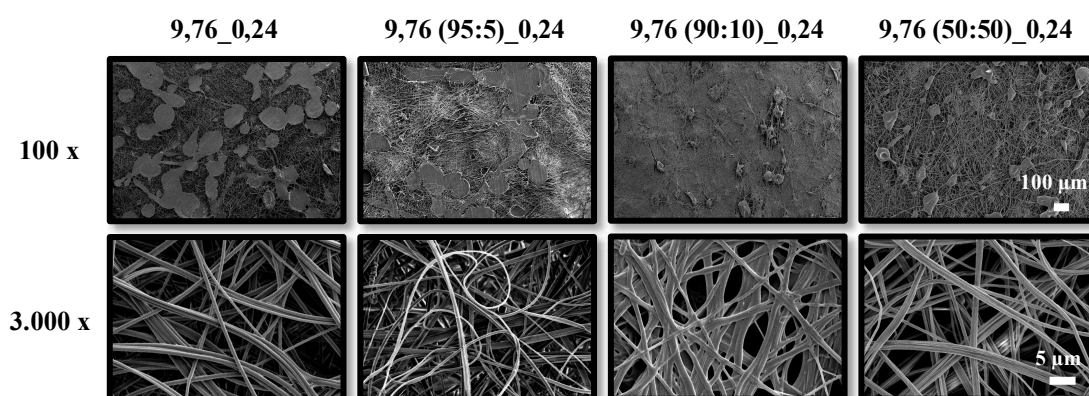


Figura 4.34 – Morfologia de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores de 0, 5, 10 e 50% m/m de PEG após imersão em água.

Outro fator interessante associa-se à presença de nanofibras mais achatadas e à fusão destas em suas junções, fatores que causaram o aumento do diâmetro médio, exceto para um teor correspondente a 50% m/m de PEG, como mostra a Tabela 4.6. Essa elevação do diâmetro está atrelada à presença de grupos hidrofílicos no acetato de celulose e PEG, de forma que ao as moléculas de água entrarem em contato com estes grupos, estas espalham-se através da superfície das nanofibras, sendo posteriormente adsorvidas e retidas, contribuindo para o intumescimento e consequente aumento do diâmetro médio [189-191].

Morfologias similares foram obtidas por Zakaria *et al.* [187] em nanofibras baseadas em PAN/Lignina/PEG, em que a adição de PEG ocasionou o aparecimento de pequenos *beads* sobre a superfície dos materiais, os quais contribuíram para o aumento da rugosidade, inclusive após a dissolução seletiva do mesmo. No caso de nanofibras de acetato de celulose/PEG, Majumder *et al.* [71] atribuíram a presença de estrias superficiais à compatibilidade limitada entre ambos os polímeros. Dessa maneira, há uma separação de fases parcial do PEG

ao longo da superfície devido à diferença entre as energias superficiais dos grupos químicos em interação e à taxa de difusão dos polímeros nos dados solventes [71,192,193]. Assim, embora os resultados aqui reportados proponham que haja uma separação de fases entre o acetato de celulose e o PEG, caracterizações adicionais devem ser feitas para tal conclusão.

Tabela 4.6 – Diâmetro médio após a imersão das nanofibras em água e variação percentual deste em comparação às nanofibras não-imersas.

<b>Formulação</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>Varição (%)</b>
9,76_0,24	607 ± 158	19
9,76 (95:5)_0,24	597 ± 153	37
9,76 (95:10)_0,24	525 ± 265	22
9,76 (95:50)_0,24	528 ± 145	48

Apesar de alterações consideráveis na morfologia das nanofibras terem sido observadas em função do teor de PEG, o rendimento do processo de fiação não apresentou variações acentuadas para a maioria das concentrações. Um rendimento mínimo de 25% foi determinado para 15% m/m. Durante o processamento desta solução notou-se um intenso espalhamento de nanofibras pela capela e as nanofibras depositadas sobre o coletor estavam isoladas umas das outras, fatores que contribuíram para a redução do rendimento. Por outro lado, o maior rendimento foi obtido para teores equivalentes à 20 e 30% m/m de PEG, condições na qual as nanofibras levaram um maior tempo para se depositarem sobre o coletor, diferindo do resultado esperado inicialmente. Para teores de PEG acima de 35% m/m, o rendimento do processo estabiliza-se em 44%. Relativamente às nanofibras de mesma concentração isentas de PEG, a substituição parcial do acetato de celulose por esse polímero tende a promover um aumento do rendimento do processo de *SB-Spinning* praticamente para todas os teores analisados.

O efeito da adição de diferentes teores de PEG sobre a molhabilidade das mantas foi avaliada primeiramente via determinação do ângulo de contato estático utilizando água deionizada. Conforme os resultados apresentados na

Figura 4.35, observa-se que o PEG modifica significativamente o ângulo de contato da superfície das nanofibras, de modo que o aumento de sua concentração das nanofibras conduz à valores gradativamente menores, com absorção da gota em tempos cada vez menores. Em comparação às nanofibras da camada hidrofóbica de mesma concentração, a presença de 1 e 5% m/m de PEG ocasiona a transição de uma superfície ultrahidrofóbica para hidrofóbica, com ângulo correspondente a  $94 \pm 5^\circ$  para a última. Mantas hidrofílicas foram obtidas somente para 10% m/m de PEG, condição na qual mensurou-se um ângulo de  $58 \pm 6^\circ$ . Teores superiores a este fazem com que as nanofibras absorvam completamente a gota de água deionizada em um período inferior à 5 s de sua deposição, de maneira com que sejam classificadas como superhidrofílicas de acordo com o modelo de Young-Laplace.



Figura 4.35 – Ângulo de contato estático de nanofibras baseadas em acetato de celulose/PEO contendo teores de PEG entre 1 e 50% m/m para um período de 5 s após a deposição da gota de água deionizada.

Uma característica interessante a ser ressaltada envolve o fato de que teores iguais ou maiores que 25% m/m de PEG fazem com que a gota seja absorvida instantaneamente, em um período inferior à 2 s. O tempo necessário para a total absorção da gota de água não foi determinado para tais teores devido às limitações do equipamento utilizado para a obtenção das medidas. Em adição, para concentrações de PEG equivalentes à 15 e 20% m/m ainda observa-se a presença da gota, porém tal comportamento não foi evidenciado para as cinco diferentes medidas realizadas. Observou-se que, a depender da região da manta, a água já havia sido parcialmente ou completamente absorvida, fator que contribuiu para a elevação do desvio padrão associado ao ângulo de contato.

Para complementar as medidas pontuais efetuadas após 5 s de deposição da gota de água deionizada sobre a superfície das mantas e auxiliar na definição do teor de PEG mais adequado considerando-se os requisitos ideais para curativos, a variação do ângulo de contato estático foi avaliada ao longo do tempo, como apresenta a Figura 4.36.

Diferentemente dos resultados obtidos para as nanofibras hidrofóbicas e ultrahidrofóbicas, com a adição de PEG todas as mantas exibiram uma redução do ângulo de contato estático ao longo do tempo, fator que confirma que a incorporação tal polímero nas dadas formulações contribui para o aumento da hidrofiliabilidade das nanofibras. Porém, a depender do teor de PEG, diferenciações no comportamento da manta relativamente ao ângulo de contato podem ser feitas. As nanofibras classificadas como hidrofóbicas, com teores de PEG de 1 e 5% m/m, apresentam um pequeno decaimento do ângulo ao longo do tempo – equivalentes à 2 e 22%, respectivamente, em todo o período avaliado –, sendo este mais acentuado para 5% m/m desse polímero, condição que faz com que a manta se torne hidrofílica. Por outro lado, o decréscimo é significativamente superior para maiores teores de PEG, de forma que para todas as condições o ângulo de contato reduz-se à zero em diferentes períodos. O tempo necessário para que a gota de água seja completamente absorvida reduz-se conforme a quantidade de PEG contida nas mantas aumenta.

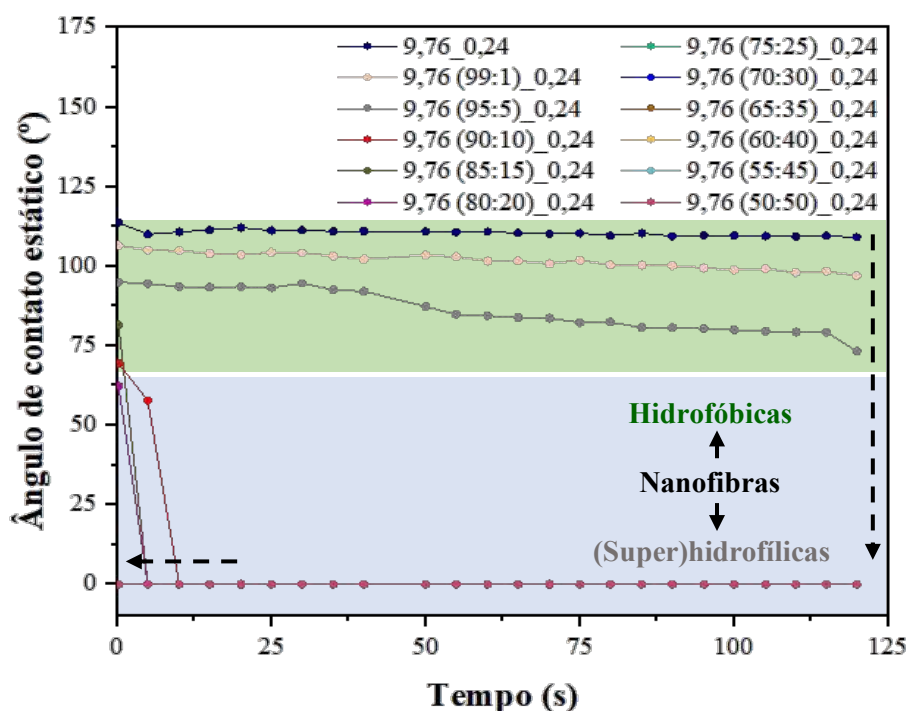


Figura 4.36 – Ângulo de contato estático ao longo do período de 120 s após a deposição da gota de água deionizada sobre a superfície de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores entre 1 e 50% m/m de PEG.

O aumento da hidrofiliicidade das nanofibras após a adição do PEG decorre da presença de grupos hidroxila na superfície das nanofibras, os quais são polares e interagem com a água. Para evidenciar isso, após a substituição parcial do acetato de celulose pelo PEG, é possível observar nos espectros de FTIR (Figura B.4) o aumento da intensidade das bandas posicionadas em  $3440$  e  $2885\text{ cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas à vibração de estiramento da ligação -O-H e -C-H presente no grupo  $-\text{CH}_2$  do PEG, nesta ordem [194]. Em adição, especialmente para teores deste polímero superiores à 25% m/m, tem-se o aparecimento de bandas relacionadas ao dobramento da ligação -C-H e ao estiramento -C-O-C – com menor contribuição da ligação -C-OH – em números de onda correspondentes à  $1342$  e  $1094\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [195]. Bandas adicionais associadas intrinsecamente ao PEG são observadas em  $964$  e  $843\text{ cm}^{-1}$ , sendo derivadas das vibrações de deformação angular do tipo *rocking* do grupo  $-\text{CH}_2$  e de dobramento da ligação -C-H, nesta sequência [196].

Ressalta-se que a intensidade de todas as bandas mencionadas eleva-se conforme o teor de PEG presente nas nanofibras torna-se gradativamente maior. Apesar disso, não houve o aparecimento de bandas que não fossem encontradas nos espectros dos polímeros puros, assim como não notou-se deslocamentos significativos em termos do número de onda das bandas atribuídas ao acetato de celulose e ao PEG. A maior diferença observada consiste no deslocamento da banda correspondente ao estiramento -O-H para números de onda maiores, inferindo-se a presença de ligações de hidrogênio destes grupos pertencentes ao PEG com os átomos de oxigênio do acetato de celulose [197]. Outro deslocamento menos acentuado que surge como consequência de ligações secundárias envolve o grupo carbonila do acetato de celulose, localizado próximo de  $1740\text{ cm}^{-1}$  [197]. Com exceção da interação proporcionada pelos grupos hidroxila, os resultados de FTIR indicam um pequeno grau de interação entre estes polímeros, o qual ocorre especialmente para teores de PEG inferiores à 25% m/m, fator de reforça a hipótese de ocorrência de separação de fases nas nanofibras [198].

Diante dos resultados obtidos, as nanofibras contendo um teor de 5% m/m de PEG foram selecionadas para constituir a camada hidrofílica das mantas multicamadas. Apesar destas serem classificadas como hidrofóbicas considerando-se o critério estabelecido pelo modelo de Young-Laplace, seu valor de ângulo de contato estático decresce lentamente ao longo do tempo, atingindo um valor correspondente a  $73 \pm 6^\circ$  após 120 s. Essa redução do ângulo evidencia que a gota de água deionizada vai sendo gradativamente absorvida pela manta, caracterizando-a como hidrofílica, comportamento pretendido para as nanofibras das mantas multicamadas.

Embora diversos curativos baseados em materiais superhidrofílicos estejam sendo desenvolvidos, estudos ressaltam que estes não são amplamente apropriados para esse tipo de aplicação, em função de não ativarem a hemóstase – isto é, a interrupção do fluxo sanguíneo através dos vasos –, desfavorecendo a coagulação sanguínea e causando sangramentos excessivos. Outros fatores incluem a ampla absorção dos fluidos provenientes do ferimento,

o que faz com que o meio permaneça com umidade inadequada para o desenvolvimento das células, aumentando a probabilidade de proliferação de bactérias e, conseqüentemente, o tempo para a cicatrização; destaca-se também a dificuldade de remoção do curativo sem a ocorrência de ferimentos secundários [6,15,199-202]. Tais fatores também embasaram a seleção das nanofibras contendo um teor de 5% m/m de PEG para constituírem a camada hidrofílica das mantas.

#### **4.4 Mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade**

##### **4.4.1 Processamento e morfologia das mantas multicamadas**

Posteriormente à otimização das condições de fiação e seleção das nanofibras mais apropriadas para constituir as mantas multicamadas de acordo com os critérios pré-estabelecidos, procedeu-se ao processamento das mesmas. Para tal, as mantas foram produzidas a partir da fiação sucessiva das camadas de nanofibras em ordem decrescente de hidrofobicidade, com a finalidade de facilitar sua remoção do coletor pós-fiação. A morfologia da seção transversal das mantas multicamadas, assim como as micrografias da superfície das camadas individuais obtidas subseqüentemente à fiação destas encontram-se apresentadas na Figura 4.37.

A partir da micrografia da seção transversal é possível distinguir a presença das três camadas constituintes da manta, porém não há uma interface muito definida entre estas, fator que permite inferir que tais camadas permanecem unidas, uma vez que as nanofibras provenientes destas interagem umas às outras, resultando em um conjunto coeso. Essa interação consiste em um dos quesitos fundamentais para evitar a repulsão entre as camadas, fenômeno que tende a ocorrer naturalmente devido à incompatibilidade por exibirem diferentes molhabilidades.

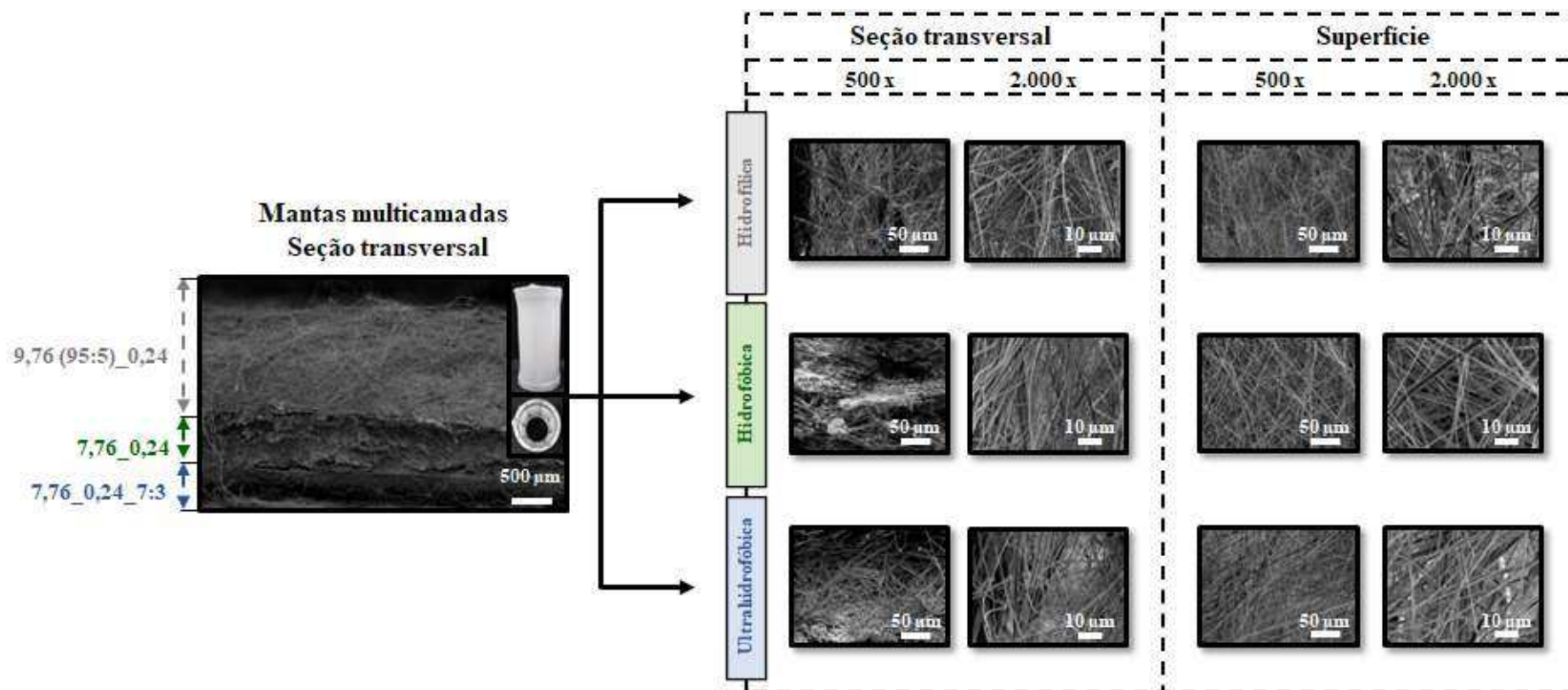


Figura 4.37 – Micrografias obtidas via MEV da seção transversal das mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade, assim como da superfície das nanofibras constituintes de cada uma das camadas.

Morfologias similares às descritas durante o processamento das nanofibras individualmente foram obtidas para cada uma das camadas que compõem mantas com gradiente de molhabilidade, destacando-se a presença de nanofibras uniformes, depositadas aleatoriamente sobre o coletor e praticamente isentas de defeitos. Em adição, os espaços entre uma fibra e outra

Morfologias similares às descritas durante o processamento das nanofibras individualmente foram obtidas para cada uma das camadas que compõem mantas com gradiente de molhabilidade, destacando-se a presença de nanofibras uniformes, depositadas aleatoriamente sobre o coletor e praticamente isentas de defeitos. Em adição, os espaços entre uma fibra e outra mantêm-se após a fiação múltipla, os quais permanecem interconectados por nanofibras pertencentes às camadas distintas [14]. Tal característica mostra-se interessante no quesito de beneficiar a absorção do exsudato proveniente da superfície dos ferimentos e facilitar a transferência de nutrientes e oxigênio para as células aderidas ao curativo, ambos fatores que minimizam a ocorrência de infecções e favorecem a cicatrização [203].

De acordo com os dados contidos na Tabela 4.7, comparativamente às nanofibras processadas individualmente, nota-se que o rendimento do processo de *SB-Spinning* exhibe alterações, reduzindo-se em 24% para a camada hidrofóbica e elevando-se em 19 e 11% para as camadas hidrofílica e ultrahidrofóbica, respectivamente. Essas variações são esperadas e inerentes à fiação por essa técnica, estando sobretudo associados a fontes experimentais no preparo das soluções e aos parâmetros ambientais, os quais não foram restringidos à uma faixa de valores durante o processamento. Ressalta-se que o diâmetro médio das nanofibras nas mantas multicamadas não foi mensurado, visto que as mesmas em camadas distintas entrelaçam-se umas às outras, não sendo possível distinguir de quais camadas são pertencentes via MEV.

Em complemento aos resultados acima, também se efetuou uma estimativa da espessura das camadas à partir das micrografias. A partir dos valores obtidos é possível inferir que as camadas hidrofóbica e ultrahidrofóbica tendem a apresentar espessuras similares – próximas de 100  $\mu\text{m}$  –, com exceção da camada hidrofílica, para o qual a espessura mensurada foi equivalente a  $442 \pm 51 \mu\text{m}$ . Enfatiza-se que, neste caso, a deposição de uma camada sobre a outra contribui para a compactação das mantas e, conseqüentemente, para a redução da espessura das mantas. Como resultado

disso, nota-se que as camadas ultrahidrofóbica e hidrofílica exibem a menor e a maior espessura, dado que foram a primeira e a última a serem fiadas, nessa ordem.

Tabela 4.7 – Espessura e rendimento do processo de fiação das camadas hidrofílica, hidrofóbica e ultrahidrofóbica da manta com gradiente de molhabilidade.

<b>Formulação</b>	<b>R<sub>fiação</sub> (%)</b>	<b>Espessura da camada (µm)</b>
9,76 (95:5)_0,24	69	442 ± 51
7,76_0,24	70	139 ± 37
7,76_0,24_7:3	55	100 ± 23

Como resultado da soma das espessuras de cada uma das camadas, tem-se que esta dimensão é correspondente a  $681 \pm 111 \mu\text{m}$  para as mantas com gradiente de molhabilidade, aproximadamente. Em geral, a espessura da camada dos curativos comerciais que permanece em contato direto com o ferimento – referida como *pad*, em inglês – varia entre 100 e 500  $\mu\text{m}$ , frequentemente concentrando-se no limite superior [204]. Ressalta-se que este valor é passível de alterações a depender da quantidade de camadas que compõem tais *pads* e também da morfologia apresentada pelo material que o constitui (hidrogel, fibras, filmes, membranas, espumas, dentre outros). Dessa maneira, nota-se que a espessura resultante das mantas multicamadas aproxima-se do valor exibido pelos curativos comercialmente disponíveis, com a vantagem de que, neste caso, é possível modular a espessura total das mantas e de cada uma das camadas que a constituem a partir da seleção do tempo de fiação pela técnica *SB-Spinning*. O conhecimento deste parâmetro é de ampla importância para a determinação da funcionalidade dos curativos, como será discutido nas seções posteriores.

#### 4.4.2 Ângulo de contato estático e metaestável

A molhabilidade de ambas as superfícies das mantas multicamadas, assim como a influência do gradiente desta propriedade sobre o comportamento da gota de água deionizada foram avaliadas via medidas de ângulo de contato em condições estática e dinâmica. Primeiramente, nota-se que os ângulos de contato estático das superfícies das mantas multicamadas diferem quando comparados aos valores obtidos para as camadas individualmente, tal como revela a Figura 4.38.

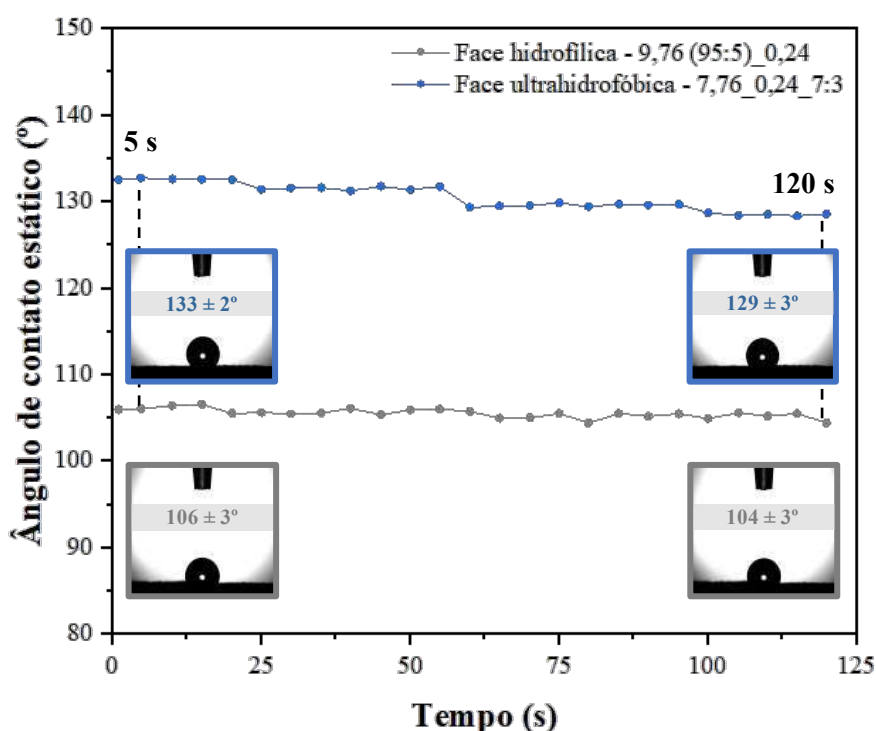


Figura 4.38 – Ângulo de contato estático das faces hidrofílica e ultrahidrofóbica das mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade, destacando-se os valores obtidos após 5 e 120 s de deposição da gota de água deionizada.

Considerando-se a camada ultrahidrofóbica, o ângulo de contato estático exibido nesta face das mantas multicamadas é correspondente a  $133 \pm 2^\circ$  para um período de 5 s após da deposição da gota de água. Portanto, tal ângulo permanece similar ao determinado para a camada individualmente, porém

apresenta um decaimento de 3% ao longo de 120 s, valor um pouco maior ao obtido para a camada individual, de apenas 0,7%. Por outro lado, diferenças mais significativas são visualizadas para a camada hidrofílica, no qual o ângulo de contato estático mensurado 5 s após a deposição da gota de água sobre sua superfície é de  $106 \pm 3^\circ$ , apresentando um decréscimo de apenas  $2^\circ$  para 120 s. Tais ângulos distinguem-se daqueles determinados para a camada hidrofílica individualmente, os quais foram aproximadamente 13% menores e também apresentaram um decréscimo mais acentuado após 120 s.

Para a obtenção de resultados mais representativos de molhabilidade, o ângulo de contato em condições metaestáveis (ou dinâmicas) das faces das mantas multicamadas, em adição às camadas individuais foram determinados, conforme representado na Figura 4.39. Avaliando-se as nanofibras separadamente, observa-se que o aumento da hidrofobicidade da superfície destas é acompanhado por elevações dos ângulos de contato de avanço e de recuo. Comparativamente às demais camadas, para os materiais hidrofílicos os dados revelam uma histerese de ângulo de contato elevada, equivalente a  $62 \pm 4^\circ$ , simultaneamente à uma expansão acentuada da linha de base de  $2,0 \pm 0,4$  nm para  $6,1 \pm 0,7$  nm quando da obtenção dos ângulos de avanço e recuo, respectivamente. Tais valores variam significativamente na transição para a camada ultrahidrofóbica, cujos resultados evidenciam um comportamento característico de superfícies superhidrofóbicas, uma vez que o ângulo de avanço e a histerese são correspondentes à  $152 \pm 2^\circ$  e  $8 \pm 3^\circ$ , respectivamente, embora a mesma classificação não seja válida de acordo com o ângulo de contato estático determinado. Até o momento não há um consenso na literatura quanto ao valor de histerese necessário para a classificação de uma superfície como superhidrofóbica, mas em geral este situa-se entre 5 e  $10^\circ$  e, portanto, inclui a manta com maior hidrofobicidade processada via *SB-Spinning* [26].

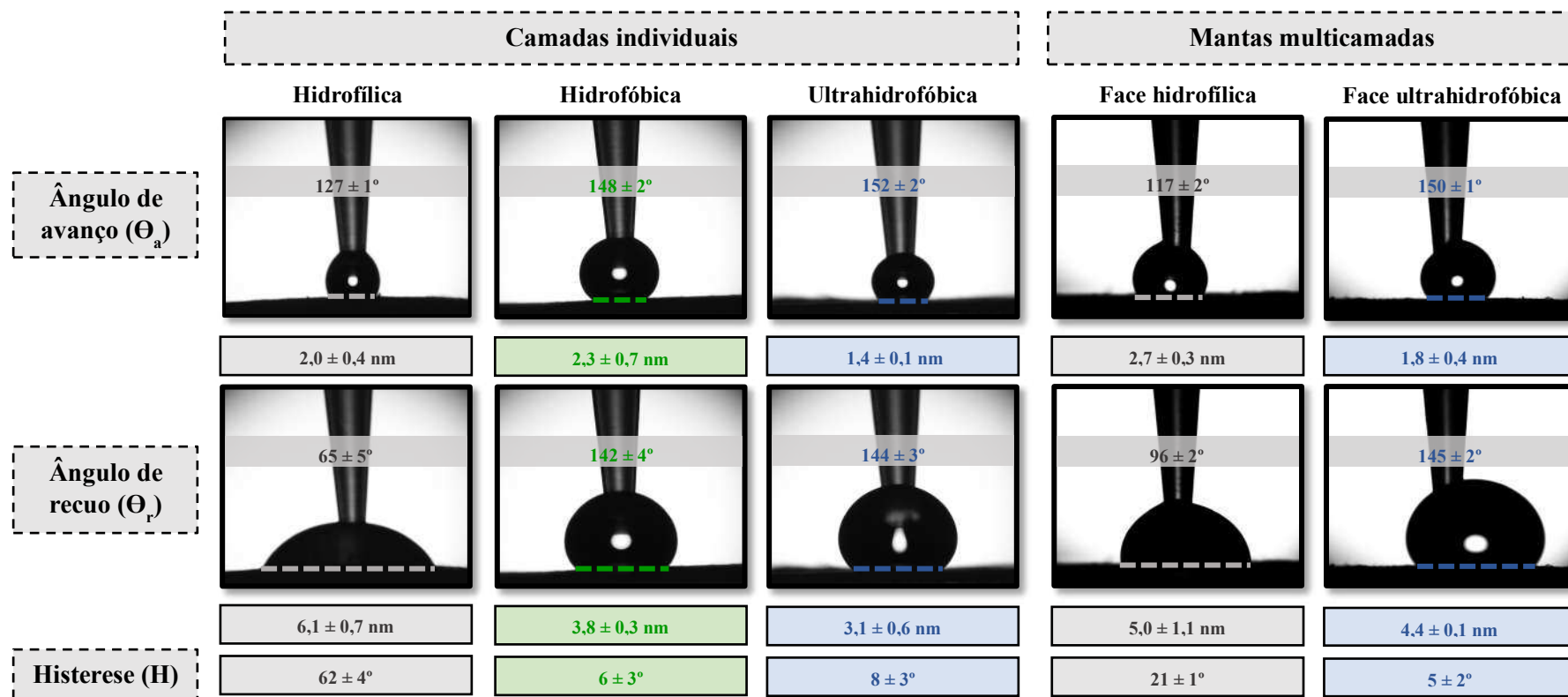


Figura 4.39 – Ângulos de contato (avanço e recuo) determinados em condições metaestáveis e variação do comprimento da linha de base para as mantas multicamadas e nanofibras individuais.

Considerando-se o ângulo de avanço, tem-se uma diminuição de  $127 \pm 1^\circ$  para  $117 \pm 2^\circ$ , ao passo que o ângulo de recuo eleva-se em 48%, sendo correspondente a  $96 \pm 2^\circ$ . Por conseguinte, a histerese reduz-se significativamente, atingindo um valor de  $21 \pm 1^\circ$ . As alterações destes parâmetros para a face ultrahidrofóbica da manta são menos significativas e se

assemelham aos valores obtidos para a camada individual, porém com uma queda na histerese de ângulo de contato para  $5 \pm 2^\circ$ .

Os ângulos de contato estático e dinâmico são dependentes das interações na linha de contato entre as três fases (ar-líquido-sólido), cujas interfaces são consideradas unidimensionais no quesito da molhabilidade [205]. Dessa maneira, tomando-se os resultados obtido sob condições metaestáveis, tem-se que o ângulo de avanço relaciona-se à maior quantidade de trabalho requerida para molhar a superfície sólida, enquanto que o ângulo de recuo corresponde ao menor trabalho necessário para reverter tal espalhamento do líquido sobre a superfície do substrato [205,206]. Esses ângulos também diferenciam-se quanto à presença de irregularidades superficiais, as quais afetam principalmente as medidas de recuo, visto que o ângulo de avanço representa majoritariamente a molhabilidade intrínseca do substrato [205]. Assim, infere-se que as mantas com gradiente de molhabilidade contém uma camada que pode ser classificada como intrinsecamente superhidrofóbica de acordo com este critério e, portanto, atende à proposta inicial deste estudo.

Porém, além da importância da determinação dos ângulos de contato em condições estáveis ou metaestáveis, faz-se necessário avaliar-se também os mecanismos atuantes na mobilidade da gota de água sobre tais substratos e o transporte desta através da espessura das mantas multicamadas.

#### **4.4.3 Capacidade de absorção de água (WAC)**

Com a finalidade de avaliar a capacidade de aplicação das mantas multicamadas como curativos, algumas caracterizações específicas para tal foram efetuadas. Dentre elas, destaca-se a determinação da capacidade de absorção de água de ambas as faces das mantas com gradiente de molhabilidade e das camadas individuais, cujos resultados são mostrados na Figura 4.40.

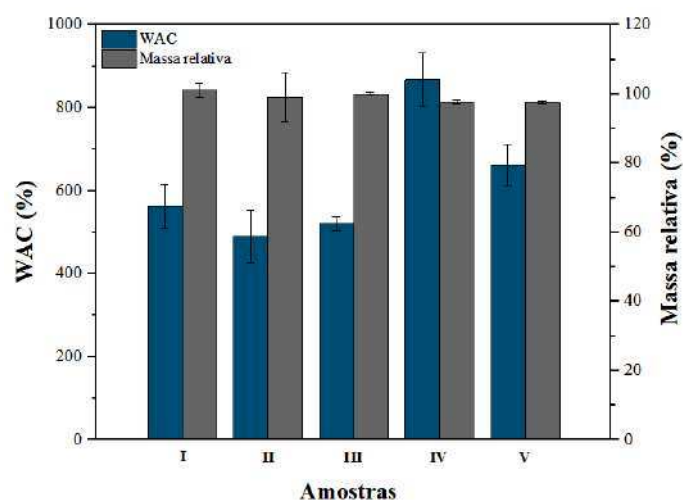


Figura 4.40 – Capacidade de absorção de água das camadas hidrofílica (I), hidrofóbica (II) e ultrahidrofóbica (III) individualmente, assim como das superfícies hidrofílica (IV) e ultrahidrofóbica (V) das mantas multicamadas.

Avaliando-se inicialmente as camadas individuais, os resultados indicam que a camada hidrofílica apresenta a maior WAC, sendo esta correspondente  $562 \pm 63\%$ , cujo valor reduz-se com o aumento da hidrofobicidade da superfície das nanofibras. Porém, as camadas hidrofílica e ultrahidrofóbica exibiram valores de WAC similares considerando-se o desvio padrão das medidas, sendo equivalentes à  $490 \pm 64$  e  $521 \pm 16\%$ , respectivamente. Ressalta-se que tais resultados podem ser influenciados por diversos fatores, como rugosidade e porosidade superficiais, além da composição química.

No caso das mantas multicamadas, a capacidade de absorção de água aumenta significativamente em relação às camadas individuais, fator que também associa-se ao fato de a espessura das mantas ser mais elevada. Em adição, o comportamento distingue-se do observado para as camadas individuais, visto que a WAC das mantas é menor quando a face hidrofílica é primeiramente colocada em contato com a água comparativamente à face ultrahidrofóbica. Além disso, para todos os materiais analisados não se evidenciou a perda de massa após a imersão, preocupação estendida principalmente à camada hidrofílica por conter PEG, polímero hidrossolúvel.

O resultado obtido relaciona-se ao mecanismo de difusão e permeação da água através da espessura das mantas, além de mantém relação com os valores de ângulo de contato mensurados, fatores que serão discutidos conjuntamente. A força motriz para a movimentação das moléculas de água através da espessura das mantas multicamadas consiste na diferença entre as pressões de Laplace entre as camadas com diferentes molhabilidades, a qual origina-se da tensão superficial da água através da interface líquido-ar e relaciona-se à curvatura desta interface [207]. Tal pressão, aqui denotada por  $P$ , pode ser correlacionada à  $\beta$  ( $\gamma_L$ ), raio do menisco ( $R$ ), perímetro ( $p$ ) e área ( $A$ ) dos poros (aqui considerados os espaços entre as nanofibras) e ângulo de avanço ( $\Theta_a$ ) por meio da Equação 4.2 [208].

$$P = \frac{\gamma_L}{R} = \frac{-p \cdot \gamma_L \cdot \cos \Theta_a}{A} \quad (4.2)$$

Em adição à pressão de Laplace, a qual atua verticalmente, tem-se também as forças capilares horizontais que relacionam-se de maneira inversa ao ângulo de contato [208]. Assim, quanto mais hidrofóbica for a superfície (maior valor de  $\Theta_a$ ), menor será a intensidade da força capilar [209]. Como consequência disso, a camada mais externa da manta (ultrahidrofóbica) apresenta a menor força capilar e a maior pressão de Laplace, o inverso sendo válido para a camada hidrofílica, gerando um gradiente de forças capilares e pressões de Laplace [209].

Desse modo, ao a gota de água ser posicionada sobre a face hidrofóbica da manta, inicialmente esta mantém um formato esférico com elevado valor de ângulo de contato estático, porém após um certo intervalo de tempo é absorvida por esta face e dirige-se à face hidrofílica [208]. Quando o mesmo procedimento é realizado sobre a face hidrofílica, tem-se o comportamento contrário, uma vez que a gota é absorvida somente pela camada hidrofílica, não sendo direcionada à face oposta [210]. O mecanismo responsável por esse fenômeno associa-se ao raio de curvatura – ou seja, o raio formado no menisco considerando-se a passagem do líquido por um capilar – de ambas as faces das mantas

multicamadas e ao sinergismo entre as camadas individuais com diferentes molhabilidades [208-210].

A molhabilidade das faces consiste no fator que inicialmente determina o estado da gota de água sobre as superfícies, isto é, esférico ou com espalhamento [210]. O primeiro estado é observado sobre a face ultrahidrofóbica, a qual apresenta uma curvatura elevada o suficiente para originar altos valores de pressão de Laplace. O segundo, por sua vez, ocorre na face hidrofílica da manta, condição em que a pressão de Laplace torna-se insignificante. Devido à essa diferença, tem-se um gradiente de pressões ao longo da espessura das mantas multicamadas, fator que impulsiona a permeação da gota de água verticalmente. Por outro lado, a face hidrofílica não oferece pressão suficiente para a penetração da gota de água em função da baixa curvatura [210].

Para as mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade, quando a gota de água deionizada é depositada sobre a face ultrahidrofóbica da manta, esta é passível de difundir-se através dos espaços vazios presentes entre as nanofibras e transitar em direção à face hidrofílica devido à ação conjunta entre a força capilar advinda da camada hidrofílica presente no lado oposto e da pressão de Laplace. Ressalta-se que isso tende a ocorrer após certo período em razão da elevada hidrofobicidade superficial, a qual impede a absorção instantânea da gota. Em contraste, as forças capilares horizontais originadas da face hidrofílica facilitam a difusão da água para a superfície. Dessa maneira, ao a água contactar a face ultrahidrofóbica, uma força hidrofóbica ascendente é gerada impedindo a absorção adicional de água, como representa a Figura 4.41.

Embora o mecanismo acima descrito tenha foco em uma única gota de água, o mesmo conceito pode ser estendido ao caso da imersão das mantas em água deionizada. Como visto, o transporte unidirecional da água ocorre somente da face ultrahidrofóbica em direção à face hidrofílica, mas não no sentido contrário [208,209]. Em decorrência disso, quando a face hidrofílica é colocada em contato com a água, as moléculas de água permanecem aprisionadas às

nanofibras devido às forças capilares e pressão de Laplace distintas entre as camadas com diferentes molhabilidades. Esse fator contribui para que tal configuração apresente uma WAC cerca de 31% maior relativamente à face ultrahidrofóbica.

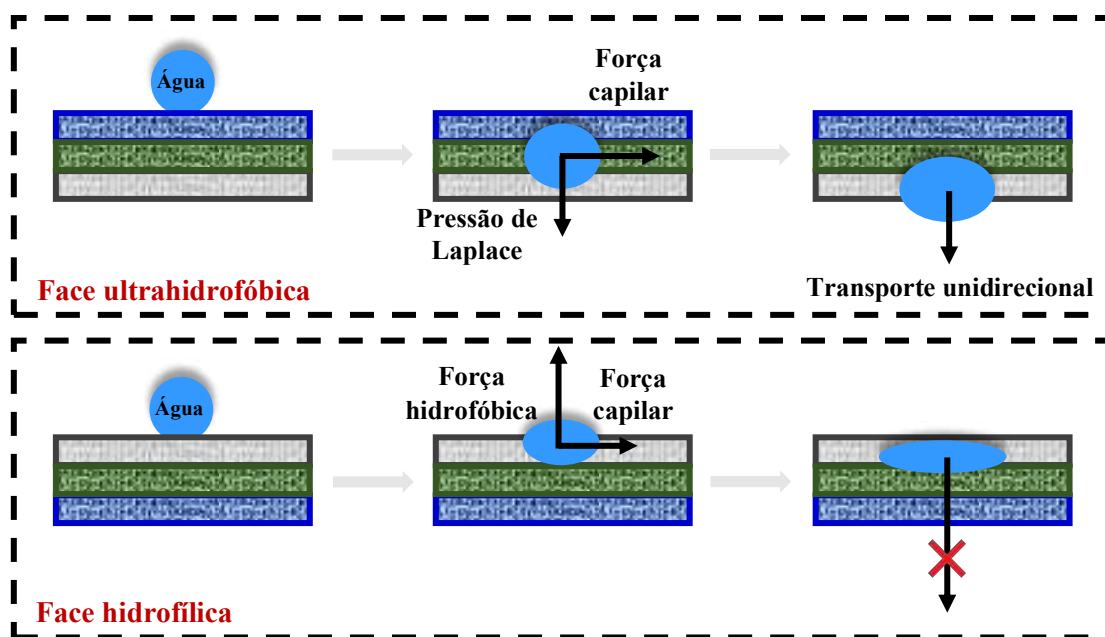


Figura 4.41 – Representação esquemática do mecanismo de transporte da gota de água quando depositada sobre as faces ultrahidrofóbica e hidrofílica das mantas multicamadas (Fonte: Adaptado de [138]).

Em feridas agudas, a quantidade de exsudato proveniente destas é mais elevado durante as primeiras 24 até 48 h, fator que motivou a escolha deste período para a realização das análises [7]. Curativos comerciais frequentemente apresentam baixas WAC, as quais encontram-se entre 31 e 46% devido à sua estrutura densa, o que limita a aplicação dos mesmos especialmente em feridas que contêm pequena quantidade de exsudato [211]. Idealmente, os valores de WAC para aplicações como curativos devem localizar-se 100 e 900% e, portanto, as mantas multicamadas atendem a esse requisito [211]. Como neste estudo propõe-se que a face hidrofílica permaneça em contato com o ferimento, o exsudato pode transpor tal face e ser absorvido pela mesma em direção à camada hidrofóbica intermediária, porém permanecerá retido à primeira a depender do balanço entre as forças capilares e a pressão de Laplace. Tal

retenção evita a perda excessiva de umidade do ferimento para o ambiente, favorecendo o desenvolvimento adequado das células do meio e, conseqüentemente, a cicatrização.

Considerando a aplicação prática das mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade para o tratamento de feridas cutâneas, ressalta-se que o fluído que escoará através da espessura das mantas trata-se do exsudato, o qual caracteriza-se por ser constituído majoritariamente por uma alta quantidade de proteínas e componentes orgânicos, a exemplo de plaquetas, fibrina e plasma. Dessa maneira, sua composição varia a depender do estágio de cicatrização em que o ferimento se encontra e, como consequência, o mecanismo de transporte deste ao longo da espessura das mantas multicamadas varia. Porém, destaca-se a vantagem de que o arranjo entre as camadas nas mantas pode ser ajustado a depender das necessidades de cada um dos estágios da cicatrização, com base na molhabilidade, diâmetros médios e espessura das camadas de nanofibras.

#### **4.4.4 Transmissão de vapor de água (WVTR)**

Em complemento à determinação da WAC, as mantas com gradiente de molhabilidade e as camadas que as constituem também foram caracterizadas quanto à sua capacidade de transmissão de vapor de água (WVTR), cujos resultados encontram-se apresentados na Figura 4.42. Comparativamente ao controle, nota-se que as mantas reduziram em 273 e 208% – no mínimo – os valores de WVTR após 24 e 48 h, respectivamente. Tal resultado era esperado, visto que a presença das mantas consiste em uma barreira para a movimentação das moléculas de água, as quais também são passíveis de interação e adsorção pelas nanofibras a depender da hidrofobicidade e higroscopicidade de sua superfície.

Analisando o efeito da molhabilidade das mantas individuais sobre a transmissão de vapor de água, observa-se que conforme a hidrofobicidade das nanofibras aumenta, tem-se uma elevação dos valores de WVTR após um período de 24 h, cuja transição é de  $2.090 \pm 100$  g/m<sup>2</sup>.dia para  $2.240 \pm 67$

g/m<sup>2</sup>.dia da camada hidrofílica para a ultrahidrofóbica, nesta ordem. O mesmo comportamento é válido após 48 h, porém a WVTR das mantas decaiu relativamente aos valores obtidos considerando-se 24 h. Em geral, tal redução da WVTR é atribuída ao fato de haver uma saturação na quantidade de moléculas de água adsorvida pela superfície das nanofibras ao longo do tempo e, conseqüentemente, um decréscimo na permeação destas, de forma a conduzir ao aparecimento de um comportamento assintótico [212].

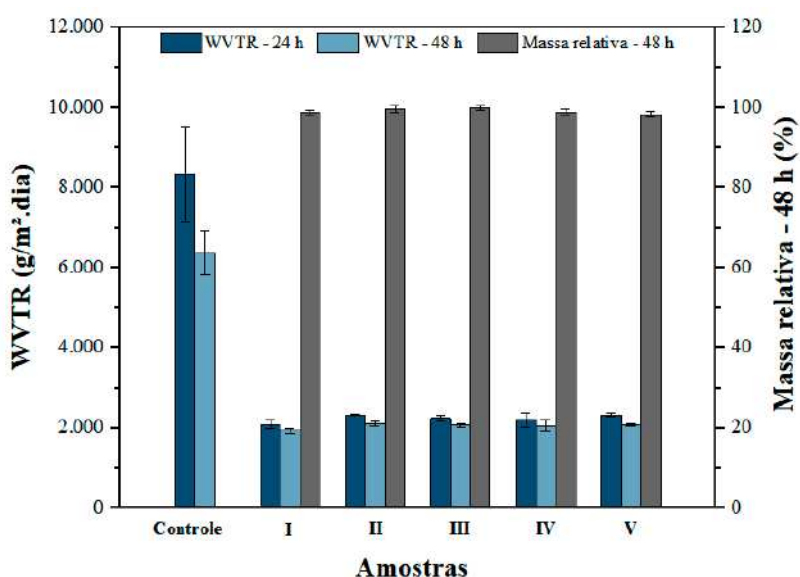


Figura 4.42 – Transmissão de vapor de água e massa relativa das camadas hidrofílica (I), hidrofóbica (II) e ultrahidrofóbica (III) individualmente, assim como das superfícies hidrofílica (IV) e ultrahidrofóbica (V) das mantas multicamadas.

No caso das mantas multicamadas foram obtidos valores de WVTR pós 24 h correspondentes à  $2.193 \pm 165$  e  $2.317 \pm 41$  g/m<sup>2</sup>.dia para as condições em que a camada hidrofílica e ultrahidrofóbica estavam mais próximas à água contida no recipiente, respectivamente. Assim, quando o vapor de água transpõe primeiramente a camada hidrofílica da manta, a WVTR para 24 e 48 h é aproximadamente 5 e 2% menor que o sentido oposto, ou seja, iniciando-se a partir da camada ultrahidrofóbica. Tal resultado é condizente com o esperado, uma vez que na camada ultrahidrofóbica a combinação entre as forças provenientes da pressão de Laplace e da capilaridade facilitam a adsorção das

moléculas de água pela face hidrofílica, permitindo o transporte unidirecional do vapor e contribuindo para o aumento da WVTR [208].

Ressalta-se que fenômeno citado é impulsionado pela presença da camada hidrofóbica intermediária nas mantas, a qual favorece o acréscimo desta propriedade por consistir em uma barreira adicional para a prevenção da adsorção de água pela camada hidrofílica. Por outro lado, quando a camada hidrofílica encontra-se mais próxima à água, um volume mais elevado de vapor é adsorvido pela manta, o que proporciona à formação de um filme de água que ocasiona a vedação parcial poros superficiais e dos espaços existentes entre as nanofibras [208]. Devido à adsorção causada pela higroscopicidade, reduz-se a capacidade de o vapor de água permear as três diferentes camadas constituintes da manta, resultando em um decréscimo da WVTR [208].

Uma característica interessante a destacar envolve o fato de que os valores de WVTR das mantas multicamadas – para ambas as configurações – permaneceram similares e até um pouco superiores aos obtidos para as camadas individuais. A princípio, a espessura das mantas com gradiente de molhabilidade é equivalente ao triplo das camadas individuais, fator que tenderia a causar uma diminuição da permeabilidade destas ao vapor de água, já que as moléculas apresentariam um maior impedimento para mover-se através da espessura do material [213,214]. Porém, esse comportamento não foi observado para as mantas multicamadas, as quais inclusive favorecem a taxa de difusão do vapor de água ao longo de sua espessura em função da interconexão entre as nanofibras, presença de poros interfibras, capilaridade e transporte unidirecional proporcionado pelo gradiente de molhabilidade. Em adição, os resultados também evidenciam que não houve solubilização do PEG contido na camada hidrofílica da manta, visto que os valores de massa relativa permaneceram próximos à 100%, indicando que a massa final da manta se mantém similar à massa inicial da mesma.

A WVTR consiste em uma propriedade de ampla importância para curativos, visto que os materiais que os compõem devem controlar a perda de

água via evaporação a partir da superfície do ferimento [215]. Para mencionar, os curativos comerciais frequentemente abrangem uma faixa muito ampla de WVTR a depender de sua composição e morfologia. Dentre os mais utilizados, destacam-se o *Band-Aid® Flexible Fabric* da Johnson & Johnson e o *Nexcare™ Tegaderm*, manufaturado pela 3M, os quais exibem valores de WVTR de  $879 \pm 50$  e  $9.861 \pm 127$  g/m<sup>2</sup>.dia, respectivamente [216].

A pele em condição normal apresenta uma WVTR próxima de 204 g/m<sup>2</sup>.dia, porém na presença de ferimentos tal valor altera-se em função da gravidade do mesmo, abrangendo desde 279 g/m<sup>2</sup>.dia considerando-se queimaduras de primeiro grau até 5.138 g/m<sup>2</sup>.dia para ferimentos granulados – isto é, que contêm um tecido que substitui a pele temporariamente e, posteriormente, resulta em cicatrizes [215-217]. Valores abaixo do apresentado pela pele isenta de lesões causam a desidratação tecidual, de modo que o exsudato presente entre a ferida e o curativo atua como um meio para o desenvolvimento de bactérias, resultando em infecções e no prolongamento da cicatrização [218,219]. Com isso, comumente recomenda-se que os curativos apresentem uma WVTR intermediária às citadas, entre 2.000 e 2.500 g/m<sup>2</sup>.dia, a qual mantém um nível de umidade apropriado a fim de evitar a desidratação das feridas [215,220,221].

Dessa maneira, a partir dos resultados de WVTR infere-se que as mantas multicamadas apresentam-se como materiais promissores para aplicações como curativos, inclusive contendo propriedades relacionadas à permeabilidade melhoradas comparativamente aos produtos comerciais. Os valores de WVTR encontram-se dentro da faixa ideal e simultaneamente não são tão baixos para causarem acúmulo de exsudato e posterior infecção por bactérias, ao mesmo tempo que não elevados o suficiente para prover altas taxas de desidratação, as quais frequentemente causam o aparecimento de cicatrizes [222,223]. Adicionalmente, a presença de espaços entre as nanofibras, assim como a interação entre as mesmas, favorecem a respirabilidade da lesão e proporcionam um microambiente com umidade adequada para a cicatrização, protegendo-a contra contaminantes externos e desidratação [223].

#### 4.4.5 Teste de adesão de bactérias

Com a finalidade de avaliar a possibilidade de aplicação das mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade como curativos para o tratamento de feridas, foram efetuados testes de adesão das bactérias sobre a superfície das mesmas, incluindo as camadas individuais. Os resultados em termos da atividade anti-adesão – analisada por meio do número de UFC/ml – encontram-se compilados na Figura 4.43.

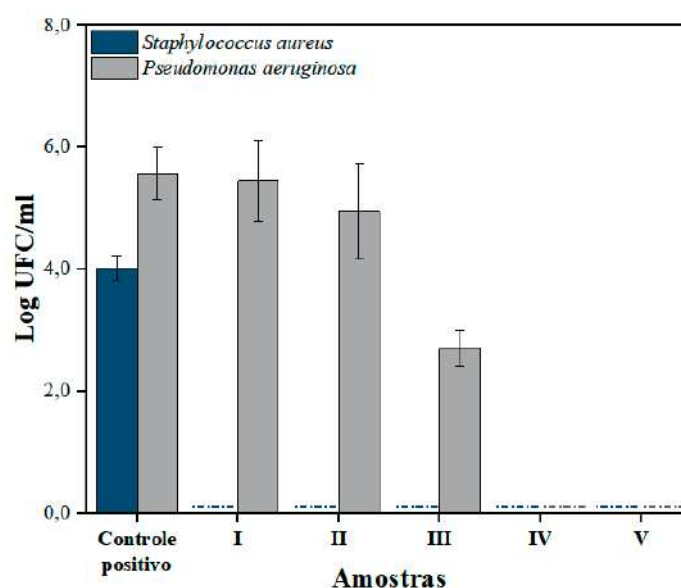


Figura 4.43 – Atividade anti-adesão mediante as bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* das camadas hidrofílica (I), hidrofóbica (II) e ultrahidrofóbica (III) individualmente, assim como das superfícies hidrofílica (IV) e ultrahidrofóbica (V) das mantas multicamadas.

Inicialmente, nota-se que houve o crescimento de ambas as bactérias sobre os cupons de PMMA utilizados como controle positivo, sendo este mais significativo para a *P. aeruginosa*, demonstrando a atividade do inóculo. A análise das camadas individuais indica que não houve o desenvolvimento da *S. aureus* – bactéria gram-positiva – sobre a superfície das mantas, independentemente de sua molhabilidade. Por outro lado, considerando-se somente as camadas separadamente, o mesmo comportamento não foi observado com a *P. aeruginosa* – bactéria gram-negativa –, no qual tais

bactérias cresceram sobre a superfície de todas as mantas. Nesse caso, é possível avaliar que o aumento da hidrofobicidade superficial das mantas conduz à redução da adesão das bactérias, indicando que a molhabilidade da superfície consiste em um fator de fundamental importância no quesito de proporcionar a redução do desenvolvimento bacteriano. Para exemplificar, a camada hidrofílica apresentou uma quantidade de UFC/ml próxima à exibida pelo controle positivo – correspondente 5,5 UFC/ml, porém tal valor decresce em cerca de 50% para a camada ultrahidrofóbica.

Para a melhor interpretação desses resultados deve-se considerar que como o ponto inicial de contato entre as bactérias e o material consiste na superfície, as propriedades destas são essenciais para a prevenção da adesão bacteriana [224]. Assim, o início da adesão de bactérias pode ser atrasado ou até mesmo inibido por meio da manipulação das propriedades superficiais [225]. Dentre tais propriedades, considerando-se as características e as propriedades das mantas multicamadas, destacam-se como mais relevantes a molhabilidade, rugosidade, topografia e a densidade de carga superficial, cujas influências serão descritas com maiores detalhes em seguida e encontram-se resumidas na Figura 4.44.

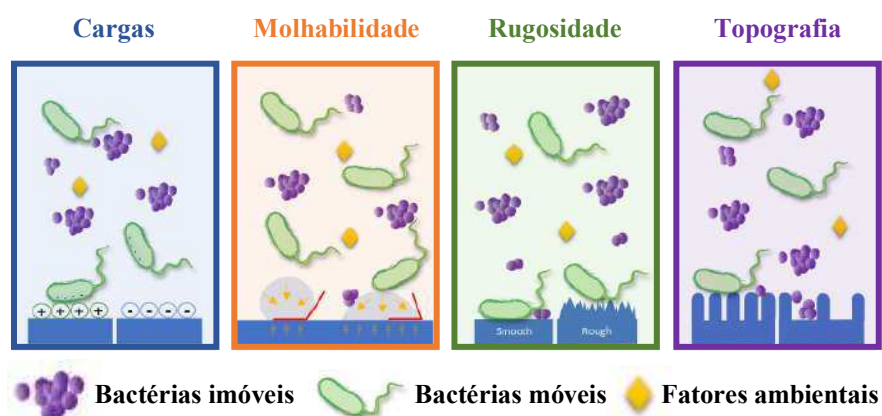


Figura 4.44 – Influência das cargas superficiais, molhabilidade, rugosidade e topografia sobre a adesão de bactérias gram-positivas (imóveis) e gram-negativas (móveis) (Fonte: Adaptado de [224]).

Características superficiais como molhabilidade, rugosidade e topografia apresentam uma relação de interdependência, de maneira que o efeito conjunto destas é responsável pelo comportamento observado quanto à adesão de bactérias [224]. A molhabilidade de um material depende primariamente da energia superficial e da rugosidade [226]. Superfícies que apresentam baixa energia de superfície e líquidos com alta tensão superficial tendem a reduzir a molhabilidade, de forma que o inverso proporciona o aumento desta propriedade [226]. Com isso, quando a energia de superfície é baixa, as moléculas de água encontram-se fortemente atraídas umas às outras ao invés de aderirem-se à superfície, resultando em elevados valores de ângulo de contato [224,226].

A rugosidade superficial e a topografia consistem nos fatores com maior efeito sobre esse comportamento, visto que a interação das moléculas de água tende a reduzir em superfícies com maior rugosidade devido à presença de bolsões de ar que impedem que a gota de água entre em contato com todos os pontos da superfície [226,227]. Tal característica em combinação com baixas energias de superfície previnem a absorção de água nas regiões de vale superficiais [226]. Analogamente, as interações das bactérias com o substrato dependerão das dimensões das regiões de vale das rugosidades e dos próprios micro-organismos [224]. Caso as dimensões das primeiras sejam superiores às das segundas, haverá uma maior área de contato disponível, resultando em um aumento da adesão bacteriana [228]. No caso, as mantas multicamadas são constituídas por nanofibras e, portanto, as rugosidades superficiais apresentam dimensões inferiores à das bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* – em média de 1,5 x 1,5 e 0,75 x 2,25  $\mu\text{m}$ , respectivamente –, fatores que minimizam as interações destas com ambas as superfícies das mantas [229]. Assim, a presença de superfícies com rugosidade na escala nanométrica, juntamente ao efeito proporcionado pelos bolsões de ar, contribui para a minimização da adesão das bactérias.

A densidade de carga superficial consiste em um dos parâmetros mais importantes para a adesão de bactérias [230]. Devido ao fato de a parede celular destas serem quimicamente constituídas por grupos negativamente carregados

– a exemplo de carboxilas, aminas e fosfatos – espera-se que haja uma maior adesão sobre superfícies positivamente carregadas, cujas interações são atribuídas a forças de van der Waals e fatores eletrostáticos mediante a desprotonação ou dissociação nesses grupos químicos [231]. Dessa maneira, considerando-se as mantas multicamadas, uma maior interação das bactérias com a camada hidrofílica ocorreu em decorrência de sua superfície ser composta predominantemente por grupos polares positivamente carregados. Além de a densidade de carga superficial influenciar a adesão inicial de bactérias sobre a superfície, esse fator também afeta acúmulo de biofilme subsequentemente, de maneira que a estrutura e extensão do biofilme variem em função da carga superficial [232]. Embora haja contradições na literatura, em geral para bactérias gram-positivas a presença de uma elevada densidade de cargas induz baixa viabilidade celular e retardam o crescimento do biofilme [224].

Além das características intrínsecas à superfície do material, a mobilidade das bactérias também deve ser considerada quando da avaliação da interação e adesão destas ao substrato. As bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* diferem quanto à esta mobilidade, visto que a primeira caracteriza-se por ser imóvel, ao passo que a segunda é classificada como móvel, por possuir uma proteína transdutora de quimiotaxia e um flagelo [224]. Ambos permitem que a bactéria sejam sensíveis à detecção de alterações físico-químicas no meio em que estão inseridas e se locomovam [224]. Uma vez que o coeficiente de difusão das bactérias móveis frequentemente são três vezes maiores comparativamente aos micro-organismos imóveis, a adesão destas às superfícies dos substratos é superior [233]. Em adição, a presença do flagelo permite que essas bactérias permaneçam ancoradas sobre os materiais por atração eletrostática [224]. Tal mobilidade, em conjunto com a maior resistência das bactérias gram-negativas devido à presença de uma dupla camada lipídica na parede celular, justificam o crescimento da *P. aeruginosa* sobre a superfície das camadas individuais, pois esta é capaz de reconhecer o ambiente, locomover-se e acomodar-se sobre a superfície e, portanto, pode encontrar regiões mais propícias para se desenvolver [224]. Como resultado, bactérias gram-negativas tendem apresentar maiores adesão e taxa de crescimento sobre as superfícies em

detrimento das bactérias gram-positivas, tal como observado no presente estudo.

Enfatiza-se que os resultados encontrados estão de acordo com esperados analisando-se o efeito da molhabilidade e aspectos químicos. Considerando-se que a parede celular das bactérias é composta por peptídeoglicanos majoritariamente apolares e hidrofóbicos, em teoria estas tendem a se aderir mais fortemente à substratos com superfícies predominantemente hidrofílicas, comportamento visualizado para as camadas individuais [231]. Por outro lado, a presença de bolsões de ar na camada ultrahidrofóbica – além da repulsão eletrostática – minimiza o contato das bactérias com a superfície das nanofibras, fazendo com que a adesão das mesmas seja mitigada [227,231,234]. Outro fator relevante envolve o fato de que a *S. aureus* possui um formato esférico, requerendo uma menor área de superfície para a adesão em comparação com a *P. aeruginosa*, a qual tem um formato de bacilo [224,235]. Esse resultado contrasta com o obtido, pois somente a bactéria *P. aeruginosa* cresceu sobre a superfície dos materiais, em função de também apresentar mobilidade. Assim, ressalta-se que a adesão das bactérias é dependente de múltiplos fatores que apresentam contribuições sinérgicas e que, portanto, devem ser avaliados conjuntamente.

Diferentemente dos resultados obtidos para as camadas individuais, no caso das mantas multicamadas não se observou o crescimento das bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* para ambas as suas faces. Interessantemente, nesse caso não houve adesão de bactérias gram-negativas, as quais são mais resistentes em comparação às gram-positivas, inclusive sobre a face hidrofílica da manta, sobre a qual tais bactérias apresentaram um crescimento significativo quando avaliada individualmente. Um dos efeitos a serem considerados na interpretação desses resultados visualizados para as mantas multicamadas consiste na espessura, a qual é correspondente a  $681 \pm 111 \mu\text{m}$ , aproximadamente. Tal valor, a princípio, tende a ser três vezes maior que a espessura apresentada pelas camadas individuais, uma vez que cada uma das camadas constituintes da manta foi fiada durante o mesmo período utilizado para

as camadas individuais. O aumento da espessura das mantas, em conjunto com a elevação da densidade de nanofibras, consistem em fatores que limitam a mobilidade das bactérias gram-negativas e que, portanto, fazem com que as mesmas estejam mais susceptíveis a permanecerem aprisionadas entre as fibras, minimizando sua adesão e crescimento sobre a superfície das mantas [236].

Em adição, destaca-se o efeito sinérgico de molhabilidades distintas entre as camadas e a interação entre estas. Como visualizado, as nanofibras pertencentes à diferentes camadas interagem umas com as outras e a existência do gradiente de molhabilidade influencia significativamente a molhabilidade das mantas multicamadas. Isso ocorre especialmente considerando-se a face hidrofílica, a qual apresentou uma maior hidrofobicidade e uma redução menos pronunciada do ângulo de contato ao longo do tempo comparativamente à camada individual de mesma composição. Assim, como a camada subsequente à hidrofílica caracteriza-se por possuir uma superfície hidrofóbica e carregada negativamente, a adesão das bactérias tende a ser menor por efeitos repulsivos.

Boinovich *et al.* [234] obtiveram resultados semelhantes com substratos apresentando assimetria de molhabilidade (faces superhidrofílica e superhidrofóbica) e propuseram que o mecanismo principal para a adesão envolve primeiramente o fato de que ao as bactérias se aproximarem da superfície do material, os componentes eletrostáticos e estéricos presentes na parede celular bacteriana irão interagir com o substrato por meio de forças de van der Waals e estruturais, cuja atração ou repulsão dependerá da carga de ambas [234]. Em adição, observou-se que a molhabilidade superficial causa alteração na morfologia das bactérias aderidas, as quais tendem a permanecerem mais achatadas sobre substratos mais hidrofílicos, enquanto não sofrem alterações nas superfícies mais hidrofóbicas devido à baixa interação [234]. Após a adesão sobre a superfície hidrofílica, devido à rugosidade em escala nanométrica, a membrana plasmática das bactérias está sujeita a estiramentos e deformações, os quais inicialmente causam uma assimetria de

sua geometria e, posteriormente, conduzem ao rompimento desta acompanhado da lise da célula bacteriana [234].

As bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* foram selecionadas por consistirem nas espécies mais comumente encontradas nos ferimentos, sendo responsáveis por 37 e 17% das infecções causadas por bactérias gram-positivas e gram-negativas, respectivamente [237]. Tais percentuais aumentam expressivamente considerando-se ferimentos crônicos na pele, a exemplo de úlceras, correspondendo à 94 e 52% [238]. Além disso, ambas constituem as espécies bacterianas prevalentes em 60% das co-infecções de feridas crônicas, de forma a transitarem de uma relação competitiva na primeira etapa da colonização para um efeito sinérgico mútuo [237-239]. Nessas situações, frequentemente a *S. aureus* localiza-se na superfície das feridas, enquanto que a *P. aeruginosa* posiciona-se nas regiões mais profundas [240,241].

Visto o exposto, os resultados obtidos enfatizam que as mantas multicamadas apresentam-se como materiais bastante promissores para aplicações como curativos, uma vez que inibem a adesão e o crescimento das principais bactérias responsáveis pela infecção de ferimentos durante 24 h, período frequentemente indicado para a troca do mesmo. Porém, ressalta-se que caracterizações adicionais precisam ser feitas para a melhor compreensão da interação das bactérias com as mantas multicamadas e do efeito anti-adesão proporcionado por estas, em adição à avaliação de sua citotoxicidade.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho pautou-se no desenvolvimento de mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade constituídas por nanofibras de acetato de celulose/PEO e destes polímeros em combinação com o PEG por meio da técnica de *SB-Spinning*. Trata-se de um estudo pioneiro envolvendo a associação entre o gradiente de molhabilidade e o processamento via *SB-Spinning* direcionado para aplicações na área médica, sobretudo considerando-se a presença de uma camada constituída por nanofibras com superfícies ultrahidrofóbicas. Essa associação entre diferentes molhabilidades contribui para um sinergismo de propriedades entre as diferentes camadas e origina características de interesse para a aplicação pretendida.

Inicialmente, o estudo enfatizou na otimização das variáveis da solução e de processamento envolvidas na produção das nanofibras de acetato de celulose. Notou-se que a fiação foi viabilizada somente após a adição de 0,24% m/v de PEO, o qual influenciou diretamente as propriedades reológicas em regimes permanente e oscilatório das soluções, ambas fundamentais para que o processo de fiação fosse bem-sucedido. A adição de PEO e o aumento da concentração das soluções precursoras da formação de nanofibras conduziram ao aumento do diâmetro médio das nanofibras. Relativamente aos parâmetros de processamento, a elevação da taxa de alimentação da solução polimérica e da distância de trabalho produziram efeitos contrários sobre o diâmetro médio das nanofibras, sendo este aumentado e reduzido para tais variáveis, respectivamente. Por outro lado, ambos resultados puderam ser obtidos a depender da pressão do ar selecionada durante o processo. Além disso, observou-se que nanofibras advindas de soluções com diferentes concentrações apresentaram ângulos de contato estáticos similares, sendo classificadas de hidrofóbicas à ultrahidrofóbicas, comportamento atribuído à hidrofobicidade do acetato de celulose e à morfologia dos materiais resultantes.

Embora primeiramente tenha-se objetivado a obtenção de nanofibras superhidrofóbicas, as estratégias selecionadas como meio de aumento da

hidrofobicidade resultaram em nanofibras ultrahidrofóbicas considerando-se os valores de ângulo de contato estático determinados. Umidades relativas de até 70% proporcionaram a obtenção de nanofibras ultrahidrofóbicas, porém com variações significativas no rendimento do processo de fiação. Apesar de ter-se mostrado um meio eficiente para a elevação da hidrofobicidade, houve presença de solventes residuais ao final da fiação para umidades relativas mais altas, além de dificuldades em manter-se tal parâmetro constante durante a fiação. Com isso, optou-se por prosseguir com a formulação de soluções utilizando solventes mais voláteis – no caso o DCM – como uma estratégia para a obtenção de nanofibras com superfícies mais hidrofóbicas. Como resultado, foram obtidas nanofibras ultrahidrofóbicas a depender da proporção volumétrica deste solvente relativamente aos demais, fator que evidenciou que a troca do sistema de solventes permite a alteração da morfologia e topografia das nanofibras, contribuindo para a alteração de sua molhabilidade superficial.

Com relação à camada hidrofílica, observou-se que a substituição parcial do acetato de celulose – cujas nanofibras apresentaram-se como predominantemente hidrofóbicas – por proporções mássicas gradativamente maiores de PEG favoreceu a redução do ângulo de contato estático, inclusive possibilitando a obtenção de superfícies superhidrofílicas para teores iguais ou superiores à 15% m/m deste polímero. Tal comportamento decorre da presença de grupos hidroxila na superfície das nanofibras, os quais são polares e interagem com a água. Além disso, por meio da morfologia das nanofibras também notou-se um aumento progressivo da rugosidade superficial destas, característica cuja origem ainda está sendo melhor investigada, mas que pode contribuir para a ancoragem de células e para minimizar a adesão de bactérias, considerando-a isoladamente.

Após a otimização das variáveis da solução, de processamento e do ambiente para a produção das nanofibras constituintes das três camadas com molhabilidades distintas, procedeu-se à produção das mantas multicamadas com gradiente desta propriedade. Por meio da morfologia da seção transversal das mantas, observou-se um certo grau de interação entre as diferentes

camadas, fator que contribuiu para que os materiais resultantes apresentassem valores de WAC e WVTR adequados para favorecer a cicatrização dos ferimentos. Além dessas características, um dos resultados mais relevantes dentre os obtidos associa-se à ausência de crescimento das bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* sobre ambas as faces da manta multicamadas por um período de até 48 h, característica que reforça o potencial de aplicação destas como curativos.

Ressalta-se que, apesar de uma única configuração de camadas com diferentes molhabilidades ter sido detalhada nesta dissertação, as nanofibras provenientes do uso de diferentes variáveis de fiação (como concentração da solução, proporção entre os solventes, taxa de alimentação, pressão do ar, distância de trabalho, umidade relativa, dentre outras), ainda podem ser combinadas em um arranjo multicamadas que favoreça especificamente cada um dos estágios envolvidos na cicatrização dos ferimentos cutâneos. Para isso, podem ser selecionadas mantas de nanofibras que apresentem molhabilidade, espessura e diâmetros médios otimizados conforme o estágio de cicatrização da ferida sobre a qual será depositada, fator que contribui para uma regeneração mais adequada e rápida dos ferimentos.

Em conclusão, os resultados expostos neste trabalho evidenciam que as mantas multicamadas com gradiente de molhabilidade baseadas majoritariamente em nanofibras de acetato de celulose consistem em materiais promissores para aplicações como curativos para o tratamento de feridas cutâneas. Abordagens como esta abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de curativos que mimetizam a estrutura da pele, são mais eficientes e atuam ativamente no processo de cicatrização, reduzindo o aparecimento de infecções bacterianas e conferindo maior conforto aos pacientes. Porém, para conduzir ao uso pretendido, estudos adicionais relacionados ao efeito da rugosidade superficial sobre o ângulo de contato, molhabilidade das mantas frente a outros fluidos, em adição à avaliação da biocompatibilidade e citotoxicidade das mesmas devem ser realizados.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a rugosidade superficial das nanofibras constituintes das três camadas individualmente via microscopia de força atômica (AFM) e correlacionar os resultados obtidos com as variáveis utilizadas durante a fiação e a molhabilidade da superfície das mantas;
- Analisar a influência de outras combinações de solventes e/ou sistemas ternários contendo solventes com taxas de evaporação mais elevadas sobre os ângulos de contato estático e dinâmico das mantas, visando a obtenção de materiais superhidrofóbicos pós-otimização da fiação;
- Avaliar a possibilidade de ocorrência de separação de fases nas nanofibras contendo PEG por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou AFM;
- Mensurar o ângulo de contato estático das mantas por meio do modelo de Cassie-Baxter – o qual mostra-se mais adequado considerando-se a topografia das nanofibras abordadas nesse trabalho –, comparando-se com os resultados obtidos por meio do modelo de Young-Laplace;
- Complementar os resultados de molhabilidade via caracterização por sorção dinâmica de vapor (DVS), monitorando-se a variação da massa das nanofibras em função da umidade relativa, conforme o mecanismo de adsorção/dessorção;
- Efetuar as medidas de ângulo de contato estático e dinâmico com outros fluidos mais representativos para a aplicação das mantas como curativos, a exemplo de fluido corporal simulado (SBF) e sangue;
- Estudar o mecanismo de interação entre as camadas com molhabilidades distintas utilizando um texturômetro para a realização de testes de aderência e para a determinação da força adesiva;
- Avaliar as mantas multicamadas por meio da microscopia confocal aplicando-se o kit Live/Dead para distinguir a viabilidade das bactérias via fluorescência;

- Investigar o mecanismo de adesão das bactérias gram-positivas e gram-negativas sobre as nanofibras, assim como entender os efeitos da rugosidade e molhabilidade sobre tal;
- Estudar sistematicamente a variação da espessura das camadas que compõem as mantas multicamadas, analisando-se seu efeito sobre a molhabilidade das mantas e adesão de bactérias;
- Avaliar a biocompatibilidade (viabilidade celular e citotoxicidade) das camadas com diferentes molhabilidades, assim como de ambas as faces das mantas multicamadas por meio de ensaios biológicos *in vitro*.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Hernández-Rangel, E. S. Martín-Martínez, Collagen based electrospun materials for skin wounds treatment, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 109, no. 9, pp. 1751–1764, 2021.
- [2] M. Guo, B., Dong, R., Liang, Y., Li, Haemostatic materials for wound healing applications, *Nat. Rev. Chem.*, vol. 5, pp. 773–791, 2021.
- [3] Y. Liang, J. He, B. Guo, Functional Hydrogels as Wound Dressing to Enhance Wound Healing, *ACS Nano*, vol. 15, no. 8, pp. 12687–12722, 2021.
- [4] R. Yu, H. Zhang, B. Guo, Conductive Biomaterials as Bioactive Wound Dressing for Wound Healing and Skin Tissue Engineering, vol. 14, no. 1. *Springer Singapore*, 2022.
- [5] R. Dong, B. Guo, Smart wound dressings for wound healing, *Nano Today*, vol. 41, p. 101290, 2021.
- [6] Z. Li *et al.*, Superhydrophobic hemostatic nanofiber composites for fast clotting and minimal adhesion, *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, 2019.
- [7] K. Nuutila, E. Eriksson, Moist Wound Healing with Commonly Available Dressings, *Adv. Wound Care*, vol. 10, no. 12, pp. 685–698, 2021.
- [8] B. K. Sun, Z. Siphshvili, P. A. Khavari, Advances in skin grafting and treatment of cutaneous wounds, *Science*, vol. 346, no. 6212, pp. 941–945, 2014.
- [9] X. Song *et al.*, Transient blood thinning during extracorporeal blood purification via the inactivation of coagulation factors by hydrogel microspheres, *Nat. Biomed. Eng.*, vol. 5, no. 10, pp. 1143–1156, 2021.
- [10] H. Hu, F. J. Xu, Rational design and latest advances of polysaccharide-based hydrogels for wound healing, *Biomater. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2084–2101, 2020.
- [11] C. Su, H. Zhao, H. Yang, R. Chen, Stearic Acid-Modified Starch/Chitosan Composite Sponge with Asymmetric and Gradient Wettability for Wound Dressing, *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 171–181, 2019.
- [12] D. Li, X. Liang, S. Li, T. Wang, G. Han, Z. Guo, Bioinspired textile with dual-stimuli responsive wettability for body moisture management and signal expression, *New J. Chem.*, vol. 45, no. 27, pp. 12193–12202, 2021.
- [13] Z. Liu, J. Zhao, W. Li, J. Xing, L. Xu, J. He, Humidity-induced porous

- poly(lactic acid) membrane with enhanced flux for oil–water separation, *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 5–6, pp. 389–400, 2019.
- [14] Y. Yao, Y. Guo, X. Li, J. Yu, B. Ding, Asymmetric Wetttable, Waterproof, and Breathable Nanofibrous Membranes for Wound Dressings, *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 3287–3293, 2021.
- [15] H. Zhang, C. Chen, H. Zhang, G. Chen, Y. Wang, Y. Zhao, Janus medical sponge dressings with anisotropic wettability for wound healing, *Appl. Mater. Today*, vol. 23, p. 101068, 2021.
- [16] H. Y. Erbil, Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives, *Langmuir*, vol. 36, no. 10, pp. 2493–2509, 2020.
- [17] C. W. Extrand, Origins of Wetting, *Langmuir*, vol. 32, no. 31, pp. 7697–7706, 2016.
- [18] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, R. H. A. Ras, Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, *Nat. Protoc.*, vol. 13, no. 7, pp. 1521–1538, 2018.
- [19] S. Han, R. Yang, C. Li, L. Yang, The wettability and numerical model of different silicon microstructural surfaces, *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 3, 2019
- [20] N. Nuraje, W. S. Khan, Y. Lei, M. Ceylan, R. Asmatulu, Superhydrophobic electrospun nanofibers, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 6, pp. 1929–1946, 2013.
- [21] H. Y. Erbil, The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review, *Surf. Sci. Rep.*, vol. 69, no. 4, pp. 325–365, 2014.
- [22] N. F. Himma, N. Prasetya, S. Anisah, I. G. Wenten, Superhydrophobic membrane: Progress in preparation and its separation properties, *Rev. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 2, pp. 211–238, 2019.
- [23] S. Parvate, P. Dixit, S. Chattopadhyay, Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment, *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 8, pp. 1323–1360, 2020.
- [24] K. Khanmohammadi Chenab, B. Sohrabi, A. Rahmanzadeh, Superhydrophobicity: Advanced biological and biomedical applications, *Biomater. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 3110–3137, 2019.
- [25] H. Yildirim Erbil, Dependency of contact angles on three-phase contact line: A review, *Colloids and Interfaces*, vol. 5, no. 1, 2021.

- [26] S. Parvate, P. Dixit, S. Chattopadhyay, Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment, *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, no. 8, pp. 1323–1360, 2020.
- [27] E. S. Medeiros, G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, W. J. Orts, L. H. C. Mattoso, Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, no. 4, pp. 2322–2330, 2009.
- [28] Y. Gao *et al.*, Recent progress and challenges in solution blow spinning, *Mater. Horizons*, vol. 8, no. 2, pp. 426–446, 2021.
- [29] E. S. M. J. Oliveira, E.A. Moraes, R.G.F. Costa, A.S. Afonso, L.H.C. Mattoso, W.J. Orts, Nano and Submicrometric Fibers of Poly(D,L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning: Process and Solution Variables, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, pp. 3396–3405, 2011.
- [30] L. H. C. Mattoso, E.S. Medeiros, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, W.J. Orts, Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, pp. 2322–2330, 2009.
- [31] N. P. Tan, G. Dadol, K. J. Lim, L. Cabatingan, Solution blow spinning (SBS) – Polyacrylonitrile (PAN)–assisted Cellulose Acetate Nanofiber Membrane, *Nanotechnology*, pp. 1–10, 2020.
- [32] J. L. Daristotle, A. M. Behrens, A. D. Sandler, P. Kofinas, A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 51, pp. 34951–34963, 2016.
- [33] E. S. Oliveira, Juliano E.; Moraes, Eduardo A.; Costa, Rodrigo G. F.; Afonso, André S.; Mattoso, Luiz H. C.; Orts, William J., Medeiros, Nano and Submicrometric Fibers of Poly(D,L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning: Process and Solution Variables, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, pp. 3396–3405, 2011.
- [34] A. M. Behrens *et al.*, In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning, *ACS Macro Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 249–254, 2014.
- [35] R. T. Paschoalin *et al.*, Solution blow spinning fibres: New immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility, *Acta Biomater.*, vol. 51, pp. 161–174, 2017
- [36] Y. Gao *et al.*, A portable solution blow spinning device for minimally invasive surgery hemostasis, *Chem. Eng. J.*, vol. 387, p. 124052, 2020.
- [37] D. D. da Silva Parize *et al.*, Solution blow spinning: Parameters optimization

- and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions, *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 4627–4638, 2016.
- [38] D. Mailley, A. Hébraud, G. Schlatter, A Review on the Impact of Humidity during Electrospinning: From the Nanofiber Structure Engineering to the Applications, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 306, no. 7, pp. 1–25, 2021.
- [39] S. De Vrieze, T. Van Camp, A. Nelvig, B. Hagström, P. Westbroek, K. De Clerck, The effect of temperature and humidity on electrospinning, *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 5, pp. 1357–1362, 2009.
- [40] O. Hardick, B. Stevens, D. G. Bracewell, Nanofibre fabrication in a temperature and humidity controlled environment for improved fibre consistency, *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 3890–3898, 2011.
- [41] B. Zaarour, L. Zhu, C. Huang, X. Jin, Controlling the Secondary Surface Morphology of Electrospun PVDF Nanofibers by Regulating the Solvent and Relative Humidity, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018.
- [42] J. Lin, B. Ding, J. Yang, J. Yu, G. Sun, Subtle regulation of the micro- and nanostructures of electrospun polystyrene fibers and their application in oil absorption, *Nanoscale*, vol. 4, no. 1, pp. 176–182, 2012.
- [43] J. Lv, X. Yin, R. Li, J. Chen, Q. Lin, L. Zhu, Superhydrophobic PCL/PS composite nanofibrous membranes prepared through solution blow spinning with an airbrush for oil adsorption, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 59, pp. E171–E181, 2019.
- [44] A. Kasiri, J. E. Domínguez, J. González-Benito, Morphology optimization of solution blow spun polystyrene to obtain superhydrophobic materials with high ability of oil absorption, *Polym. Test.*, vol. 91, 2020.
- [45] J. E. Domínguez, A. Kasiri, J. González-Benito, Wettability behavior of solution blow spun polysulfone by controlling morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 15, pp. 1–15, 2021.
- [46] Y. Liang *et al.*, Super-hydrophobic self-cleaning bead-like SiO<sub>2</sub>@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 442, pp. 54–64, 2018.
- [47] M. A. Wsoo, S. Shahir, S. P. Mohd Bohari, N. H. M. Nayan, S. I. A. Razak, A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective, *Carbohydr. Res.*, vol. 491, no. March, p. 107978, 2020.
- [48] S. Tungprapa *et al.*, Electrospun cellulose acetate fibers: Effect of solvent system on morphology and fiber diameter, *Cellulose*, vol. 14, no. 6, pp.

- 563–575, 2007.
- [49] T. Heinze, *Cellulose : Structure and Properties*, 2015.
- [50] H. N. Cheng, M. K. Dowd, G. W. Selling, A. Biswas, Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts, *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 2, pp. 449–452, 2010.
- [51] D. Araújo, M. C. R. Castro, A. Figueiredo, M. Vilarinho, A. Machado, Green synthesis of cellulose acetate from corncob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts, *J. Clean. Prod.*, vol. 260, 2020.
- [52] S. Suzuki, R. Yada, Y. Hamano, N. Wada, K. Takahashi, Green Synthesis and Fractionation of Cellulose Acetate by Controlling the Reactivity of Polysaccharides in Sugarcane Bagasse, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 24, pp. 9002–9008, 2020.
- [53] R. Konwarh, N. Karak, M. Misra, Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications, *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, no. 4, pp. 421–437, 2013.
- [54] M. A. Wsoo, S. Shahir, S. P. Mohd Bohari, N. H. M. Nayan, S. I. A. Razak, *A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective*, vol. 491. Elsevier Ltd, 2020.
- [55] D. Mudgil, *The Interaction Between Insoluble and Soluble Fiber*. Elsevier Inc., 2017.
- [56] B. Medronho, A. Romano, M. G. Miguel, L. Stigsson, B. Lindman, Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions, *Cellulose*, vol. 19, no. 3, pp. 581–587, 2012.
- [57] X. Zhou *et al.*, Effect of the degree of substitution on the hydrophobicity of acetylated cellulose for production of liquid marbles, *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 811–821, 2016.
- [58] S. Nunes *et al.*, A diagnostic tool for assessing the conservation condition of cellulose nitrate and acetate in heritage collections: quantifying the degree of substitution by infrared spectroscopy, *Herit. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–14, 2020.
- [59] J. Wu, Q. Qiu, Y. Wang, H. Zhang, X. Qin, Asymmetric water affinity on antibacterial electrospun sub-micro cellulose acetate Janus membrane, *Mater. Lett.*, vol. 256, p. 126607, 2019.
- [60] A. A. Babar *et al.*, Breathable and Colorful Cellulose Acetate-Based

- Nanofibrous Membranes for Directional Moisture Transport, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22866–22875, 2018.
- [61] M. Oprea, S. I. Voicu, Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical applications, *Carbohydr. Polym.*, vol. 247, p. 116683, 2020.
- [62] S. I. Al-Saeedi, N. S. Al-Kadhi, G. M. Al-Senani, O. A. Almaghrabi, A. Nafady, Antibacterial potency, cell viability and morphological implications of copper oxide nanoparticles encapsulated into cellulose acetate nanofibrous scaffolds, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 182, pp. 464–471, 2021.
- [63] H. Farahani, A. Barati, M. Arjomandzadegan, E. Vatankhah, Nanofibrous cellulose acetate/gelatin wound dressing endowed with antibacterial and healing efficacy using nanoemulsion of *Zataria multiflora*, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 162, pp. 762–773, 2020.
- [64] R. S. Aquino, E. S. Lee, P. W. Park, Diverse functions of glycosaminoglycans in infectious diseases, *Prog. Mol. Biol. Transl. Sci.*, vol. 93, no. C, pp. 373–394, 2010.
- [65] S. Khansari, S. Sinha-Ray, A. L. Yarin, B. Pourdeyhimi, Biopolymer-based nanofiber mats and their mechanical characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 43, pp. 15104–15113, 2013.
- [66] P. I. C. Claro *et al.*, Ionic Conductive Cellulose Mats by Solution Blow Spinning as Substrate and a Dielectric Interstrate Layer for Flexible Electronics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 22, pp. 26237–26246, 2021.
- [67] G. Ramanathan, L. S. Seleenmary Sobhanadhas, G. F. Sekar Jeyakumar, V. Devi, U. T. Sivagnanam, P. Fardim, Fabrication of Biohybrid Cellulose Acetate-Collagen Bilayer Matrices as Nanofibrous Spongy Dressing Material for Wound-Healing Application, *Biomacromolecules*, vol. 21, no. 6, pp. 2512–2524, 2020.
- [68] M. Spasova, N. Manolova, I. Rashkov, M. Naydenov, Electrospun 5-chloro-8-hydroxyquinoline-loaded cellulose acetate/polyethylene glycol antifungal membranes against *esca*, *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 10, 2019.
- [69] I. Dimitrov, C. B. Tsvetanov, *Oligomeric Poly(ethylene oxide)s: Functionalized Poly(ethylene glycol)s. PEGylation*, vol. 4. Elsevier B.V., 2012.
- [70] I. Dimitrov, C. B. Tsvetanov, *High-Molecular-Weight Poly(ethylene oxide)*, vol. 4. Elsevier B.V., 2012.

- [71] S. Majumder, M. A. Matin, A. Sharif, M. T. Arafat, Electrospinning of antibacterial cellulose acetate/polyethylene glycol fiber with in situ reduced silver particles, *J. Polym. Res.*, vol. 27, no. 12, 2020.
- [72] S. Liu *et al.*, Injectable and Degradable PEG Hydrogel with Antibacterial Performance for Promoting Wound Healing, *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 2769–2780, 2021.
- [73] J. Ye *et al.*, Injectable, Hierarchically Degraded Bioactive Scaffold for Bone Regeneration, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 9, pp. 11458–11473, 2023.
- [74] R. Barman, R. Bej, P. Dey, S. Ghosh, Cisplatin-Conjugated Polyurethane Capsule for Dual Drug Delivery to a Cancer Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022.
- [75] R. Münter *et al.*, Investigating Generation of Antibodies against the Lipid Nanoparticle Vector Following COVID-19 Vaccination with an mRNA Vaccine, *Mol. Pharm.*, 2023.
- [76] P. Fei, L. Liao, B. Cheng, J. Song, Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its application, *Anal. Methods*, vol. 9, no. 43, pp. 6194–6201, 2017.
- [77] A. S. F. T. A. MATERIALS, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, *West Conshohocken*, vol. ASTM Inter, no. October, p. 14, 2016.
- [78] S. International, International Standard ISO 22196, *Ergonomics*, vol. 2000, 2002.
- [79] A. A. Miles, S. S. Misra, J. O. Irwin, The estimation of the bactericidal power of the blood, *J. Hyg. (Lond)*., vol. 38, no. 6, pp. 732–749, 1938.
- [80] S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 3<sup>a</sup>. São Carlos, Brasil: Artliber Editora, 2013.
- [81] D. D. Da Silva Parize, J. E. De Oliveira, M. M. Foschini, J. M. Marconcini, L. H. C. Mattoso, Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 18, pp. 1–10, 2016.
- [82] M. M. Abdelghafour *et al.*, The effect of molecular weight on the solubility properties of biocompatible poly(Ethylene succinate) polyester, *Polymers (Basel)*., vol. 13, no. 16, 2021.
- [83] W. F. Su, *Polymer Size and Polymer Solutions*, pp. 9–26, 2013.

- [84] T. Heinze, O. A. El Seoud, A. Koschella, *Springer Series on Polymer and Composite Materials Cellulose Derivatives Synthesis, Structure, and Properties*. 2018.
- [85] R. R. M. de Freitas, A. M. Senna, V. R. Botaro, Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate, *Ind. Crops Prod.*, vol. 109, no. June, pp. 452–458, 2017.
- [86] G. Fan, M. Wang, C. Liao, T. Fang, J. Li, R. Zhou, Isolation of cellulose from rice straw and its conversion into cellulose acetate catalyzed by phosphotungstic acid, *Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 1, pp. 71–76, 2013.
- [87] H. Kono, H. Hashimoto, Y. Shimizu, NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity, *Carbohydr. Polym.*, vol. 118, pp. 91–100, 2015.
- [88] S. Fischer, K. Thümmeler, B. Volkert, K. Hettrich, I. Schmidt, K. Fischer, Properties and applications of cellulose acetate, *Macromol. Symp.*, vol. 262, no. 1, pp. 89–96, 2008.
- [89] Y. Cao *et al.*, Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl), *Carbohydr. Polym.*, vol. 69, no. 4, pp. 665–672, 2007.
- [90] H. O. Ghareeb, W. Radke, Characterization of cellulose acetates according to DS and molar mass using two-dimensional chromatography, *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, no. 2, pp. 1430–1437, 2013.
- [91] N. P. B. Tan, S. S. Paclijan, H. N. M. Ali, C. M. J. S. Hallazgo, C. J. F. Lopez, Y. C. Eborá, Solution Blow Spinning (SBS) Nanofibers for Composite Air Filter Masks, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 2475–2483, 2019.
- [92] R. E. S. Bretas, M. A. D'Ávila, *Reologia de Polímeros Fundidos*, 2<sup>a</sup>. São Carlos, Brasil: EdUFSCar, 2005.
- [93] T. Azad, J. D. Schuler, M. L. Auad, T. Elder, A. J. Adamczyk, Model Lignin Oligomer Pyrolysis: Coupled Conformational and Thermodynamic Analysis of  $\beta$ -O-4' Bond Cleavage, *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 8, pp. 9709–9724, 2020.
- [94] T. Osswald, N. Rudolph, *Polymer Rheology Outline*. 2015.
- [95] C. D. Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials - Volume 1*, 1<sup>a</sup>. Oxford University Press, 2007.

- [96] G. Schramm, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, p. 291, 1994.
- [97] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, G. E. Wnek, Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit, *Polymer*, vol. 46, no. 10, pp. 3372–3384, 2005.
- [98] P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, G. L. Wilkes, Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent, *Polymer*, vol. 46, no. 13, pp. 4799–4810, 2005.
- [99] D. Han, A. J. Steckl, Coaxial Electrospinning Formation of Complex Polymer Fibers and their Applications, *Chem plus chem*, vol. 84, no. 10, pp. 1453–1497, 2019.
- [100] L. Ren, V. Pandit, J. Elkin, T. Denman, J. A. Cooper, S. P. Kotha, Large-scale and highly efficient synthesis of micro- and nano-fibers with controlled fiber morphology by centrifugal jet spinning for tissue regeneration, *Nanoscale*, vol. 5, no. 6, pp. 2337–2345, 2013.
- [101] S. Jian *et al.*, Nanofibers with diameter below one nanometer from electrospinning, *RSC Adv.*, vol. 8, no. 9, pp. 4794–4802, 2018.
- [102] A. Y. Malkin *et al.*, Spinnability of Dilute Polymer Solutions, *Macromolecules*, vol. 50, no. 20, pp. 8231–8244, 2017.
- [103] R. H. Colby, L. J. Fetters, W. G. Funk, W. W. Graessley, Effects of Concentration and Thermodynamic Interaction on the Viscoelastic Properties of Polymer Solutions, *Macromolecules*, vol. 24, no. 13, pp. 3873–3882, 1991.
- [104] S. P. Rempel, Obtenção de micro/nanofibras poliméricas por fiação por sopro: parâmetros e aplicação no controle de pragas agrícolas Eng., p. 76, 2018.
- [105] E. De Physique, *Elaboration , morphological and mechanical properties Anisotropic PCL electrospun scaffolds for soft tissue engineering: Elaboration, morphological and mechanical properties*, Hugues Mondesert, 2020.
- [106] S. Cheng, Y. Lu, G. Liu, S. Q. Wang, Finite cohesion due to chain entanglement in polymer melts, *Soft Matter*, vol. 12, no. 14, pp. 3340–3351, 2016.
- [107] E. G. Blanco-Díaz, E. O. Castrejón-González, V. Rico-Ramírez, D. Aztatzi-

- Pluma, C. O. Díaz-Ovalle, Polydispersity influence in rheological behavior of linear chains by molecular dynamics, *J. Mol. Liq.*, vol. 268, pp. 832–839, 2018.
- [108] P. I. C. Claro, Development of Ionic Conductive Cellulose Mat By Solution Blow Spinning and Laser-Induced Graphene From Pineapple Nanocellulose for Use in Flexible, p. 141, 2021.
- [109] Y. Liu *et al.*, Free-Standing Ultrafine Nanofiber Papers with High PM 0.3 Mechanical Filtration Efficiency by Scalable Blow and Electro-Blow Spinning, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 29, pp. 34773–34781, 2021.
- [110] X. Ni, K. Wang, K. Wu, H. Corke, K. Nishinari, F. Jiang, Stability, microstructure and rheological behavior of konjac glucomannan-zein mixed systems, *Carbohydr. Polym.*, vol. 188, pp. 260–267, 2018.
- [111] M. Zhang *et al.*, Rheological behaviours of guar gum derivatives with hydrophobic unsaturated long-chains, *RSC Adv.*, vol. 10, no. 53, pp. 32050–32057, 2020.
- [112] X. Dreux, J. C. Majesté, C. Carrot, A. Argoud, and C. Vergelati, Viscoelastic behaviour of cellulose acetate/triacetin blends by rheology in the melt state, *Carbohydr. Polym.*, vol. 222, 2019.
- [113] A. P. Tabatabai, D. L. Kaplan, D. L. Blair, Rheology of reconstituted silk fibroin protein gels: The epitome of extreme mechanics, *Soft Matter*, vol. 11, no. 4, pp. 756–761, 2015.
- [114] C. Friedrich, *Understanding Viscoelasticity*, vol. 13, no. 5. 2019.
- [115] T. A. Osswald, G. Menges, *Material Science of Polymers for Engineers*. 2012.
- [116] S. V. Canevarolo, *Polymer Science: A Textbook for Engineers and Technologists*, 2020.
- [117] M. C. Röpert, M. G. Schußmann, M. K. Esfahani, M. Wilhelm, V. Hirschberg, Effect of Side Chain Length in Polystyrene POM-POMs on Melt Rheology and Solid Mechanical Fatigue, *Macromolecules*, vol. 55, no. 13, pp. 5485–5496, 2022.
- [118] R. Casasola, N. L. Thomas, A. Trybala, S. Georgiadou, Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter, *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 18, pp. 4728–4737, 2014.
- [119] R. Rošic, J. Pelipenko, P. Kocbek, S. Baumgartner, M. Bešter-Rogač, J.

- Kristl, The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning, *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 8, pp. 1374–1384, 2012.
- [120] E. Ewaldz, J. Randrup, B. Brettmann, Solvent Effects on the Elasticity of Electrospinnable Polymer Solutions, *ACS Polym. Au*, vol. 2, no. 2, pp. 108–117, 2022.
- [121] R. Vasireddi *et al.*, Solution blow spinning of polymer/nanocomposite micro-/nanofibers with tunable diameters and morphologies using a gas dynamic virtual nozzle, *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [122] D. M. Dos Santos, D. S. Correa, E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, Advances in Functional Polymer Nanofibers: From Spinning Fabrication Techniques to Recent Biomedical Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 41, pp. 45673–45701, 2020.
- [123] F. T. G. Dias, S. P. Rempel, L. D. Agnol, O. Bianchi, The main blow spun polymer systems: processing conditions and applications, *J. Polym. Res.*, vol. 27, no. 8, pp. 16–18, 2020.
- [124] K. G. de C. Monsores, A. Oliveira da Silva, S. de S. A. Oliveira, R. P. Weber, M. L. Dias, Production of nanofibers from solution blow spinning (SBS), *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 16, pp. 1824–1831, 2022.
- [125] A. Abdal-Hay, A. S. Hamdy, K. A. Khalil, J. H. Lim, A novel simple one-step air jet spinning approach for deposition of poly(vinyl acetate)/hydroxyapatite composite nanofibers on Ti implants, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 49, pp. 681–690, 2015.
- [126] J. Li, G. Song, J. Yu, Y. Wang, J. Zhu, Z. Hu, Preparation of solution blown polyamic acid nanofibers and their imidization into polyimide nanofiber mats, *Nanomaterials*, vol. 7, no. 11, 2017.
- [127] J. Herzberger *et al.*, Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: Synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation, *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 4, pp. 2170–2243, 2016.
- [128] J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, W. J. Orts, E. S. Medeiros, Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, 2013.
- [129] J. E. Oliveira, E. A. Moraes, J. M. Marconcini, L. H. C. Mattoso, G. M. Glenn, E. S. Medeiros, Properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, no. 6, pp. 3672–3681, 2013.

- [130] N. Yadav, K. H. Adolfsson, M. Hakkarainen, Carbon dot-triggered photocatalytic degradation of cellulose acetate, *Biomacromolecules*, vol. 22, no. 5, pp. 2211–2223, 2021.
- [131] R. M. Nezarati, M. B. Eifert, E. Cosgriff-Hernandez, Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology, *Tissue Eng. - Part C Methods*, vol. 19, no. 10, pp. 810–819, 2013.
- [132] M. Cheng, Z. Qin, S. Hu, H. Yu, M. Zhu, Use of electrospinning to directly fabricate three-dimensional nanofiber stacks of cellulose acetate under high relative humidity condition, *Cellulose*, vol. 24, no. 1, pp. 219–229, 2017.
- [133] D. Tang, X. Zhuang, C. Zhang, B. Cheng, X. Li, Generation of nanofibers via electrostatic-Induction-assisted solution blow spinning, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 31, pp. 1–8, 2015.
- [134] A. P. Golin, Humidity Effect on the Structure of Electrospun Core-Shell PCL-PEG Fibers for Tissue Regeneration Applications, pp. 1–91, 2014.
- [135] S. T. M. *et al.*, A review of recent progress in polymeric electrospun nanofiber membranes in addressing safe water global issues, *RSC Adv.*, vol. 11, no. 16, pp. 9638–9663, 2021.
- [136] H. Lim, S. W. Hoag, Plasticizer effects on physical-mechanical properties of solvent cast Soluplus® films, *AAPS PharmSciTech*, vol. 14, no. 3, pp. 903–910, 2013.
- [137] A. Bodaghi, An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers, *Polym. Adv. Technol.*, vol. 31, no. 3, pp. 355–367, 2020.
- [138] B. De Schoenmaker *et al.*, Effect of the relative humidity on the fibre morphology of polyamide 4.6 and polyamide 6.9 nanofibres, *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 4, pp. 1746–1754, 2013.
- [139] B. K. Park, I. C. Um, Effect of relative humidity on the electrospinning performance of regenerated silk solution, *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 15, 2021.
- [140] Y. Salkovskiy, A. Fadeev, High-efficiency retention of ultrafine aerosols by electrospun nanofibers, *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–9, 2022.
- [141] F. Topuz, B. Satilmis, T. Uyar, Electrospinning of uniform nanofibers of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1): The influence of solution conductivity and relative humidity, *Polymer*, vol. 178, p. 121610.
- [142] M. A. Jayjock, Back Pressure Modeling of Indoor Air Concentrations From

- Volatilizing Sources, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 55, no. 3, pp. 230–235, 1994.
- [143] Y. Cai, M. Gevelber, The effect of relative humidity and evaporation rate on electrospinning: Fiber diameter and measurement for control implications, *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 22, pp. 7812–7826, 2013.
- [144] C. F. Perry, P. Zhang, F. B. Nunes, I. Jordan, A. Von Conta, H. J. Wörner, Ionization Energy of Liquid Water Revisited, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 5, pp. 1789–1794, 2020.
- [145] A. Bergantini, S. Pilling, H. Rothard, P. Boduch, D. P. P. Andrade, Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 437, no. 3, pp. 2720–2727, 2014.
- [146] R. Ríos-Reina, R. M. Callejón, C. Oliver-Pozo, J. M. Amigo, D. L. García-González, ATR-FTIR as a potential tool for controlling high quality vinegar categories, *Food Control*, vol. 78, pp. 230–237, 2017.
- [147] A. Nejad, K. A. E. Meyer, F. Kollipost, Z. Xue, M. A. Suhm, Slow monomer vibrations in formic acid dimer: Stepping up the ladder with FTIR and Raman jet spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, vol. 155, no. 22, 2021.
- [148] C. G. Reyes, J. P. F. Lagerwall, Disruption of Electrospinning due to Water Condensation into the Taylor Cone, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 23, pp. 26566–26576, 2020.
- [149] A. Almasian, G. Chizari Fard, M. Mirjalili, M. Parvinzadeh Gashti, Fluorinated-PAN nanofibers: Preparation, optimization, characterization and fog harvesting property, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 62, pp. 146–155, 2018.
- [150] E. S. Petek, R. Katsumata, Thickness Dependence of Contact Angles in Multilayered Ultrathin Polymer Films, *Macromolecules*, vol. 55, no. 17, pp. 7556–7563, 2022.
- [151] T. Darmanin, C. Mortier, F. Guittard, One-Pot Process to Control the Elaboration of Non-Wetting Nanofibers, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 3, pp. 1–6, 2014.
- [152] M. Essalhi, M. Khayet, Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nanofibers at different electrospinning times: 1. Desalination by direct contact membrane distillation, *J. Memb. Sci.*, vol. 433, pp. 167–179, 2013.
- [153] M. Kakunuri, M. Khandelwal, C. S. Sharma, S. J. Eichhorn, Fabrication of

- bio-inspired hydrophobic self-assembled electrospun nanofiber based hierarchical structures, *Mater. Lett.*, vol. 196, pp. 339–342, 2017.
- [154] T. Darmanin, F. Guittard, Superhydrophobic fiber mats by electrodeposition of fluorinated poly(3,4-ethyleneoxythiathiophene), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 39, pp. 15627–15634, 2011.
- [155] F. Topuz, B. Satilmis, T. Uyar, Electrospinning of uniform nanofibers of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1): The influence of solution conductivity and relative humidity, *Polymer (Guildf.)*, vol. 178, p. 121610, 2019.
- [156] P. Aghasiloo, M. Yousefzadeh, M. Latifi, R. Jose, Highly porous TiO<sub>2</sub> nanofibers by humid-electrospinning with enhanced photocatalytic properties, *J. Alloys Compd.*, vol. 790, pp. 257–265, 2019.
- [157] A. Celebioglu, T. Uyar, Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture, *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 14, pp. 2291–2294, 2011.
- [158] S. Koombhongse, W. Liu, D. H. Reneker, Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 2363–2377, 2001.
- [159] A. Celebioglu, T. Uyar, Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture, *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 14, pp. 2291–2294, 2011.
- [160] T. Eren Boncu, N. Ozdemir, A. Uskudar Guclu, Electrospinning of linezolid loaded PLGA nanofibers: effect of solvents on its spinnability, drug delivery, mechanical properties, and antibacterial activities, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 46, no. 1, pp. 109–121, 2020.
- [161] L. Du, H. Xu, Y. Zhang, F. Zou, Electrospinning of polycaprolatone nanofibers with DMF additive: The effect of solution proprieties on jet perturbation and fiber morphologies, *Fibers Polym.*, vol. 17, no. 5, pp. 751–759, 2016.
- [162] T. C. O’connor, A. Hopkins, M. O. Robbins, Stress Relaxation in Highly Oriented Melts of Entangled Polymers, *Macromolecules*, vol. 52, no. 22, pp. 8540–8550, 2019.
- [163] Z. Liu, S. Ramakrishna, I. Ahmed, C. Rudd, X. Liu, Rheological, Surface Tension and Conductivity Insights on the Electrospinnability of Poly(lactic-co-glycolic acid)-hyaluronic Acid Solutions and Their Correlations with the Nanofiber Morphological Characteristics, *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 4411, 2022.
- [164] D. Zhang, N. Jiang, X. Chen, B. He, Rheology of crosslinked entangled

- polymers: Shear stiffening in oscillatory shear, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 9, pp. 1–10, 2020.
- [165] H. Ramli, N. F. A. Zainal, M. Hess, C. H. Chan, Basic principle and good practices of rheology for polymers for teachers and beginners, *Chem. Teach. Int.*, vol. 4, no. 4, pp. 307–326, 2022.
- [166] J. Borisch, S. Pilkenton, M. L. Miller, D. Raftery, J. S. Francisco, TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of dichloromethane: An FTIR and solid-state NMR study, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 18, pp. 5640–5646, 2004.
- [167] V. Vivcharenko, M. Wojcik, K. Palka, A. Przekora, Highly porous and superabsorbent biomaterial made of marine-derived polysaccharides and ascorbic acid as an optimal dressing for exuding wound management, *Materials.*, vol. 14, no. 5, pp. 1–21, 2021.
- [168] B. Yu *et al.*, Asymmetric Wettable Composite Wound Dressing Prepared by Electrospinning with Bioinspired Micropatterning Enhances Diabetic Wound Healing, *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 5383–5394, 2020.
- [169] M. Milojević *et al.*, Hybrid 3D printing of advanced hydrogel-based wound dressings with tailorable properties, *Pharmaceutics*, vol. 13, no. 4, pp. 1–24, 2021.
- [170] S. M. Ghasemi, A. Kholghi, Porous films prepared from poly (styrene-co-acrylonitrile)/dichloromethane system via evaporation induced phase separation: Structure - thermodynamic aspects, *Prog. Org. Coatings*, vol. 168, 2022.
- [171] S. M. Ghasemi, M. Besharati, Ethyl cyanoacrylate ordered porous films prepared via in-situ polymerization and static breath figures process, *Polym. Adv. Technol.*, vol. 31, no. 12, pp. 3104–3113, 2020.
- [172] W. R. Rolim *et al.*, Antimicrobial Activity and Cytotoxicity to Tumor Cells of Nitric Oxide Donor and Silver Nanoparticles Containing PVA/PEG Films for Topical Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019.
- [173] T. Thanh, H. Thi, E. H. Pilkington, D. H. Nguyen, J. S. Lee, The Importance of Poly ( ethylene glycol ) Alternatives for Overcoming PEG Immunogenicity in Drug, *Polymers*, vol. 12, no. 2, p. 298, 2020.
- [174] I. Francolini, L. Hall-Stoodley, P. Stoodley, *Biofilms, Biomaterials, and Device-Related Infections*, Fourth Edi. Elsevier, 2020.
- [175] Y. Zhang, F. Jiang, J. Bai, Z. Wang, Z. Wang, Effect of miscibility on spherulitic growth rate for double-layer polymer films, *Soft Matter*, vol. 9, no. 24, pp. 5771–5778, 2013.

- [176] Y. Yamaguchi, Z. Li, X. Zhu, C. Liu, D. Zhang, X. Dou, Polyethylene oxide (PEO) and polyethylene glycol (PEG) polymer sieving matrix for RNA capillary electrophoresis, *PLoS One*, vol. 10, no. 5, 2015.
- [177] J. Shi, L. Yu, J. Ding, PEG-based thermosensitive and biodegradable hydrogels, *Acta Biomater.*, vol. 128, no. xxxx, pp. 42–59, 2021.
- [178] D. T. Gentekos, R. J. Sifri, B. P. Fors, Controlling polymer properties through the shape of the molecular-weight distribution, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 761–774, 2019.
- [179] B. Rezaei, M. Askari, A. M. Shoushtari, R. A. M. Malek, The effect of diameter on the thermal properties of the modeled shape-stabilized phase change nanofibers (PCNs), *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 118, no. 3, pp. 1619–1629, 2014.
- [180] C. Chen, L. Wang, Y. Huang, Electrospinning of thermo-regulating ultrafine fibers based on polyethylene glycol/cellulose acetate composite, *Polymer*, vol. 48, no. 18, pp. 5202–5207, 2007.
- [181] E. Martuscelli, Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal behavior of binary polymer/polymer blends, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 8, pp. 563–586, 1984.
- [182] H. F. Mahjoub, M. Zammali, C. Abbes, T. Othman, Microrheological study of PVA/borax physical gels: Effect of chain length and elastic reinforcement by sodium hydroxide addition, *J. Mol. Liq.*, vol. 291, p. 111272, 2019.
- [183] Z. Zhang, E. Li, X. Fan, C. Yang, H. Ma, R. G. Gilbert, The effects of the chain-length distributions of starch molecules on rheological and thermal properties of wheat flour paste, *Food Hydrocoll.*, vol. 101, p. 105563, 2020.
- [184] J. Li, W. R. K. Illeperuma, Z. Suo, J. J. Vlassak, Hybrid hydrogels with extremely high stiffness and toughness, *ACS Macro Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 520–523, 2014.
- [185] R. P. White, J. E. G. Lipson, Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition, *Macromolecules*, vol. 49, no. 11, pp. 3987–4007, 2016.
- [186] M. Abbasi, L. Faust, M. Wilhelm, Comb and Bottlebrush Polymers with Superior Rheological and Mechanical Properties, *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 26, 2019.
- [187] A. F. Zakaria, S. Kamaruzaman, N. A. Rahman, Electrospun polyacrylonitrile/lignin/poly(Ethylene glycol)-based porous activated carbon

- nanofiber for removal of nickel(II) ion from aqueous solution, *Polymers*, vol. 13, no. 20, pp. 1–17, 2021.
- [188] T. T. Dang, T. T. T. Nguyen, O. H. Chung, J. S. Park, Fabrication of form-stable poly(ethylene glycol)-loaded poly(vinylidene fluoride) nanofibers via single and coaxial electrospinning, *Macromol. Res.*, vol. 23, no. 9, pp. 819–829, 2015.
- [189] L. Moradkhannejhad, M. Abdouss, N. Nikfarjam, M. H. Shahriari, V. Heidary, The effect of molecular weight and content of PEG on in vitro drug release of electrospun curcumin loaded PLA/PEG nanofibers, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 56, no. August 2019, p. 101554, 2020.
- [190] H. L. Tan, D. Kai, P. Pasbakhsh, S. Y. Teow, Y. Y. Lim, J. Pushpamalar, Electrospun cellulose acetate butyrate/polyethylene glycol (CAB/PEG) composite nanofibers: A potential scaffold for tissue engineering, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 188, p. 110713, 2020.
- [191] S. A. Stone, P. Gosavi, T. J. Athauda, R. R. Ozer, In situ citric acid crosslinking of alginate/polyvinyl alcohol electrospun nanofibers, *Mater. Lett.*, vol. 112, pp. 32–35, 2013.
- [192] S. M. Li, N. Jia, M. G. Ma, Z. Zhang, Q. H. Liu, R. C. Sun, Cellulose-silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property, *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 2, pp. 441–447, 2011.
- [193] E. Hendrick, M. Frey, Increasing surface hydrophilicity in poly(lactic acid) electrospun fibers by addition of Pla-B-Peg co-polymers, *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 9, no. 2, pp. 153–164, 2014.
- [194] R. Li, Y. Wu, Z. Bai, J. Guo, X. Chen, Effect of molecular weight of polyethylene glycol on crystallization behaviors, thermal properties and tensile performance of polylactic acid stereocomplexes, *RSC Adv.*, vol. 10, no. 69, pp. 42120–42127, 2020.
- [195] K. Shameli *et al.*, Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 6639–6650, 2012.
- [196] A. Zaitoon, L. T. Lim, Effect of poly(ethylene oxide) on the electrospinning behavior and characteristics of ethyl cellulose composite fibers, *Materialia*, vol. 10, p. 100649, 2020.
- [197] S. Sundararajan, A. B. Samui, P. S. Kulkarni, Shape-stabilized poly(ethylene glycol) (PEG)-cellulose acetate blend preparation with superior PEG loading via microwave-assisted blending, *Sol. Energy*, vol.

- 144, pp. 32–39, 2017.
- [198] L. Zhang, Y. Lo Hsieh, Ultra-fine cellulose acetate/poly(ethylene oxide) bicomponent fibers, *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 2, pp. 196–207, 2008.
- [199] C. Long *et al.*, Asymmetric composite wound nanodressing with superhydrophilic/superhydrophobic alternate pattern for reducing blood loss and adhesion, *Compos. Part B Eng.*, vol. 223, p. 109134, 2021.
- [200] W. Li *et al.*, Superhydrophobic hierarchical fiber/bead composite membranes for efficient treatment of burns, *Acta Biomater.*, vol. 92, pp. 60–70, 2019.
- [201] M. J. York, *Clinical Pathology*. Elsevier Inc., 2013.
- [202] S. A. Smith, R. J. Travers, J. H. Morrissey, Initiation of clotting cascade, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, vol. 50, no. 4, pp. 326–336, 2016.
- [203] D. Liang, Z. Lu, H. Yang, J. Gao, R. Chen, Novel Asymmetric Wetttable AgNPs/Chitosan Wound Dressing: In Vitro and in Vivo Evaluation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 6, pp. 3958–3968, 2016.
- [204] W. H. Yeo *et al.*, Multifunctional epidermal electronics printed directly onto the skin, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 20, pp. 2773–2778, 2013.
- [205] A. Kozbial, C. Trouba, H. Liu, L. Li, Characterization of the intrinsic water wettability of graphite using contact angle measurements: Effect of defects on static and dynamic contact angles, *Langmuir*, vol. 33, no. 4, pp. 959–967, 2017.
- [206] T. M. O. Popp *et al.*, Surface and wetting properties of embiopteran (webspinner) nanofiber silk, *Langmuir*, vol. 32, no. 18, pp. 4681–4687, 2016.
- [207] Y. Q. Xiao, C. W. Kan, Review on the Development and Application of Directional Water Transport Textile Materials, *Coatings*, vol. 12, no. 3, 2022.
- [208] R. Zhu *et al.*, Biomimetic Fabrication of Janus Fabric with Asymmetric Wettability for Water Purification and Hydrophobic/Hydrophilic Patterned Surfaces for Fog Harvesting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 44, pp. 50113–50125, 2020.
- [209] L. Qi *et al.*, Unidirectional water-transport antibacterial trilayered nanofiber-based wound dressings induced by hydrophilic-hydrophobic gradient and self-pumping effects, *Mater. Des.*, vol. 201, p. 109461, 2021.
- [210] X. Yang, L. Yan, F. Ran, A. Pal, J. Long, L. Shao, Interface-confined

- surface engineering constructing water-unidirectional Janus membrane, *J. Memb. Sci.*, vol. 576, no. January, pp. 9–16, 2019.
- [211] P. I. Morgado, A. Aguiar-Ricardo, I. J. Correia, Asymmetric membranes as ideal wound dressings: An overview on production methods, structure, properties and performance relationship, *J. Memb. Sci.*, vol. 490, pp. 139–151, 2015.
- [212] S. Kiese, E. Küçükpinar, O. Miesbauer, H. C. Langowski, Time-dependent water vapor permeation through multilayer barrier films: Empirical versus theoretical results, *Thin Solid Films*, vol. 672, no. January, pp. 199–205, 2019.
- [213] L. Zhou, P. Qin, L. Wu, B. G. Li, P. Dubois, Potentially Biodegradable ‘short-Long’ Type Diol-Diacid Polyesters with Superior Crystallizability, Tensile Modulus, and Water Vapor Barrier, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 51, pp. 17362–17370, 2021.
- [214] S. M. Gonçalves, D. C. dos Santos, J. F. G. Motta, R. R. dos Santos, D. W. H. Chávez, N. R. de Melo, Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol, *Carbohydr. Polym.*, vol. 209, no. January, pp. 190–197, 2019.
- [215] Z. Ujang, A. H. A. Rashid, S. K. Suboh, A. S. Halim, C. K. Lim, Physical properties and biocompatibility of oligochitosan membrane film as wound dressing, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 155–162, 2014.
- [216] K. F. Wlaschin *et al.*, The impact of first-aid dressing design on healing of porcine partial thickness wounds, *Wound Repair Regen.*, vol. 27, no. 6, pp. 622–633, 2019.
- [217] S. Arif, E. Attiogbe, V. J. Moulin, Granulation tissue myofibroblasts during normal and pathological skin healing: The interaction between their secretome and the microenvironment, *Wound Repair Regen.*, vol. 29, no. 4, pp. 563–572, 2021.
- [218] F. L. Mi, S. S. Shyu, Y. B. Wu, S. T. Lee, J. Y. Shyong, R. N. Huang, Fabrication and characterization of a sponge-like asymmetric chitosan membrane as a wound dressing, *Biomaterials*, vol. 22, no. 2, pp. 165–173, 2001.
- [219] Y. M. Lee, S. S. Kim, M. H. Park, K. W. Song, Y. K. Sung, I. K. Kang,  $\beta$ -Chitin-based wound dressing containing silver sulfurdiazine, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 11, no. 12, pp. 817–823, 2000.
- [220] N. Varshney *et al.*, Freeze-Thaw-Induced Physically Cross-linked

- Superabsorbent Polyvinyl Alcohol/Soy Protein Isolate Hydrogels for Skin Wound Dressing: In Vitro and in Vivo Characterization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 12, pp. 14033–14048, 2022.
- [221] Z. Lan, R. Kar, M. Chwatko, E. Shoga, E. Cosgriff-Hernandez, High porosity PEG-based hydrogel foams with self-tuning moisture balance as chronic wound dressings, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, no. December 2022, pp. 1–13, 2023.
- [222] Q. Jiang, Z. H. Chen, S. Bin Wang, X. D. Chen, Comparative effectiveness of different wound dressings for patients with partial-thickness burns: Study protocol of a systematic review and a Bayesian framework network meta-analysis, *BMJ Open*, vol. 7, no. 3, pp. 9–14, 2017.
- [223] G. Xia *et al.*, Preparation of a novel asymmetric wettable chitosan-based sponge and its role in promoting chronic wound healing, *Carbohydr. Polym.*, vol. 227, no. 7166, p. 115296, 2020.
- [224] S. Zheng *et al.*, Implication of Surface Properties, Bacterial Motility, and Hydrodynamic Conditions on Bacterial Surface Sensing and Their Initial Adhesion, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 9, no. February, pp. 1–22, 2021.
- [225] K. W. Kolewe, K. M. Dobosz, K. A. Rieger, C. C. Chang, T. Emrick, J. D. Schiffman, Antifouling Electrospun Nanofiber Mats Functionalized with Polymer Zwitterions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 41, pp. 27585–27593, 2016.
- [226] K. Song, J. Lee, S. O. Choi, J. Kim, Interaction of surface energy components between solid and liquid on wettability, *Polymers*, vol. 11, no. 3, 2019.
- [227] Y. Chan, X. H. Wu, B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, Y. Y. Then, Superhydrophobic nanocoatings as intervention against biofilm-associated bacterial infections, *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, pp. 1–33, 2021.
- [228] R. Helbig, D. Günther, J. Friedrichs, F. Rößler, A. Lasagni, C. Werner, The impact of structure dimensions on initial bacterial adhesion, *Biomater. Sci.*, vol. 4, no. 7, pp. 1074–1078, 2016.
- [229] C. Y. Chung, J. C. Wang, H. S. Chuang, Simultaneous and quantitative monitoring of co-cultured *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* with antibiotics on a diffusometric platform, *Sci. Rep.*, vol. 7, no. March, pp. 1–12, 2017.
- [230] E. Hofmann, M. Dulle, X. Liao, A. Greiner, S. Förster, Controlling Polymer Microfiber Structure by Micro Solution Blow Spinning, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 221, no. 1, pp. 1–9, 2020.

- [231] X. Zhang, L. Wang, E. Levänen, Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion, *RSC Adv.*, vol. 3, no. 30, pp. 12003–12020, 2013.
- [232] A. Terada, K. Okuyama, M. Nishikawa, S. Tsuneda, M. Hosomi, The effect of surface charge property on *Escherichia coli* initial adhesion and subsequent biofilm formation, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 109, no. 7, pp. 1745–1754, 2012.
- [233] J. Gutman, S. L. Walker, V. Freger, M. Herzberg, Bacterial attachment and viscoelasticity: Physicochemical and motility effects analyzed using quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D), *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 1, pp. 398–404, 2013.
- [234] L. B. Boinovich *et al.*, Effective Antibacterial Nanotextured Surfaces Based on Extreme Wettability and Bacteriophage Seeding, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 1348–1359, 2018.
- [235] J. K. Oh *et al.*, The influence of surface chemistry on the kinetics and thermodynamics of bacterial adhesion, *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–13, 2018.
- [236] K. W. Kolewe, J. Zhu, N. R. Mako, S. S. Nonnenmann, and J. D. Schiffman, Bacterial Adhesion Is Affected by the Thickness and Stiffness of Poly(ethylene glycol) Hydrogels, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 3, pp. 2275–2281, 2018.
- [237] L. J. Bessa, P. Fazii, M. Di Giulio, L. Cellini, Bacterial isolates from infected wounds and their antibiotic susceptibility pattern: Some remarks about wound infection, *Int. Wound J.*, vol. 12, no. 1, pp. 47–52, 2015.
- [238] K. Gjødsbøl, J. J. Christensen, T. Karlsmark, B. Jørgensen, B. M. Klein, K. A. Kroghfelt, Multiple bacterial species reside in chronic wounds: A longitudinal study, *Int. Wound J.*, vol. 3, no. 3, pp. 225–231, 2006.
- [239] M. Di Giulio *et al.*, Graphene Oxide affects *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* dual species biofilm in Lubbock Chronic Wound Biofilm model, *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, 2020.
- [240] M. Fazli *et al.*, Nonrandom distribution of *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* in chronic wounds, *J. Clin. Microbiol.*, vol. 47, no. 12, pp. 4084–4089, 2009.
- [241] C. Pouget, C. Dunyach-Remy, C. Magnan, A. Pantel, A. Sotto, J. P. Lavigne, Polymicrobial Biofilm Organization of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* in a Chronic Wound Environment, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 18, 2022.



## APÊNDICE A

### Nanofibras de acetato de celulose contendo uma concentração de 0,12% m/v de PEO

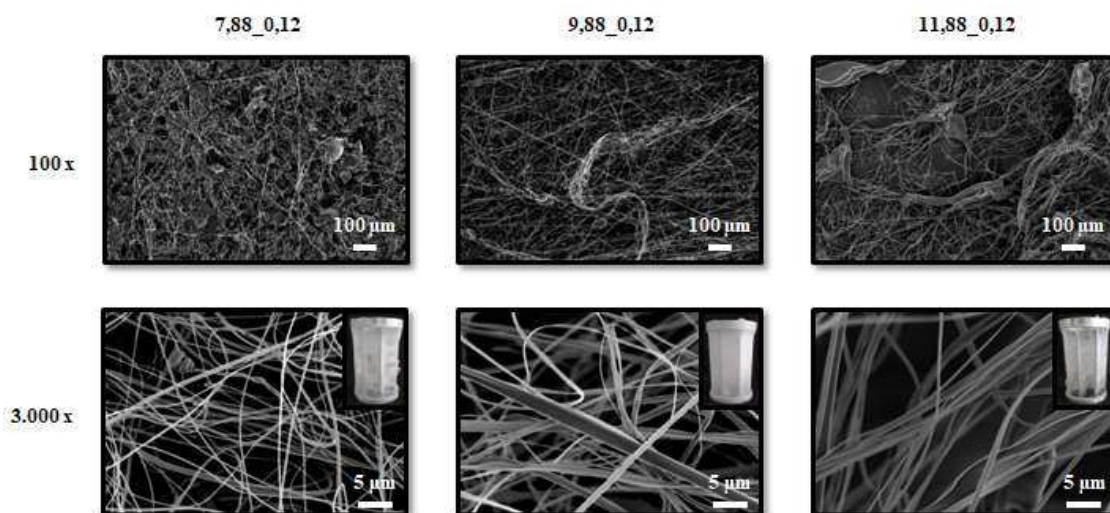


Figura A.1 – Morfologia de nanofibras de acetato de celulose contendo uma concentração de 0,12% m/v de PEO para aumentos de 100 e 3.000 x.

Tabela A.1 – Rendimento do processo de fiação para nanofibras produzidas a partir de soluções com diferentes concentrações, contendo 0,12% m/v de PEO.

Concentração da solução (% m/v)	R <sub>fiação</sub> (%)
8	39
10	44
12	42



## APÊNDICE B

### FTIR de nanofibras baseadas em acetato de celulose/PEO produzidas via *SB-Spinning*

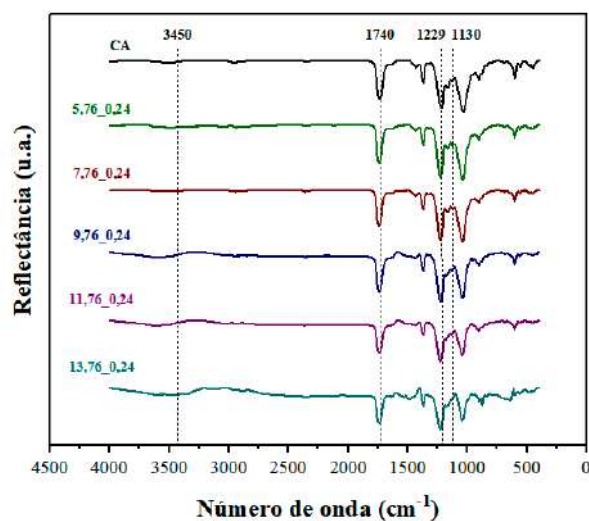


Figura B.1 – Espectros de FTIR obtidos para nanofibras de acetato de celulose/PEO obtidas a partir de soluções com concentrações totais entre 6 e 14% m/v.

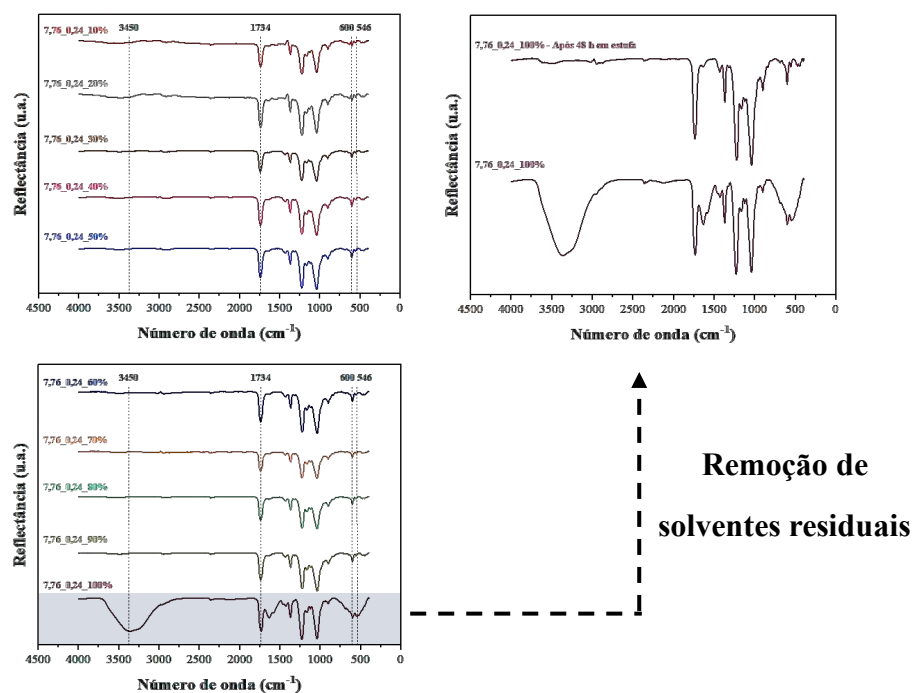


Figura B.2 – Espectros de FTIR obtidos para nanofibras de acetato de celulose/PEO processadas sob diferentes umidades relativas.

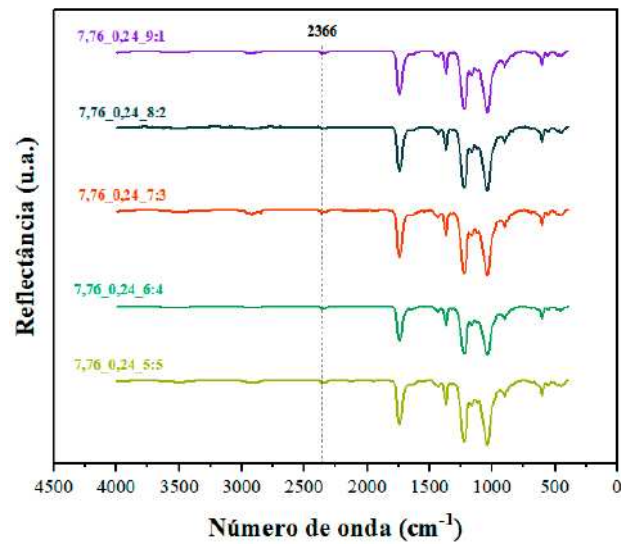


Figura B.3 – Espectros de FTIR obtidos para nanofibras de acetato de celulose/PEO oriundas de soluções contendo diferentes proporções de DCM.

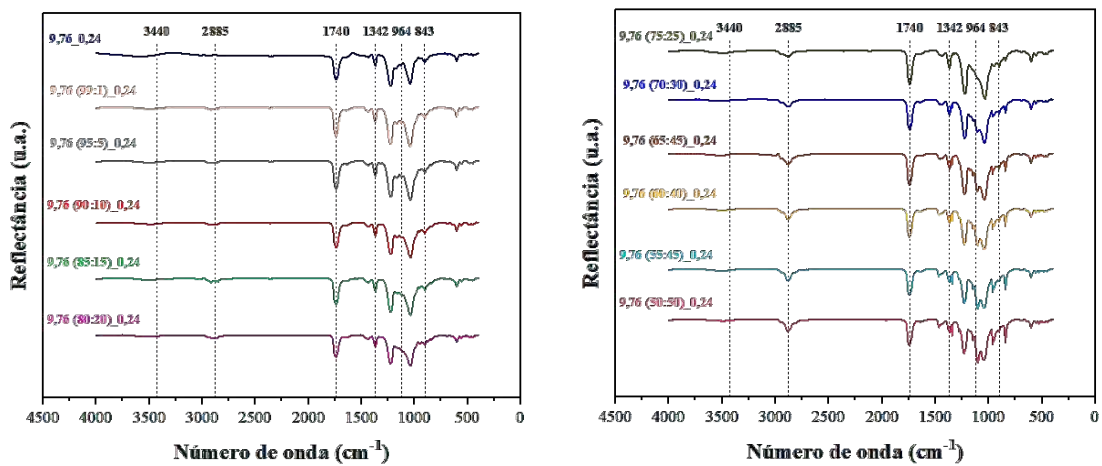


Figura B.4 – Espectros de FTIR obtidos para nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo proporções de 1 até 50% m/m de PEG.

## APÊNDICE C

### Nanofibras de acetato de celulose/PEG/PEO produzidas a partir de soluções com concentração total de 8% m/v

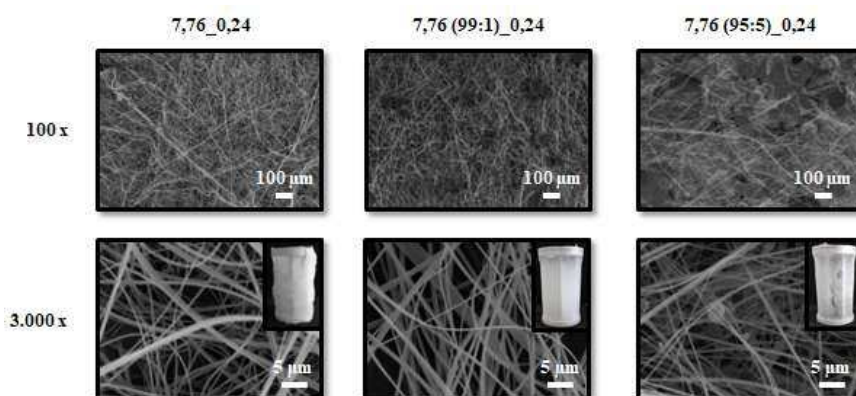


Figura C.1 – Morfologia de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores de 0, 1 e 5% m/m de PEG para uma concentração total da solução de 8% m/v para aumentos de 100 e 3.000 x.

Tabela C.1 – Diâmetros médios e rendimento de fiação de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores entre 0 e 5% m/m de PEG para uma concentração total da solução de 8% m/v.

Teor de PEG (% m/m)	Diâmetro médio (nm)	R <sub>fiação</sub> (%)
0	411 ± 150	94
1	327 ± 127	31
5	327 ± 127	16

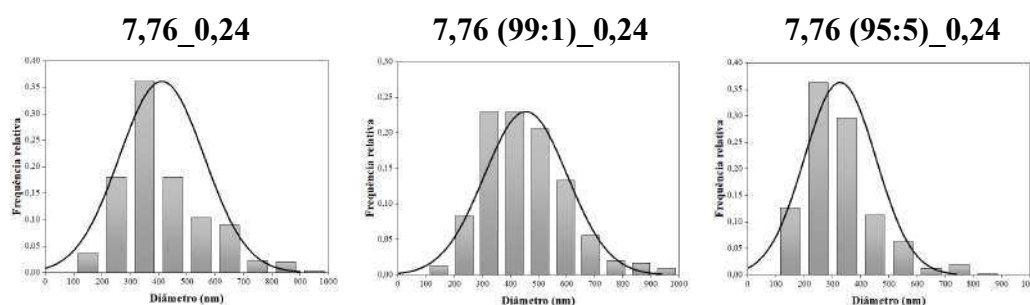


Figura C.2 – Distribuição de diâmetros de nanofibras de acetato de celulose/PEO contendo teores de 0, 1 e 5% m/m de PEG para uma concentração total da solução de 8% m/v.



## APÊNDICE D

## Filmes de acetato de celulose/PEG/PEO produzidos via evaporação de solvente

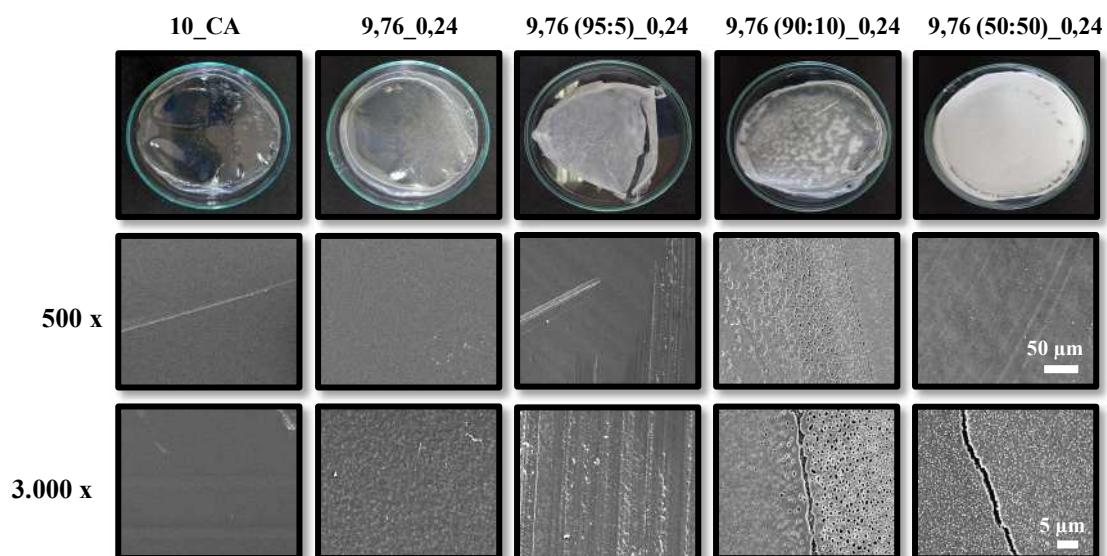


Figura D.1 – Aparência e morfologia de filmes constituídos somente por acetato de celulose, deste polímero com PEO e, com teores de 0, 5, 10 e 50% m/m de PEG.