

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
(UNESP)  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA**

Ariane de Vasconcelos Silva Cebrian

**Membranas biopoliméricas funcionalizadas com nanofibras de poliestireno reciclado  
obtidas por solution blow spinning**

**ARARAQUARA**

**2019**

ARIANE DE VASCONCELOS SILVA CEBRIAN

**Membranas biopoliméricas funcionalizadas com nanofibras de poliestireno reciclado  
obtidas por solution blow spinning**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista  
“Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara

2019

ARIANE DE VASCONCELOS SILVA CEBRIAN

**Membranas biopoliméricas funcionalizadas com nanofibras de poliestireno reciclado  
obtidas por solution blow spinning**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista  
“Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara, 12 de dezembro de 2019

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)

Instituto de Química – UNESP Araraquara

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Instituto de Química – UNESP Araraquara

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Hernane de Silva Barud

Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais - UNIARA

*Dedico esse trabalho à minha família por sempre  
me apoiar e fazer o possível e o impossível  
para contribuir para os meus estudos.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão, por todo o amor e carinho, por sempre me apoiarem nas minhas escolhas e pelo apoio financeiro, mesmo em momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro e aos colaboradores Fernando Eduardo Maturi, Hernane da Silva Barud, Rafaella Takehara Paschoalin e Robson Rosa Silva pela orientação, oportunidade de pesquisa, incentivo, colaboração em meu crescimento como profissional, auxílio no desenvolvimento de todo o projeto e por todos os ensinamentos compartilhados.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Fotônicos por toda a ajuda e por todos os aprendizados. Em especial, ao Fernando Gonçalves por estar sempre comigo, principalmente nos momentos difíceis, agradeço todo o apoio, incentivo, conselhos e momentos compartilhados. E também, a Andreia Monteiro, Laís Galvão e Juliana Paiva por todos os momentos compartilhados.

À Universidade Estadual Paulista, ao Instituto de Química de Araraquara, pela infraestrutura oferecida e todo o suporte para a minha formação e realização desse trabalho.

A todos os professores que colaboraram para a minha formação e desenvolvimento como profissional.

A todos os servidores do Instituto de Química que sempre estiveram à disposição. Em especial, ao Laercio J. Peres dos Santos por todo o apoio técnico.

Ao Prof. Dr. Hernane da Silva Barud e ao Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais (BioPolMat) da Universidade de Araraquara (UNIARA) pela infraestrutura e pelas membranas de celulose.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso e à Embrapa por disponibilizarem a infraestrutura para o desenvolvimento do projeto.

À agência de fomento FAPESP, pela bolsa de iniciação concedida.

Aos amigos do projeto de extensão PET Química, em especial ao Prof. Dr. José Roberto Ernandes e a Profa. Dra. Denise Bevilaqua por todos os ensinamentos e experiências maravilhosas.

Aos amigos que fiz durante os cinco anos de graduação, pelos ótimos momentos e aprendizados.

“Um dia, quando olhares para trás, verás que os dias mais belos foram aqueles em que lutaste.”

Sigmund Freud

## RESUMO

Nanofibras compreendem uma classe dos nanomateriais com grande potencial de aplicação em vista das propriedades como a alta relação superfície-volume e porosidade. Uma enorme variedade de nanofibras poliméricas podem ser produzidas de acordo com a aplicação desejada devido à viabilidade do uso de um ou mais polímeros, incorporação de agentes ativos e funcionalização da superfície das nanofibras. A técnica *solution blow spinning* se mostra interessante para a obtenção desses materiais, uma vez que apresenta alto rendimento, baixo custo e diversidade na escolha de polímeros e solventes. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da produção de nanofibras de poliestireno sobre a celulose bacteriana utilizando uma rota ambientalmente mais amigável. Fundamentou-se a viabilidade do uso do *d*-limoneno proveniente da produção de suco de laranja e do poliestireno proveniente do poliestireno expandido como alternativa econômica e ambientalmente mais viável. Com a reciclagem do poliestireno expandido por dissolução em solvente, obteve-se soluções que foram utilizadas para otimizar os parâmetros para a produção das nanofibras de poliestireno sobre a celulose bacteriana. A otimização dos parâmetros foi realizada com êxito, uma vez que as nanofibras não apresentaram defeitos, cerca de 70% dos diâmetros encontrados foram de  $118 \pm 21$  nm e o material resultante, nanofibras de poliestireno sobre celulose bacteriana, apresentou propriedades hidrofóbicas no lado das nanofibras de poliestireno e propriedades hidrofílicas no lado da celulose bacteriana.

**Palavras-chave:** Poliestireno. *d*-Limoneno. Celulose bacteriana. Solution blow spinning.

## ABSTRACT

Nanofibers comprise a class of nanomaterials with high application potential due to properties such as high surface-volume ratio and porosity. A huge variety of polymeric nanofibers can be produced according to the desired application due to the feasibility of using one or more polymers, incorporation of active agents and functionalization of the nanofiber surface. The solution blow spinning technique is interesting for obtaining these materials, since it presents high yield, low cost and diversity in the choice of polymers and solvents. The present work aimed to study the production of polystyrene nanofibers on bacterial cellulose using a more environmentally friendly route. The feasibility of using d-limonene from orange juice production and polystyrene from expanded polystyrene as a more economically and environmentally viable alternative was proven. The recycling of EPS by solvent dissolution resulted in solutions that were used to optimize the parameters for the production of polystyrene nanofibers on bacterial cellulose. The optimization of the parameters was successful, since the nanofibers showed no defects, about 70% of the diameters found are around  $118 \pm 21$  nm and the resulting material, polystyrene nanofibers on bacterial cellulose, presented hydrophobic properties on the nanofibers side of polystyrene and hydrophilic properties on the side of bacterial cellulose.

**Keywords:** Polystyrene. d-limonene. Bacterial cellulose. Solution blow spinning.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Fórmula estrutural do <i>d</i> -limoneno.....   | 22 |
| <b>Figura 2</b> - Fórmula estrutural do PS.....   | 23 |
| <b>Figura 3</b> - Fórmula estrutural da CB.....   | 23 |
| <b>Figura 4</b> - Etapas para o preparo da solução de EPS/ <i>d</i> -limoneno.....  | 24 |
| <b>Figura 5</b> - Sistema utilizado para o SB-Spinning.....   | 25 |
| <b>Figura 6</b> - Espectro na região do infravermelho médio das amostras de <i>d</i> -limoneno.....   | 28 |
| <b>Figura 7</b> - Espectros de A) cromatografia gasosa e B) massas do <i>d</i> -limoneno proveniente da Sigma Aldrich.....                                    | 30 |
| <b>Figura 8</b> - Espectros de A) cromatografia gasosa e B) massas do <i>d</i> -limoneno proveniente da Citrosuco.....  | 30 |
| <b>Figura 9</b> - Espectro na região do infravermelho médio das amostras de PS.....   | 32 |
| <b>Figura 10</b> - Espectro de ressonância magnética nuclear <sup>1</sup> H das amostras de PS.....   | 33 |
| <b>Figura 11</b> - Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória do PS.....  | 35 |
| <b>Figura 12</b> - Espectro na região do infravermelho médio da CB.....   | 35 |
| <b>Figura 13</b> - Difratograma de raios-X da CB.....   | 37 |
| <b>Figura 14</b> - Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória da CB.....  | 38 |
| <b>Figura 15</b> - A) Nanofibras de PS produzidas durante 5 min e em B) durante 1 h sobre o papel alumínio, em C) Nanofibras de PS suportadas sobre a CB..... | 42 |
| <b>Figura 16</b> - Espectro na região do infravermelho médio do <i>d</i> -limoneno, PS e nanofibras de PS.....  | 43 |
| <b>Figura 17</b> - Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória das nanofibras de PS....  | 45 |
| <b>Figura 18</b> - Calorimetria diferencial exploratória das nanofibras de PS.....  | 46 |
| <b>Figura 19</b> - Micrografias das nanofibras de PS ampliadas 100 (A), 500 (B), 2000 (C) e 10000 vezes (D).....  | 47 |
| <b>Figura 20</b> - Distribuição da frequência dos diâmetros das nanofibras de PS.....   | 48 |
| <b>Figura 21</b> - Em A), B), C) e D) Micrografias das nanofibras de PS suportadas sobre a CB.....  | 50 |
| <b>Figura 22</b> - Ângulo de contato das A) Nanofibras de PS e B) CB.....   | 50 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> - Frequências das vibrações características do <i>d</i> -limoneno.....               | 29 |
| <b>Tabela 2</b> - Frequências das vibrações características da CB.....                               | 36 |
| <b>Tabela 3</b> - Etapas de perda de massa relacionadas à degradação térmica da CB.....              | 38 |
| <b>Tabela 4</b> - Resultados dos ensaios mecânicos da CB.....  | 39 |
| <b>Tabela 5</b> - Otimização da concentração e taxa de injeção para a produção das fibras de PS...40 |    |
| <b>Tabela 6</b> - Etapas de perda de massa relacionadas à degradação térmica das nanofibras de PS.44 |    |
| <b>Tabela 7</b> - Pesquisa bibliográfica sobre a produção de fibras de PS.....                       | 48 |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>13</b> |
| 1.1      | Nanofibras poliméricas .....                                     | 13        |
| 1.2      | Solution blow spinning .....                                     | 14        |
| 1.3      | Polímeros utilizados para a produção de nanofibras .....         | 16        |
| 1.3.1    | Poliestireno .....   | 16        |
| 1.4      | d-Limoneno .....   | 18        |
| 1.5      | Plataforma para suporte para as nanofibras .....                 | 19        |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVO.....</b>   | <b>21</b> |
| 2.1      | Objetivos específicos.....                                       | 21        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                 | <b>22</b> |
| 3.1      | Materiais.....   | 22        |
| 3.1.1    | d-Limoneno .....   | 22        |
| 3.1.2    | Poliestireno .....   | 22        |
| 3.1.3    | Celulose bacteriana.....   | 23        |
| 3.2      | Métodos.....   | 23        |
| 3.2.1    | Reciclagem do EPS .....  | 23        |
| 3.2.2    | Produção de nanofibras de PS .....                               | 24        |
| 3.3      | Técnicas de caracterização .....                                 | 25        |
| 3.3.1    | Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas ..... | 25        |
| 3.3.2    | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....       | 26        |
| 3.3.3    | Difratometria de raios-X.....                                    | 26        |
| 3.3.4    | Calorimetria exploratória diferencial.....                       | 26        |
| 3.3.5    | Análise termogravimétrica .....                                  | 26        |
| 3.3.6    | Análise mecânica .....   | 26        |
| 3.3.7    | Ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H.....             | 27        |
| 3.3.8    | Microscopia eletrônica de varredura .....                        | 27        |
| 3.3.9    | Ângulo de contato.....   | 27        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                              | <b>28</b> |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>4.1</b> | <b>Estudo dos precursores .....</b>   | <b>28</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Otimização da produção das nanofibras de PS .....</b>                    | <b>40</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Estudo das propriedades físico-químicas das nanofibras de PS/CB.....</b> | <b>43</b> |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSÕES.....</b>  | <b>52</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>53</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Nanomateriais são definidos como estruturas com pelo menos uma de suas dimensões inferiores a 100 nm e são classificados com base nas suas dimensões estruturais podendo ser divididos em zero-dimensionais, unidimensionais e bidimensionais<sup>1</sup>. Os exemplos mais conhecidos de nanomateriais são os pontos quânticos<sup>2</sup>, nanopartículas<sup>3</sup>, nanotubos<sup>4</sup> e nanofibras<sup>5</sup>. Os nanomateriais têm recebido grande destaque por apresentarem propriedades em escala nanométrica diferentes das propriedades em escalas maiores, isso ocorre em razão das propriedades de superfície serem dominantes e em vista disso, podem apresentar propriedades magnéticas, ópticas, mecânicas e elétricas exclusivas<sup>6</sup>. As nanopartículas são um exemplo de nanomateriais e podem ser produzidas a partir de carbono, metais, polímeros e cerâmicas e são classificadas de acordo com as suas propriedades, formas ou tamanhos<sup>6</sup>. Suas propriedades ópticas, reatividade e resistência são dependentes do tamanho das nanopartículas que podem ser aplicadas na área da medicina, armazenamento de energia, sensores, catálise, fotocatalise e ambiental<sup>7</sup>. Outro exemplo de nanomateriais são os nanotubos que podem ser produzidos a partir de carbono e correspondem a um campo emergente para aplicações em áreas como adsorventes, sensores, eletrônica, óptica e biomedicina em razão de propriedades como alta área de superfície, alta porosidade, baixa densidade, capacidade de conduzir energia elétrica e térmica e fortes interações com contaminantes<sup>8; 9</sup>. Fibras também podem ser obtidas na escala nanométrica, de maneira que as nanofibras apresentam elevadas área superficial e porosidade possibilitando uma gama de aplicações.

### 1.1 Nanofibras poliméricas

Nanofibras compreendem uma classe dos nanomateriais com grande potencial de aplicação em vista das propriedades físico-químicas únicas devido a alta relação superfície-volume<sup>10</sup>. As nanofibras apresentam propriedades como anisotropia morfológica e óptica, propriedades mecânicas elevadas, transporte de carga, porosidade, condutividade térmica e capacidade de adsorção que são propriedades atrativas para diversas aplicações avançadas<sup>11, 12</sup>. As aplicações incluem sensores e bio-sensores<sup>13</sup>, células solares<sup>14; 15</sup>, tratamento de água<sup>16</sup>, filtros<sup>17</sup>, fotônica ou eletrônica<sup>12; 18</sup>, liberação controlada de fármacos<sup>19</sup>, medicina regenerativa<sup>20</sup> e engenharia de tecidos<sup>21</sup>. Devidos as propriedades mencionadas, as nanofibras estão ganhando cada vez mais visibilidade no mercado, visto que já existem nanofibras poliméricas sendo comercializadas industrialmente<sup>22</sup>.

Uma variedade de materiais como polímeros naturais ou sintéticos, cerâmicas e materiais a base de carbono são utilizados para a produção de nanofibras com os mais variados diâmetros e morfologias<sup>23</sup>. Nanofibras de polianilina são aplicadas como sensores de gás na detecção de hidrogênio e sensores biológicos na detecção de proteínas e DNA por apresentarem biocompatibilidade, estabilidade térmica, propriedades óxido-redutoras e condutividade<sup>24; 25</sup>. Nanofibras de quitina, um polímero natural, são utilizadas como materiais de reforço por apresentarem excelentes propriedades mecânicas<sup>26</sup>. Diversas abordagens são adotadas para a funcionalização de fibras através da mistura de agentes ativos na matriz transportadora (geralmente polímeros)<sup>27</sup>, encapsulamento de agentes ativos em nanoestruturas antes da dispersão na matriz transportadora<sup>28</sup> e também incorporação agentes ativos nas superfícies das fibras<sup>29; 30</sup>.

As nanofibras também podem ser produzidas a partir de dois ou mais polímeros no processo de fiação, como é o caso das nanofibras *core-shell*, ocas e estruturas multicamadas<sup>31; 32</sup>. Tais nanofibras são aplicadas como sensor tátil de pressão e nanogerador de energia<sup>32</sup>. Uma outra possibilidade é a funcionalização das nanofibras pela modificação da superfície pós-fiação por tratamento térmico para converter precursores em sua forma ativa, como é o caso das fibras *core-shell* de polimetilmetacrilato (PMMA) e poliacrilonitrila (PAN) que, após serem submetidas a um tratamento térmico, resultam em tubos de carbono mesoscópicos<sup>33</sup>. Há também o método de dispersão de nanopartículas, nanocompósitos ou agentes ativos na solução polimérica, tais como nanopartículas de prata e TiO<sub>2</sub> com propriedades antibacterianas e fibras contendo fármacos para aplicação como curativos<sup>27; 33; 34</sup>. As técnicas mais comuns para a obtenção das nanofibras são eletrofiação, *melt-spinning* e *solution blow spinning*.

## 1.2 Solution blow spinning

A técnica de *solution blow spinning* (SB-Spinning) ou fiação por sopro em solução foi desenvolvida por Medeiros *et al.* e se destaca entre as demais técnicas porque permite a produção de fibras nas escalas micro ou nanométrica a partir de soluções poliméricas, de acordo com as condições experimentais utilizadas<sup>10, 35, 36</sup>. O sistema SB-Spinning é composto por uma bomba de seringa, um coletor que pode apresentar diferentes formatos, ser estático ou oscilatório, uma fonte de ar comprimido (podendo ser ar, nitrogênio ou argônio) e um sistema de bicos concêntricos (um bocal interno através do qual a solução de polímero é injetada a uma determinada taxa e um bocal externo através do qual o ar comprimido flui a uma determinada pressão)<sup>35</sup>. Durante a projeção da solução, forma-se uma gota na ponta do bocal interno, que é estirada em função da alta pressão do ar comprimido que flui através do bocal externo. Isso faz

com que na superfície da gota se forme um cone semelhante ao cone de Taylor na eletrofiação e, quando a tensão superficial é excedida, um jato polimérico é projetado em direção ao coletor<sup>37</sup>. Durante essa projeção, o solvente é evaporado e uma estrutura de fibras, na forma de teia, é depositada sobre o coletor. Os parâmetros que influenciam na morfologia das nanofibras são as propriedades da solução, como concentração, viscosidade e tempo de evaporação do solvente; os parâmetros de processamento, como a taxa de injeção da solução e distância de trabalho e as condições ambiente, como temperatura e umidade.

Dessa forma, para o estudo da produção das nanofibras é necessário a otimização desses parâmetros de acordo com os interesses nas propriedades morfológicas e aplicabilidade. Estudos mostram que os diâmetros das fibras tendem a aumentar de acordo com o aumento da concentração da solução e esse fato pode ser contornado pelo aumento da pressão<sup>37; 38</sup>. De acordo com Oliveira *et al.*, em altas pressões, a força de arraste do jato polimérico é maior, possibilitando o maior estiramento da fibra que resulta em diâmetros menores<sup>39</sup>. Este estudo também relaciona a concentração da solução e, conseqüentemente, viscosidade ao diâmetro das fibras. Em baixas viscosidades, as fibras produzidas apresentaram defeitos ou aglomerados poliméricos, ao aumentar a viscosidade da solução, os diâmetros das fibras aumentaram e os defeitos diminuíram ou foram incorporados nas fibras. Em valores de viscosidade muito altos, as fibras tenderam a se ramificarem ou agruparem. De maneira geral, um aumento na concentração da solução (ou viscosidade) provocou um aumento no diâmetro das fibras e em concentrações menores, os diâmetros obtidos foram menores devido à maior mobilidade das cadeias poliméricas no jato poliméricos durante o processo de produção das fibras<sup>37</sup>.

Os diâmetros das fibras também podem ser afetados pela vazão da solução a baixas pressões de gás<sup>37</sup>. As taxas de vazão mais utilizadas estão em torno de 1 mL min<sup>-1</sup>, uma baixa e alta taxa de vazão pode causar instabilidade do jato polimérico e entupimento do bico, respectivamente<sup>38</sup>. Além disso, o valor a ser escolhido deve ser aquele em que haja a liberação de quantidade suficiente de solução polimérica para que sejam formadas fibras contínuas e que não apresentem gotas de solvente, mas que não seja excessiva ao ponto de permitir a formação de pontos de concentração (defeitos). A distância de trabalho escolhida deverá ser aquela em que se obtém o maior rendimento das fibras e que seja suficiente para a evaporação completa do solvente. Assim, deve-se estender a partir de uma distância mínima para que haja a evaporação do solvente e as fibras alcancem o coletor, até uma distância máxima que ainda permita que as fibras atinjam o coletor e não se observa gotas de solvente nas mantas de fibras. Além disso, a dispersão de compostos na solução polimérica pode alterar a viscosidade da solução e, portanto, influenciar na morfologia das fibras<sup>38</sup>.

Está técnica apresenta um alto rendimento, baixo custo e por não necessitar do uso de altas voltagens, as fibras podem ser depositadas diretamente sobre quaisquer tipos de superfícies, desde coletores não metálicos, como materiais têxteis e até tecidos vivos, evidenciando o potencial de aplicação das nanofibras produzidas por esse processo em diversas áreas<sup>38</sup>. Além do mais, esta técnica permite produção rápida de fibras e versatilidade na escolha do solvente e tampouco é aplicada uma tensão elétrica sobre ela<sup>36; 38</sup>.

### **1.3 Polímeros utilizados para a produção de nanofibras**

Diferentes polímeros naturais e sintéticos são utilizados para a obtenção de nanofibras com diversos diâmetros e morfologias a partir da adequação dos parâmetros de processamento. Dentre os polímeros naturais mais utilizados estão o colágeno<sup>40</sup>, gelatina<sup>41</sup> e fibroína<sup>42</sup> que são muito comuns para aplicações na engenharia de tecidos, *scaffolds* e curativos em razão de serem biocompatíveis, biodegradáveis, não tóxicos e apresentarem uma estrutura semelhante a matriz extracelular e promover alta ligação, proliferação e diferenciação celular<sup>21</sup>. Também há estudos referente a produção de nanofibras utilizando acetato de celulose<sup>43</sup>, lignina<sup>44</sup>, zeína<sup>45</sup> e albumina sérica bovina<sup>46</sup> mostrando a abrangência da produção de nanofibras a partir de polímeros naturais. Os polímeros sintéticos mais utilizados são poli(e-Caprolactona) (PCL)<sup>47</sup>, ácido polilático (PLA)<sup>48</sup>, poli (ácido lático-co-glicólico) (PLGA)<sup>49</sup> que apresentam propriedades como não toxicidade e biodegradabilidade, o fluoreto de polivililideno (PVDF)<sup>50</sup> conhecido pelas suas excelentes propriedades mecânicas e piezoelétricas e o poliestireno<sup>51</sup>, que apresenta facilidade de fabricação em diferentes formas, baixa degradação e não toxicidade.

#### *1.3.1 Poliestireno*

O poliestireno (PS) é um polímero sintético obtido a partir da polimerização do monômero estireno, a viabilidade de produção de nanofibras de PS é interessante em vista das suas propriedades como biocompatibilidade, hidrofobicidade e resistência à corrosão química<sup>52; 51; 53</sup>. Em razão dessas propriedades, nanofibras de PS são amplamente utilizadas em muitos campos desanilização<sup>51</sup>, absorvente de óleos<sup>54</sup>, filtros<sup>55</sup>, biocatálise<sup>56</sup>, sensor<sup>57</sup>, tratamento de águas residuais<sup>58</sup>, biomedicina<sup>59</sup> e preparo de amostras para HPLC<sup>60</sup> e GC-MS<sup>61</sup>.

Estudos mostram o PS como um polímero atrativo para o desenvolvimento de biomateriais, em vista das propriedades como citocompatibilidade, alta proliferação e crescimento celular<sup>62; 63</sup>. O PS é um material padrão comumente empregado como substrato para a cultura *in vitro* de células por apresentar transparência óptica, facilidade de fabricação e



baixo custo levando o uso do PS como substituto do vidro para a cultura celular bidimensional (2D)<sup>63</sup>. Todavia, para ser um substrato interessante para a cultura de células, a superfície do substrato deve impulsionar a adesão, proliferação e crescimento celular. As superfícies de PS não apresentam eficácia para o reconhecimento celular em razão dos grupos fenílicos não fornecerem pontos de ancoragem para as células, uma vez que não são normalmente expressos no corpo humano<sup>64</sup>. Com o propósito de facilitar a adesão celular, as superfícies de PS são funcionalizadas para introduzir grupos carbonil, amina, oxigênio e nitrogênio e promover melhor adesão entre o substrato e as células<sup>65; 66</sup>. Os métodos utilizados para a funcionalização das superfícies de PS são tratamento por plasma, sulfonação, oxidação da superfície e tratamentos com ácidos sulfúricos, nítricos e clorídrico, entretanto, os tratamentos com ácidos podem degradar a superfície e reduzir a clareza óptica<sup>65; 66</sup>. Por conta disso, o tratamento por plasma se apresenta como o mais eficiente por manter a translucidez e fornecer flexibilidade de funcionalização química de maneira relativamente fácil<sup>65</sup>. No entanto, a transição da cultura de substratos 2D para 3D pode melhorar a biomimética, melhorando as interações célula-célula, aumentando a área superficial e porosidade e melhorando a eficiência da cultura celular *in vitro*, tornando essa uma solução interessante para estruturas de suporte (*scaffolds*)<sup>62</sup>. Estudos *in vitro* de *scaffolds* baseados em microfibras de PS se mostram interessantes para aplicação como um substituto ósseo<sup>62</sup> como também o uso de *scaffolds* de PS como um substrato sintético para o crescimento de células<sup>67</sup>.

Outras aplicações para as fibras de PS estão na área de filtros de óleos em indústrias petroquímicas, fibras de PS com cerca de 600 nm foram obtidas a partir do EPS dissolvido em N,N-dimetilacetamida (DMAc) em conjunto com a técnica de eletrofiação, mostrando uma solução interessante para a obtenção do PS a partir do EPS<sup>68</sup>.

Com a técnica SB-Spinning, estudos mostram a viabilidade da reciclagem do PS para a produção de fibras. Entretanto, os solventes reportados na literatura são acetato de etila, DMF (dimetilformamida) e tolueno e as fibras obtidas apresentaram diâmetros de  $12,20 \mu\text{m} \pm 0,70 \mu\text{m}$ ,  $19,80 \mu\text{m} \pm 0,86 \mu\text{m}$  e  $22,98 \mu\text{m} \pm 0,77 \mu\text{m}$ , respectivamente<sup>69</sup>. Apesar de haver diversos estudos e aplicações para o PS, a maioria dos trabalhos e produtos utiliza o polímero virgem, ou seja, logo após a polimerização de estireno (derivado da indústria petrolífera), e é um dos plásticos mais utilizados por apresentar melhor custo benefício, versatilidade e facilidade de fabricação<sup>51</sup>.

Uma alternativa mais ambientalmente amigável é o reaproveitamento do PS mediante sua reciclagem através da dissolução de embalagens de poliestireno expandido (EPS), comumente conhecido como Isopor® – até então visto como um resíduo indesejável tanto por

questões de logísticas de transporte, armazenamento e descarte – em solventes orgânicos<sup>70</sup>. A reciclagem por dissolução em solventes é uma alternativa ambientalmente mais favorável, pois, além de não promover a degradação do material através da cisão das cadeias poliméricas, conserva as propriedades físico-químicas do polímero<sup>70</sup>. Uma vez que, as reciclagens termomecânicas são dificultadas pela baixa densidade do EPS e pela liberação de diversos compostos tóxicos para o ambiente<sup>71</sup>.

#### 1.4 *d*-Limoneno

Dentre os mais diversos solventes que podem ser utilizados para a reciclagem do PS, o *d*-limoneno é o mais interessante. O *d*-limoneno é um composto monoterpênico encontrado como principal componente no óleo extraído da casca da laranja, cerca de 0,5% (m/m), e é considerado um subproduto da produção de suco de laranja<sup>71; 72</sup>. Industrialmente, é muito utilizado como aditivo alimentar, agente aromatizante, antioxidante e antimicrobiano<sup>72; 73</sup>. Também apresenta aplicações na área médica devido à sua capacidade antitumoral, anticâncer, antiobesidade e antidiabética<sup>74</sup>. Por apresentar baixa toxicidade, o *d*-limoneno pode substituir os solventes orgânicos tradicionais, tais como tolueno, hexano e diclorometano, sendo um solvente ambientalmente mais amigável<sup>75</sup>. Outras aplicações para o *d*-limoneno consistem em: agente de limpeza, biocombustível e molécula plataforma para a produção de polímeros e outros monômeros<sup>76; 77</sup>.

De acordo com o Departamento de Estatística da Organização para a Agricultura e a Alimentação (FAOSTAT)<sup>78</sup>, cerca de 130 milhões de toneladas de frutas cítricas (laranja, limão, lima, toranja e tangerina entre outras) são cultivadas em todo o mundo a cada ano, gerando 65 milhões de toneladas de resíduo de cascas de citros (cerca de 50% do fruto) por ano, oferecendo grande potencial para recuperação de *d*-limoneno<sup>79; 80</sup>. Paggiola *et al.*, mostram a viabilidade em nível global da substituição de solventes provenientes do petróleo, como é o caso do tolueno, por *d*-limoneno. Além das aplicações já mencionadas, encontram-se diversos outros estudos sobre o emprego de solventes provenientes de fontes renováveis em diversos setores como por exemplo síntese orgânica, catálise, extração de gorduras, óleos e demais compostos<sup>81; 82; 83; 84</sup>.

Ao comparar com o tolueno, o *d*-limoneno pode trazer menores riscos de incêndios e explosões, menores efeitos à saúde a longo prazo após a exposição e menor impacto do ciclo de vida no meio ambiente<sup>79; 85</sup>. Uma análise realizada pela Associação de Produtos Cítricos Renováveis sugere que o *d*-limoneno possui o perfil ambiental mais sustentável (menor contribuição para o aquecimento global, acidificação, formação de poluição atmosférica e

depleção de recursos naturais) quando comparado aos seus análogos petroquímicos<sup>86</sup>. O *d*-limoneno é proveniente de fonte renovável e biodegradável, englobando alguns princípios da “Química Verde” ou *Green Chemistry*, tornando sua escolha como solvente mais atrativa<sup>87</sup>.

O uso do *d*-limoneno como solvente alternativo para a recuperação de um material que perdeu sua função e seu valor econômico como o EPS é viável, visto que a solubilidade PS/*d*-limoneno é de 0,26 g mL<sup>-1</sup>, tornando o material resultando mais atrativo<sup>70</sup>. Além do mais, a valorização do EPS para as nanofibras pode ser uma medida eficaz para reciclar a maior parte do EPS produzido, além de fornecer um incentivo comercial para implementar a reciclagem do PS<sup>69</sup>. Um estudo mostrou a viabilidade do uso do óleo da laranja para a produção de fibras de PS por SB-Spinning, diâmetros encontrados foram de 327 nm ± 88 nm e 447 nm ± 112 nm com a concentração de 25% e 30% de poliestireno/óleo da casca da laranja, respectivamente. Tais fibras apresentaram atividade antimicrobiana devido ao *d*-limoneno residual que é um constituinte do óleo da casca da laranja<sup>39</sup>. Com o intuito em agregar propriedades como resistência mecânica, biocompatibilidade às fibras de PS, escolheu-se um biopolímero como plataforma de suporte para as fibras.

### 1.5 Plataforma para suporte para as nanofibras

Plataformas para o suporte de nanomateriais são utilizadas visando o aprimoramento das propriedades morfológicas, estruturais e mecânicas dos materiais resultantes<sup>88</sup>. Diferentes polímeros podem ser utilizados como precursores de nanofibras ou como suporte para a sua produção, visando o aperfeiçoamento e/ou funcionalização das propriedades físico-químicas do material resultante. A celulose bacteriana (CB) é um exemplo de bioplataforma para os mais diversos materiais, a vantagem do seu uso sobre os outros biopolímeros consiste nas suas excelentes propriedades mecânicas, alta biocompatibilidade e facilidade de produção<sup>89</sup>.

A CB é um biopolímero produzido por bactérias *Gluconacetobacter xylinus*, que excretam fibrilas de celulose como parte de sua atividade metabólica em meio de cultura contendo açúcares. A sua estrutura física é semelhante à celulose produzida pelas plantas, porém a ausência de lignina e hemicelulose conferem à CB alta pureza química, sendo esta uma vantagem sobre a celulose vegetal<sup>90</sup>. Apesar da composição química idêntica das celuloses bacteriana e vegetal, elas diferem na resistência mecânica e na microestrutura. A CB tem melhores propriedades mecânicas, como maior resistência à tração, elevada capacidade de absorção e retenção de água, maior cristalinidade, elasticidade e durabilidade devido à sua estrutura de rede ultrafina de nanofibrilas não agregadas, além de ser biodegradável e biocompatível<sup>90; 91; 92</sup>. Além disso, as membranas de CB podem ser produzidas industrialmente

com baixos custos. Assim, pode ser uma plataforma ideal para o desenvolvimento de nanomateriais funcionais<sup>88</sup>.

Em vista dessas propriedades, a CB possui aplicabilidade em diversas áreas, por exemplo, é utilizada como substrato para a obtenção de materiais ópticos como OLEDs (do inglês, *organic light emitting diodes*)<sup>93</sup>, como suporte para aditivos condutores para a produção de materiais elétricos, biossensores<sup>94; 95</sup> e supercapacitores<sup>96</sup>. Na indústria de cosméticos, a CB é utilizada como máscara facial, após a incorporação de agentes ativos na sua estrutura<sup>97</sup>. A CB também apresenta aplicações na área têxtil, estudos reportaram a CB como alternativa para o couro na produção de sapatos e roupas, visando a obtenção de têxteis mais sustentáveis, também conhecidos como biotêxteis<sup>98; 99</sup>. Estudos mostram o uso da BC como reforço na produção de papéis, reforço de papéis degradados e restauração de documentos, devido às suas excelentes propriedades mecânicas<sup>100; 101</sup>. A CB também pode ser modificada para adquirir características mais hidrofóbicas para aplicação como absorvente de óleos seguido de sua recuperação<sup>102</sup>.

Nessa perspectiva, a CB mostra-se como uma excelente plataforma para combinar suas propriedades mecânicas e biocompatíveis com as propriedades das nanofibras de PS, que podem ser produzidas através de um método ambientalmente amigável utilizando um solvente ambientalmente amigável (*d*-limoneno) e material que é tratado como descarte (EPS).

## **2 OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo geral produzir nanofibras de poliestireno sobre membranas de celulose bacteriana utilizando a técnica de *solution blow spinning* e caracterizar o material obtido, avaliando-se a influência dos parâmetros de processamento no desempenho do material resultante.

### **2.1 Objetivos específicos**

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram implementados os seguintes objetivos específicos:

- Estudo da viabilidade do uso do *d*-limoneno como solvente;
- Estudo da viabilidade do uso do EPS como fonte de PS;
- Otimização dos parâmetros concentração da solução e taxa de injeção para a produção de nanofibras utilizando o SB-Spinning;
- Estudo das propriedades físico-químicas das nanofibras de PS/CB.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

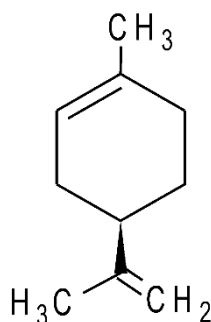
Os materiais utilizados e os métodos empregados para a obtenção dos materiais desenvolvidos neste projeto são descritos detalhadamente a seguir.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 *d*-Limoneno

O *d*-limoneno de fórmula estrutural representada na Figura 1, possui fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$ , nome oficial pela IUPAC 1-metil-4-(1-metiletenil)ciclohexeno, massa molecular 136,23 g, ponto de fusão  $-74,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ponto de ebulição  $175,5\text{-}176\text{ }^{\circ}\text{C}$ , densidade a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $0,8402\text{ g cm}^{-3}$  e registro CAS: 5989-27-5<sup>103</sup>. O *d*-limoneno utilizado neste projeto foi cedido pela empresa Citrusuco de Matão – SP, lote da amostra: *Brazilian Citrus*: NR 002, *sample* 283632. O *d*-limoneno utilizado como padrão é proveniente da Sigma Aldrich.

**Figura 1** – Fórmula estrutural do *d*-limoneno

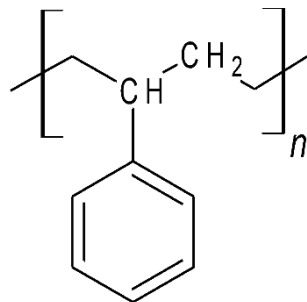


**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

##### 3.1.2 Poliestireno

O poliestireno tem fórmula estrutural representada na Figura 2 e fórmula molecular  $(C_8H_8)_n$ , ponto de fusão  $\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$  e densidade a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $0,9060\text{ g/cm}^3$ . O poliestireno da Sigma Aldrich foi utilizado como padrão, o poliestireno expandido (EPS) utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Marcos Costillas Atui – Eireli Styrofoam, com massa molecular de  $228,000\text{ g mol}^{-1}$  determinada pela técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) e os frascos descartáveis de poliestireno (placas de Petri) utilizados foram adquiridos Synth.

**Figura 2** – Fórmula estrutural do PS

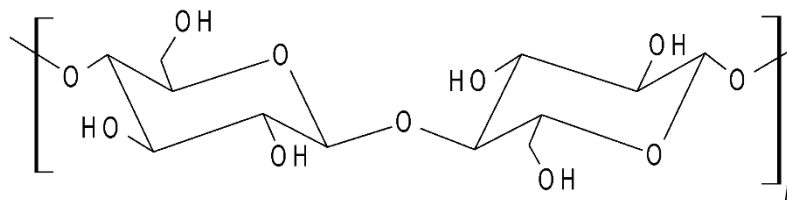


**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

### 3.1.3 Celulose bacteriana

A celulose bacteriana é um polímero natural de fórmula estrutural representada na Figura 3 e fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . e foi produzida pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus* (*American type culture collection*, ATCC 23769). A cultura de bactérias foi mantida a temperatura de 28 °C por 96 h em meio de cultura composto por 50 g L<sup>-1</sup> de glicose, 4 g L<sup>-1</sup> extratos de levedura, 2 g L<sup>-1</sup> de fosfato dissódico anidro, 0,8 g L<sup>-1</sup> sulfato de magnésio heptahidratado e 20 g L<sup>-1</sup> etanol. As membranas de CB compostas por 1% em massa de celulose e 99% de água foram lavadas quatro vezes sob fluxo de água para remoção do meio de cultura. Em seguida, adicionou-se uma solução aquosa de 1% (m/v) de NaOH a 70 °C até alcançar pH neutro e posteriormente as membranas foram secas a 80 °C em suportes de teflon.

**Figura 3** - Fórmula estrutural da CB



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

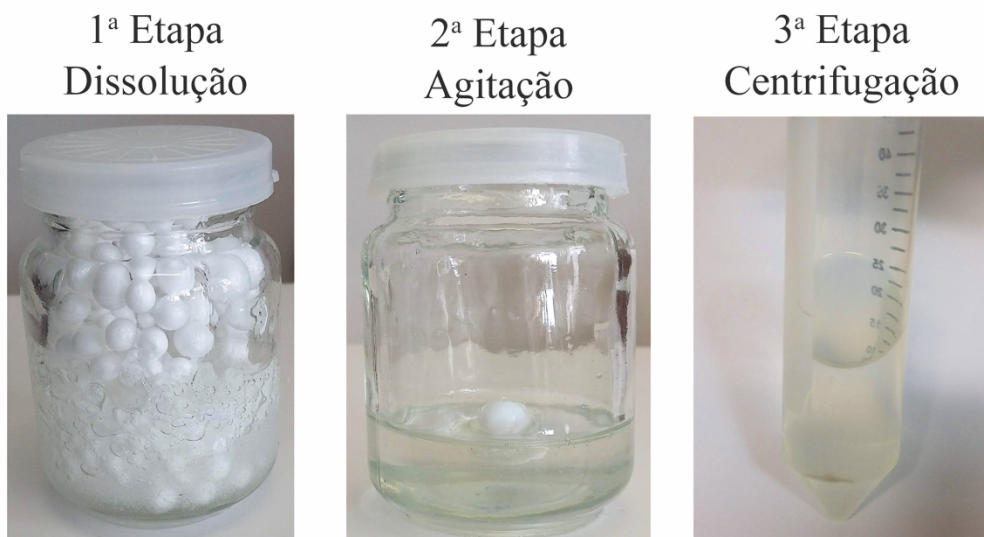
## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Reciclagem do EPS

Para o estudo da melhor concentração para a obtenção das fibras, preparou-se soluções de concentrações 15% e 25% a 28% (m/v) de poliestireno dissolvido em *d*-limoneno. Para a obtenção da solução de 25%, 2,5 g de poliestireno foram dissolvidos em 10 mL de *d*-limoneno

(primeira etapa), após a dissolução completa do polímero e agitação por 40 min (segunda etapa), a solução foi centrifugada por 10 min a 7.500 rpm para a remoção de material particulado (terceira etapa), como representado na Figura 4. As demais soluções foram preparadas da mesma forma.

**Figura 4** - Etapas para o preparo da solução de EPS/*d*-limoneno



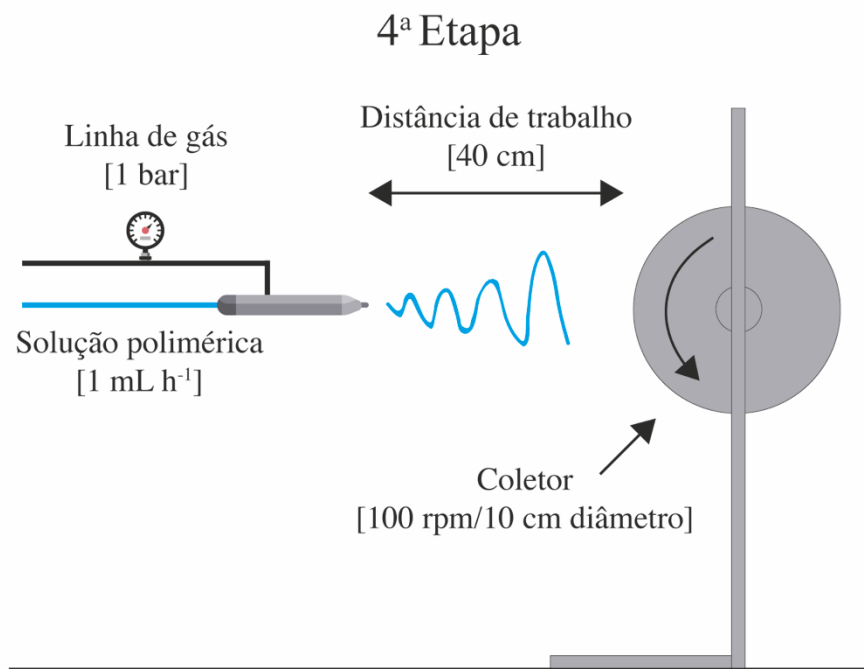
**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

### 3.2.2 *Produção de nanofibras de PS*

As fibras de PS foram produzidas utilizando o equipamento representado na Figura 5. Para cada solução, a distância do bocal ao coletor e pressão foram fixadas em 30 cm e 20 Psi, respectivamente, enquanto a taxa de alimentação da solução foi variada de 1 até 9 mL h<sup>-1</sup>. As fibras foram coletadas em um coletor giratório (180 rpm) durante 5 min sobre uma folha de papel alumínio e sobre as membranas de celulose bacteriana para posterior análise.



**Figura 5** - Sistema utilizado para o *solution blow spinning*



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

### 3.3 Técnicas de caracterização

#### 3.3.1 Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas

O *d*-limoneno proveniente da Citrosuco foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (GC-MS). A análise foi executada em um cromatógrafo modelo 7890B e espectrômetro modelo 5977A da marca Agilent Technologies, coluna capilar HP-5ms (30  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ ), a programação de temperatura utilizada foi de 70 °C até 180 °C com uma taxa de 4 °C min<sup>-1</sup> e 180 °C até 250 °C com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, temperatura da linha de transferência em 290 °C, ionização de elétrons a 70 eV e pressão constante a 9,3825 Psi. O Hélio foi empregado como gás de arraste com vazão de 1 mL h<sup>-1</sup> e injeção Slipt de 1:50. Utilizou-se o acetato de etila como solvente e concentração da amostra de 1  $\mu\text{L mL}^{-1}$ . A análise teve duração de 40 min e após a separação por Cromatografia Gasosa dos componentes presentes na amostra, os espectros de massas foram obtidos para todos os componentes e comparados com o banco de dados da Agilent (NIST, Wiley/NIST e Maurer-PflegerWeber Drug).

### 3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi efetuada em um equipamento VERTEX 70, BRUKER. A amostra foi analisada na região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , tempo de varredura de 160 s no modo de *attenuated total reflectance* (ATR) utilizando um cristal de diamante.

### 3.3.3 Difratometria de raios-X

A celulose bacteriana foi caracterizada pela técnica de difratometria de raios-X (DRX) com o intuito de investigar sua estrutura cristalina. A análise foi executada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XDR 6000, utilizando a radiação da borda  $K\alpha$  do cobre ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) sob corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. O difratograma foi coletado com varredura de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $90^\circ$  com passo angular de  $1^\circ$  por minuto.

### 3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial

As propriedades térmicas dos materiais foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*). A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio (fluxo de  $\text{N}_2$  de 60  $\text{mL min}^{-1}$ ), com a taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $10^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$ . O equipamento utilizado foi DSC 2910 da TA Instruments. As amostras foram inseridas em um cadinho de alumínio e seladas hermeticamente, um cadinho vazio foi utilizado como referência em todas as medidas.

### 3.3.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG, do inglês *thermogravimetric analysis*) das amostras foi realizada em um instrumento SDT Q600: 1327 TA Instruments, com atmosfera de  $\text{N}_2$  com fluxo de 100  $\text{mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $30^\circ\text{C}$  até  $600^\circ\text{C}$ , empregando cadinhos de alumina.

### 3.3.6 Análise mecânica

A análise mecânica foi conduzida em um equipamento Instron EMIC 23-30. As análises foram realizadas com cinco corpos de prova de dimensões de 20 mm x 20 mm e espessura de 0,01 mm foram submetidos a uma velocidade de ensaio de 100  $\text{mm min}^{-1}$  e cinco corpos de prova foram utilizados.

### 3.3.7 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$

A análise estrutural de amostras de poliestireno expandido, frascos descartáveis e poliestireno proveniente da Sigma Aldrich, utilizado como padrão, foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  em um equipamento da marca BRUKER Avance III HD 600. As amostras de poliestireno foram dissolvidas em clorofórmio deuterado na concentração de  $8 \text{ mg mL}^{-1}$  para a análise em solução.

### 3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

As fibras de PS foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento JEOL – JSM 6510, com raio de ionização de 10 kV, distância de trabalho de 10 mm. Como o material não é condutor, foi depositado uma camada de ouro com espessura de 19 nm com o equipamento BAL-TEC, SCD 050.

### 3.3.9 Ângulo de contato

Estudou-se a molhabilidade dos materiais com medições do ângulo de contato da água com a superfície dos materiais de interesse, tais medidas foram realizadas em um equipamento CAM 101 – KSV *Instruments* equipado com uma câmera CCD (KGV-5000). Seis gotas de água destilada ( $2 \mu\text{L}$ ) foram adicionadas aleatoriamente sobre a superfície do material e o ângulo de contato foi determinado a temperatura ambiente. Imagens temporais da gota de água foram tiradas após 5 s e os ângulos de contato foram calculados por análise computacional usando o software KGV-500. O ângulo de contato da água para os materiais foi expresso como o valor médio de todas as medidas.

Para o estudo da molhabilidade da celulose bacteriana, utilizou-se a programação no modo rápido, devido ao seu caráter hidrofílico, o equipamento foi programado para registrar 30 imagens a cada 16 ms a partir do momento em que a gota entra em contato com o material. Para o estudo da hidrofobicidade do poliestireno, material altamente hidrofóbico, utilizou-se a programação no modo normal em que foram registradas uma imagem a cada 60 s a partir do momento em que a gota entra em contato com o material.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

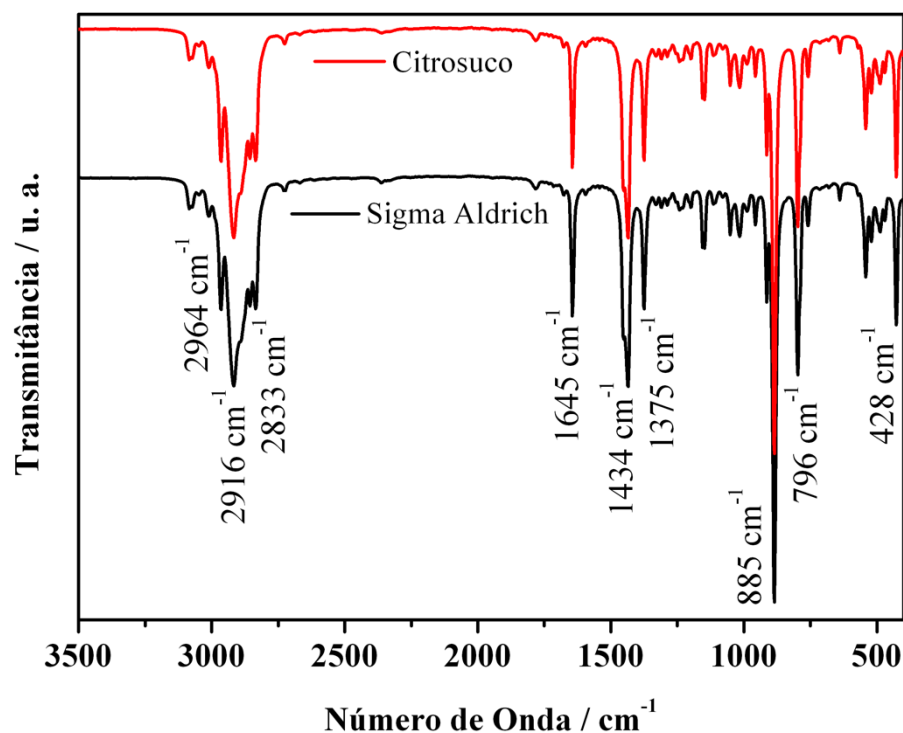
Para melhor discussão e interpretação dos resultados deste projeto, dividiu-se este item em estudo dos precursores, otimização da produção das nanofibras de PS e estudo das nanofibras de PS/CB.

### 4.1 Estudo dos precursores

Para estudar a viabilidade do uso do *d*-limoneno proveniente da produção de suco de laranja, realizou-se análises para a identificação da composição da amostra de *d*-limoneno proveniente da Citrosuco (empresa produtora de suco de laranja) e comparou-se os resultados com as análises do *d*-limoneno proveniente da Sigma Aldrich, que foi adotado como padrão.

Realizou-se a análise por espectrometria na região do infravermelho que está representada na Figura 6 e verificou-se que as amostras apresentam as mesmas bandas características do *d*-limoneno.

Figura 6 – Espectro na região do infravermelho médio das amostras de *d*-limoneno



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Na região de 2964, 2916 e 2833  $\text{cm}^{-1}$  pode-se observar as bandas características da vibração da ligação C-H de CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> do *d*-limoneno, enquanto a deformação angular do

C-H e dobramento da ligação C-H podem ser observadas em  $1434\text{ cm}^{-1}$ <sup>104</sup>. Em  $1645\text{ cm}^{-1}$  nota-se a banda referente ao estiramento da ligação C=C, presente na molécula do *d*-limoneno<sup>105</sup>. Nas regiões de  $796$  e  $885\text{ cm}^{-1}$  também pode-se observar outras vibrações das ligações associadas ao grupo metileno, como a ligação =C-H e o dobramento fora do plano do grupo metileno terminal, respectivamente<sup>106</sup>. Há também outras bandas vibracionais características do *d*-limoneno e que permitem sua identificação, como a banda em  $1375\text{ cm}^{-1}$  que se origina devido à deformação angular simétrica das ligações CH do grupo metileno e em  $1149\text{ cm}^{-1}$ , que representa as absorções de deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do metileno e também  $428\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à deformação angular assimétrica do CH<sub>2</sub><sup>107</sup>.

Dessa forma, a análise por IV possibilitou a identificação dos padrões de vibração das ligações características do *d*-limoneno, mostrando que os solventes proveniente de duas fontes não apresentaram diferenças. Os demais modos vibracionais dos espectros do *d*-limoneno estão representados na Tabela 1.

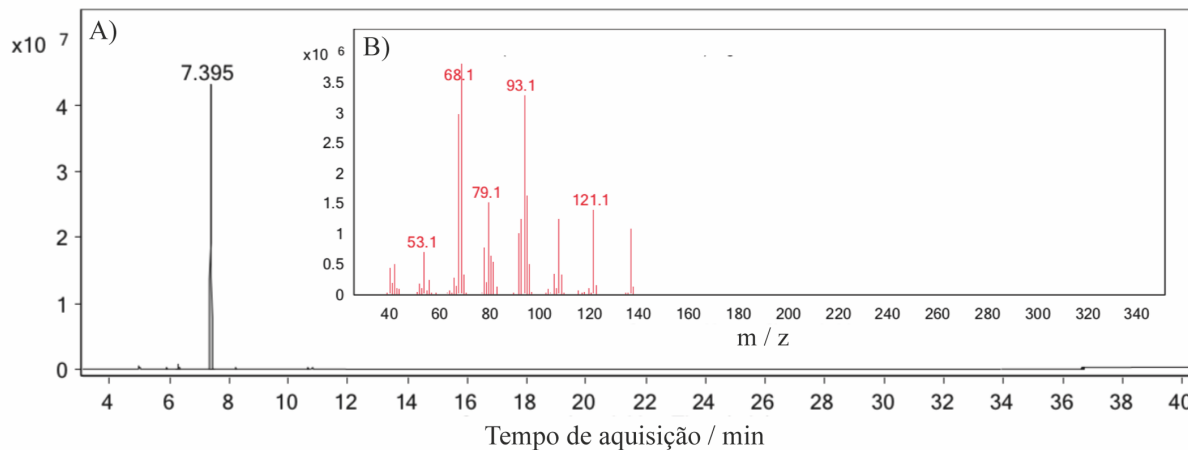
**Tabela 1** - Frequências das vibrações características do *d*-limoneno

| Modo vibracional                      | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| CH, CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> | 2964, 2916 e 2833                  |
| C-H e CH <sub>2</sub>                 | 1645, 1434 e 1375                  |
| =CH <sub>2</sub>                      | 885 e 796                          |
| CH <sub>2</sub>                       | 428                                |

**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

A análise por IV mostra que é possível utilizar o *d*-limoneno proveniente da produção de suco de laranja como solvente, uma vez que os espectros no IV não apresentaram diferenças. Com o intuito de reafirmar esta hipótese e identificar a pureza das amostras de *d*-limoneno utilizadas, realizou-se a análise por cromatografia gasosa e os resultados estão representadas na Figura 7 e Figura 8, respectivamente.

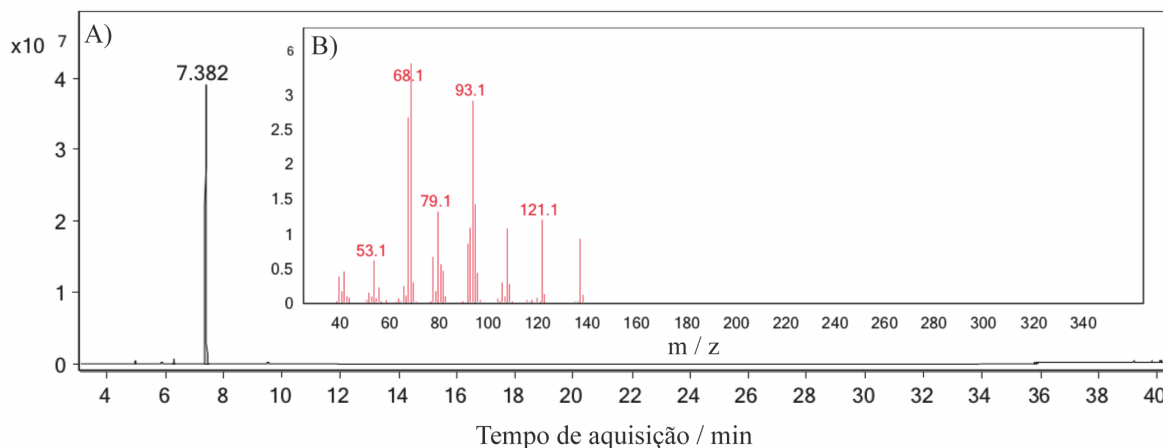
**Figura 7** - Espectros de A) cromatografia gasosa e B) massas do *d*-limoneno proveniente da Sigma Aldrich



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

A análise GC-MS foi realizada para estudar a pureza do *d*-limoneno utilizado e comparação com o padrão. A partir dessa análise, obteve-se os tempos de retenção 7,395 e 7,382, para as amostras de *d*-limoneno proveniente da Sigma Aldrich e Citrosuco, respectivamente. Ao comparar os resultados obtidos pela separação cromatográfica, pode-se inferir que amostra utilizada apresenta alto grau de pureza, sendo uma alternativa com menor custo e ambientalmente mais amigável. Com a integração dos picos obtidos por GC-MS, constata-se que a amostra utilizada apresenta grau de pureza de 99%, sendo os outros 1% são terpenos presentes na casca da laranja, tais como o  $\beta$ -mirceno<sup>39</sup>.

**Figura 8** - Espectros de A) cromatografia gasosa e B) massas do *d*-limoneno proveniente da Citrosuco



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

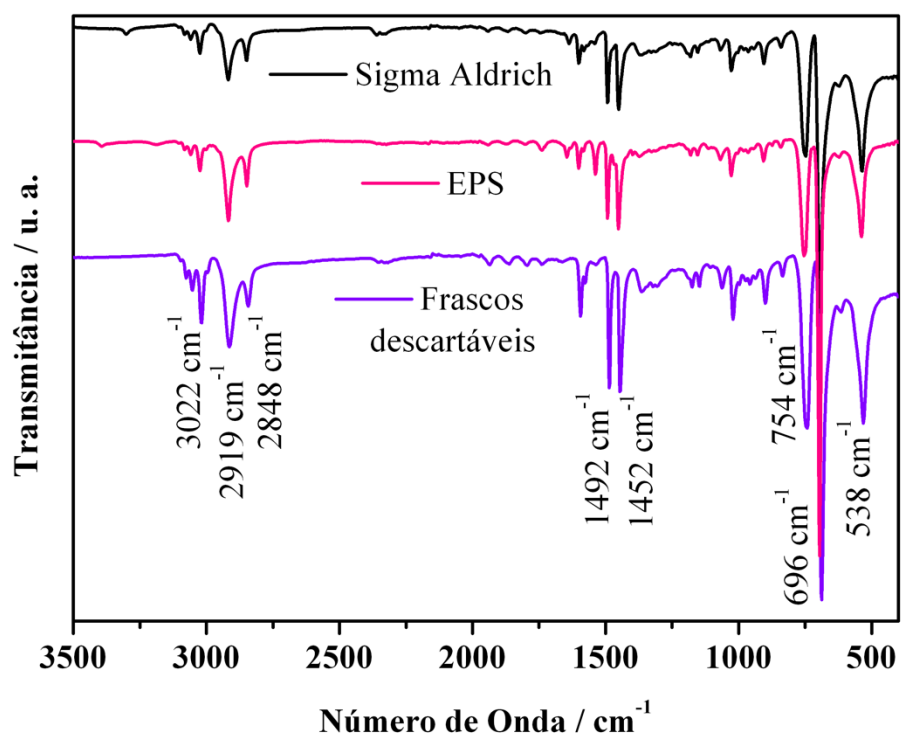
Nas figuras 7 B) e 8 B) estão representados os espectros de massas obtidos para as amostras de *d*-limoneno, os espectros apresentaram fragmentos idênticos que foram identificados de acordo com a relação massa/carga: 53,1: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>; 68,1: C<sub>5</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>; 79,1: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>; 93,1: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> e 121,1: C<sub>9</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, e com o auxílio do banco de dados da Agilent confirma-se a identidade do *d*-limoneno<sup>108</sup>. Essa análise mostra que o *d*-limoneno procedente da produção de suco de laranja se apresenta em um grau de pureza adequado para o seu uso como solvente, sendo assim, ambiental e economicamente viável.

As análises por IV e GC-MS mostraram que o *d*-limoneno proveniente da produção de suco de laranja não se difere do *d*-limoneno da Sigma Aldrich, adotado como padrão. Os espectros de IV mostraram os mesmos padrões de vibrações das ligações do *d*-limoneno, os cromatogramas obtidos apresentaram tempos de retenção semelhantes e ambos apresentaram uma pureza de 99% e os espectros de massas apresentaram fragmentos idênticos correspondentes ao *d*-limoneno confirmando a identidade do mesmo. Assim, pode-se justificar a viabilidade econômica e ambiental do uso do *d*-limoneno proveniente da produção de suco de laranja como solvente.

A fim de estudar a viabilidade do uso de PS proveniente de fontes alternativas, realizou-se análises para a identificação estrutural de PS proveniente de EPS e frascos descartáveis para posterior comparação com o PS da Sigma Aldrich, adotado como padrão. As amostras de PS foram caracterizadas por IV e os resultados estão representados na Figura 9. Os espectros obtidos mostraram que as amostras apresentam equivalência na maioria das bandas identificadas, podendo comprovar a viabilidade da obtenção de PS proveniente do EPS e frascos descartáveis.

Com os resultados obtidos, identificou-se os modos vibracionais das ligações características do poliestireno. A identificação da cadeia polimérica do poliestireno pode ser verificada pela presença das bandas em 2919 e 2848 cm<sup>-1</sup> que podem ser referentes ao estiramento da ligação C-H dos grupos CH e CH<sub>2</sub><sup>109</sup>. Um indicativo da presença de um anel aromático são as bandas em 3022 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-H do anel e em 1492 e 1452 cm<sup>-1</sup> que são devidas à deformação axial das ligações C=C do anel<sup>110</sup>. A presença de bandas na região de 650-900 cm<sup>-1</sup> também indica que a estrutura possui um anel aromático, sendo as bandas presentes em 754 cm<sup>-1</sup> e 538 cm<sup>-1</sup> referentes a deformação angular fora do plano de C-H de aromático, as demais bandas também são originárias das deformações angulares fora do plano da ligação C-H<sup>39</sup>. A banda mais intensa presente em 696 cm<sup>-1</sup> mostra que o anel benzênico é monossubstituído, correspondendo ao poliestireno representado na Figura 2 e corresponde a deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel<sup>111</sup>.

**Figura 9** - Espectros na região do infravermelho médio das amostras de PS



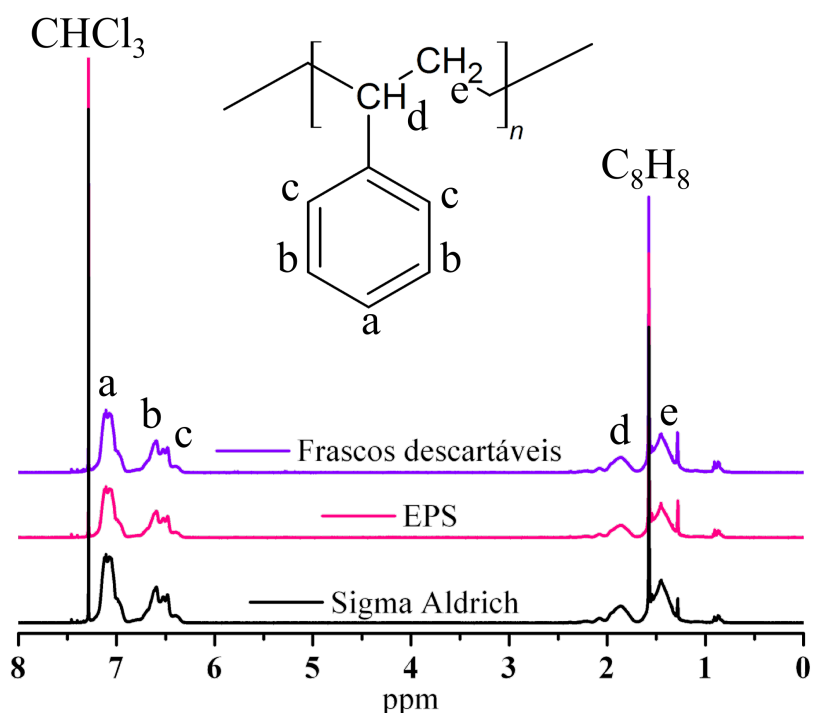
Fonte: Elaboração própria, 2019.

À vista disso, a análise por IV assegurou a identificação do PS proveniente de fontes diferentes e por apresentarem a maioria das bandas correspondentes à amostra da Sigma Aldrich (adotado como padrão), justifica-se a viabilidade econômica e ambiental do uso de PS proveniente do EPS ou de frascos descartáveis.

Com o propósito de confirmar a viabilidade do uso do PS de fontes alternativas, a análise por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  foi efetuada para comparação das amostras de PS e os resultados estão representados na Figura 10.



**Figura 10** - Espectro de ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$  das amostras de PS



Fonte: Elaboração própria, 2019.

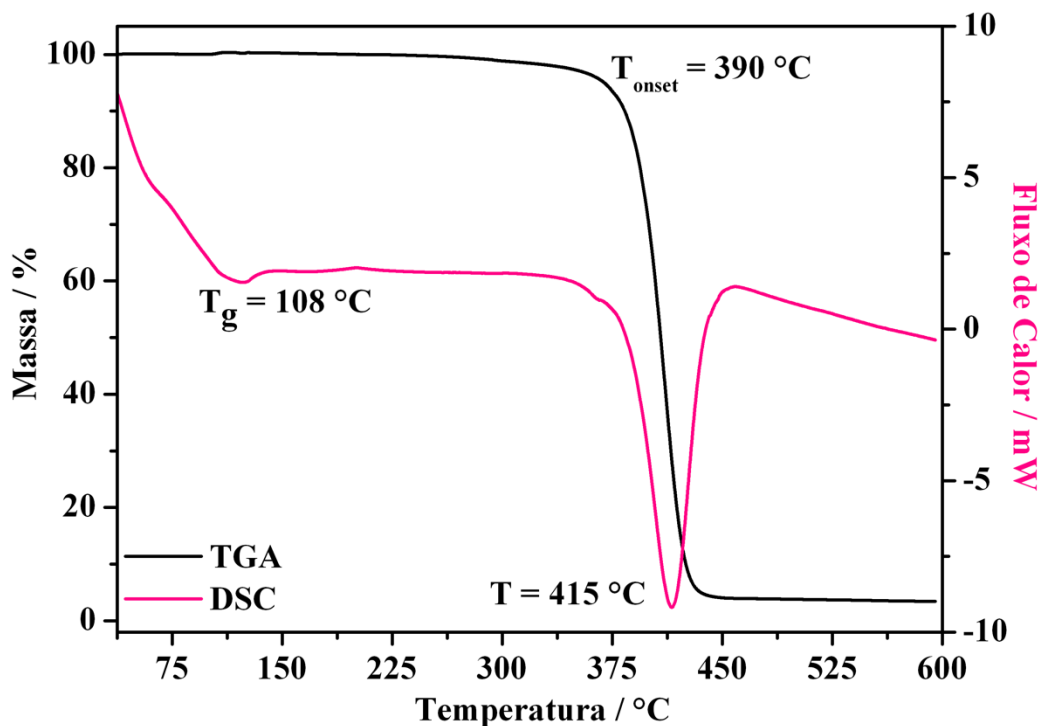
Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos apresentaram muitas semelhanças, indicando que o EPS e os frascos descartáveis, podem ser uma alternativa ao poliestireno comercial. Os sinais representados pelas letras “a” e “b” são referentes aos átomos de hidrogênios indicados na fórmula estrutural e por estarem em um ambiente químico semelhante, resultam em um sinal estendido. O átomo de hidrogênio representado pela letra “c” está em ambiente químico diferente dos outros hidrogênios e por isso o sinal está deslocado para a direita. Os hidrogênios representados pelas letras “a”, “b” e “c” estão localizados em desvios químicos entre 6 ppm e 8 ppm, pois estão ligados diretamente ao anel benzênico, de maior eletronegatividade e em função disso seu deslocamento químico ocorre em valores maiores. Já os átomos de hidrogênio representados pelas letras “d” e “e” estão localizados entre 1 ppm e 2 ppm, devido a eletronegatividade do átomo de carbono ser menor quando comparada à eletronegatividade do anel benzênico. O sinal em aproximadamente 1,50 ppm é referente a presença do monômero estireno na amostra, enquanto o sinal observado em 7,29 ppm é referente à presença de clorofórmio no clorofórmio deuterado utilizado como solvente<sup>112</sup>. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das amostras PS proveniente do EPS, frascos descartáveis e Sigma Aldrich mostram que não existem diferenças estruturais entre as diferentes fontes de PS, de maneira que a utilização do

EPS ou frascos descartáveis como fonte de PS se mostra mais economicamente e ambientalmente atrativa<sup>113; 114</sup>.

Com o propósito de estudar as propriedades térmicas do PS antes e após a produção das nanofibras de PS, as análises por DSC e TGA foram realizadas e estão representadas na Figura 11. A partir da curva DSC, identificou-se o evento em torno de 108 °C correspondente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), transição de segunda ordem que está relacionada com a variação da entropia, influenciando assim a mobilidade das cadeias poliméricas. O evento endotérmico observado na curva DSC em torno de  $T = 415$  °C corresponde a degradação das cadeias poliméricas devido ao aumento de temperatura. Este resultado está próximo aos valores encontrados na literatura para o PS (em torno de 419 °C)<sup>71</sup>.

A partir do resultado da análise por TGA observou-se que a degradação do polímero inicia-se em  $T = 390$  °C e termina em  $T = 450$  °C com 95,94% de perda de massa devido ao processo de degradação do PS<sup>71; 115</sup>. Com base nessa análise, foi possível a comparação das propriedades térmicas do PS e das nanofibras de PS para a verificação da influência da solubilização do polímero seguido da produção das nanofibras de PS nas propriedades térmicas do PS.

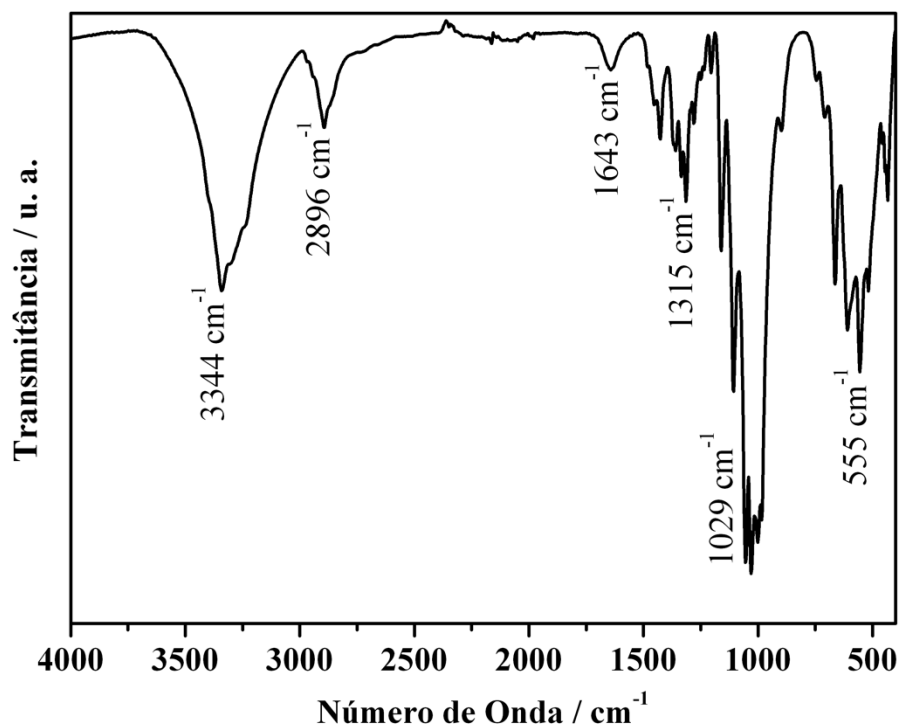
Figura 11 - Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória do PS



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Com o propósito de estudar a estrutura da CB, realizou-se a análise por IV que está representada na Figura 12.

**Figura 12** - Espectro na região do infravermelho médio da CB



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Uma das bandas características da CB é a banda em  $3344 \text{ cm}^{-1}$  a qual é devida à vibração das ligações O-H presentes na estrutura da CB. A banda presente em  $2896 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H de alcanos e estiramento simétrico e assimétrico de  $\text{CH}_2$ . Em  $1643 \text{ cm}^{-1}$  está presente a banda referente à deformação H-O-H da água absorvida pela CB.<sup>116</sup> Na região entre  $1440 \text{ cm}^{-1}$  a  $1220 \text{ cm}^{-1}$  tem-se a vibração das ligações C-O-H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ <sup>117</sup>. As demais bandas estão representadas na Tabela 2.

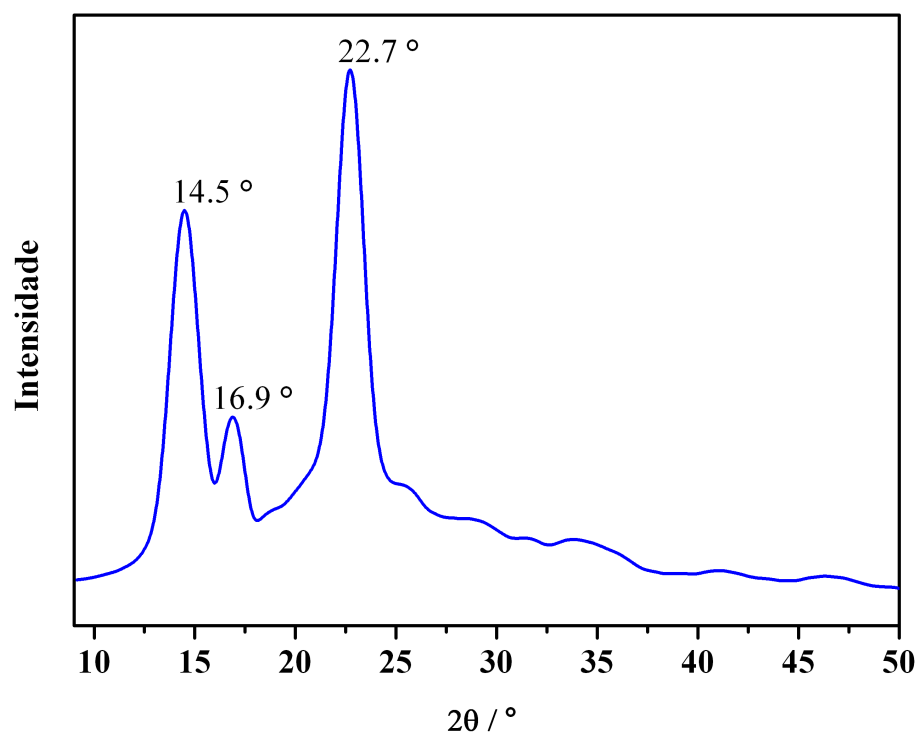
**Tabela 2** - Frequências das vibrações características da CB

| <b>Modo vibracional</b>      | <b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b> |
|------------------------------|---|
| O-H                          | 3400 – 3300                             |
| C-H e CH <sub>2</sub>        | 2900                                    |
| O-H deformação               | ~1600                                   |
| C-O-H                        | 1440 – 1220                             |
| C-O                          | 1260 – 1000                             |
| <i>v<sub>s</sub></i> C-O/C-C | ~1060                                   |
| <i>v</i> C-O/C-C             | ~1029                                   |
| δ OH fora do plano           | 400 – 700                               |

**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

A análise por difratometria de raios-X da CB foi realizada para o conhecimento de sua estrutura cristalina e está representada na Figura 13. A CB apresenta elevada cristalinidade devido à sua alta pureza química quando comparada com a celulose vegetal, por isso, observa-se no difratograma a difração em três ângulos 14,5, 16,9 e 22,7 °. Cada pico difratado apresenta uma contribuição das difrações correspondentes as fases I $\alpha$  e I $\beta$ , devido às sobreposições das reflexões dos planos 100I $\alpha$ , 110I $\beta$  e 010I $\alpha$  em 14,5 ° e dos planos 110I $\alpha$  e 200I $\beta$  em 22,7 °<sup>117, 118</sup>. Os picos representados no difratograma são alargados e isso é devido ao caráter amorfo da celulose, que corresponde a uma das características de materiais poliméricos, possuindo espectro de difração de raios-X mais alargados<sup>117, 118</sup>.

**Figura 13** – Difratometria de raios-X da CB



Fonte: Elaboração própria, 2019.

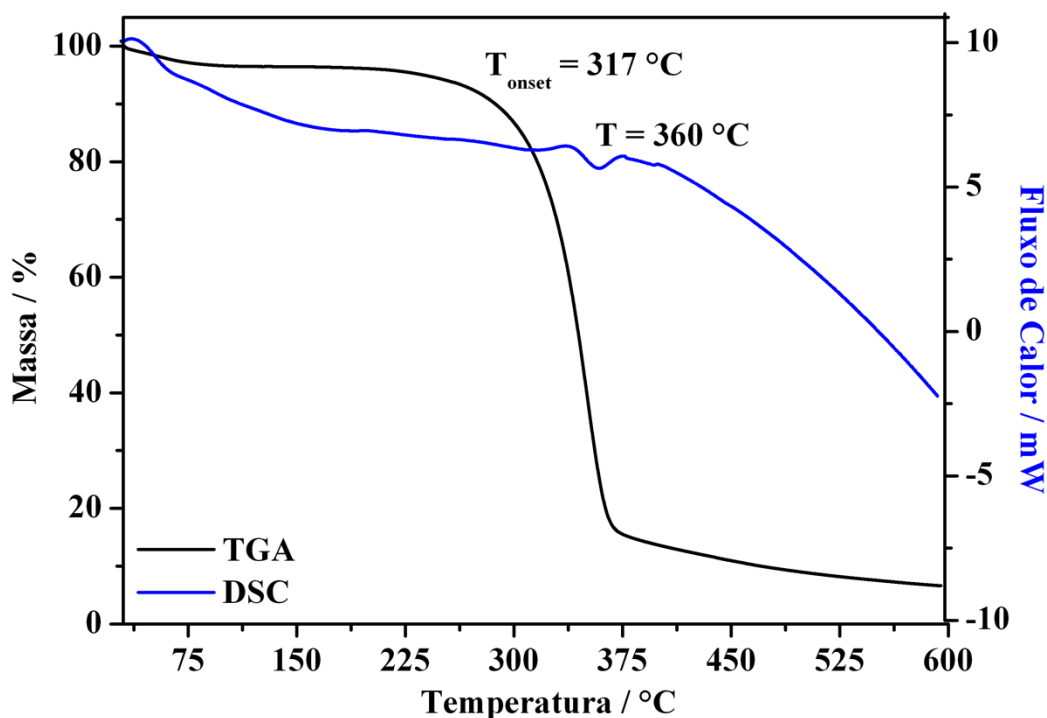
O índice de cristalinidade da CB pode ser calculado pela integração dos picos obtidos no difratograma representado na Figura 13 e com o uso da equação (1):

$$\text{Cristalinidade (\%)} = 100 \times \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (1)$$

onde  $I_c$  e  $I_a$  correspondem as áreas dos picos das regiões cristalina amorfa, respectivamente. O valor de 69% de cristalinidade encontrado para a CB está próximo dos valores encontrados na literatura e essa diferença pode ser referente ao processo de produção e secagem da CB<sup>117, 118</sup>.

A fim de estudar as propriedades térmicas da CB, as análises por DSC e TGA foram analisadas e estão representadas na Figura 14 e na Tabela 3.

**Figura 14** – Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória da CB



Fonte: Elaboração própria, 2019.

A primeira etapa com perda de massa de 20,61% na curva TGA está relacionada a volatilização da água, que entra em ebulição a 100 °C, confirmando que a CB absorve água do meio ambiente. A volatilização da água é um processo de desidratação, já que a eliminação de água pode envolver ligações inter e intramolecular das unidades de glicose entre os resíduos adjacentes de celulose, por isso apresenta-se como um decaimento endotérmico na curva DSC entre 50 °C e 317 °C. A segunda etapa ocorre entre 317 °C e 360 °C, e observa-se uma perda de massa de 55,96% decorrente do processo de degradação da celulose, tais como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguido pela formação de resíduos carbonáceos e corresponde a um pico endotérmico da curva DSC<sup>118</sup>.

**Tabela 3** – Etapas de perda de massa relacionadas à degradação térmica da CB

| Etapa | Temperatura     | Perda de massa           |
|-------|-----------------|--------------------------|
| 1     | 35 °C a 317 °C  | 100% - 79,39% = 20,61%   |
| 2     | 317 °C a 360 °C | 79,39% - 23,43% = 55,96% |

Fonte: Elaboração própria, 2019.

A CB foi escolhida como plataforma para as nanofibras em razão das suas propriedades mecânicas e para a constatação dessas propriedades, realizou-se os ensaios mecânicos para as membranas de CB que estão representados a seguir na Tabela 4. Os valores obtidos para as amostras de CB estão de acordo com a literatura, confirmando que a CB apresenta excelentes propriedades mecânicas e se mostra como um material interessante para o suporte das nanofibras, conservação da forma do material PS-CB durante seu manuseio e aplicação<sup>119; 120</sup>. As propriedades de flexibilidade da CB são confirmadas pela deformação na ruptura, o valor de 28,92% obtido indica que a CB é uma plataforma conformável podendo se adaptar a qualquer superfície<sup>121</sup>.

**Tabela 4 - Resultados dos ensaios mecânicos da CB**

| <b>CB</b> | <b>Módulo Elástico (GPa)</b> | <b>Tensão na ruptura (MPa)</b> | <b>Deformação na ruptura (%)</b> |
|-----------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
|           | <b>4,61 ± 0,91</b>           | <b>347,78 ± 33,63</b>          | <b>19,77 ± 7,72</b>              |

**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

A partir das caracterizações dos precursores utilizados neste trabalho, estudou-se suas propriedades físico-químicas que corroboraram para comprovar o uso de um solvente proveniente da produção do suco de laranja, o poliestireno proveniente de embalagens de poliestireno expandido e a celulose bacteriana como plataforma para o suporte das nanofibras de poliestireno. A pureza do *d*-limoneno identificada pela análise por GC-MS é adequada para o seu uso como solvente proveniente de fonte renovável e com menor impacto ambiental. Comprovou-se através da análise por RMN de <sup>1</sup>H que o uso do EPS como fonte alternativa e com menor custo para a obtenção do PS é viável, uma vez que esta análise mostrou que ambas as amostras são idênticas. As análises estruturais, térmicas e mecânicas da CB corroboraram para mostrar que o seu uso como plataforma para as nanofibras de PS é interessante, pois contribui para manuseio durante a aplicação e potencial de aplicabilidade do material a partir da incorporação de compostos e fármacos nas membranas de CB.

## 4.2 Otimização da produção das nanofibras de PS

Para a produção com êxito das nanofibras poliméricas, foi realizado um estudo sistemático sobre as condições do processamento objetivando a produção de nanofibras homogêneas sem a presença de defeitos. Para isso, foram testados diferentes parâmetros de solução (concentração, viscosidade e solvente) e parâmetros experimentais (taxa de alimentação da solução polimérica, pressão do ar e distância de trabalho). No presente trabalho, serão apresentados os resultados representativos obtidos após estudo preliminar para determinar as melhores condições experimentais.

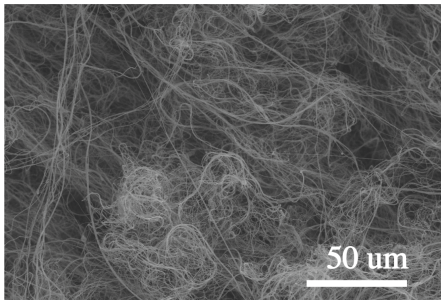
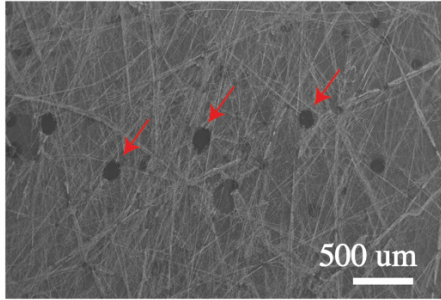
O estudo da produção de nanofibras de PS iniciou-se com a concentração de 15% PS em *d*-limoneno, nesta concentração, verificou-se a formação de nanofibras e não foi possível coletá-las. Em seguida, a concentração foi aumentada para 20%, 25% até 28%, onde verificou-se que a solução estava muito viscosa e o jato polimérico estava constantemente instável.

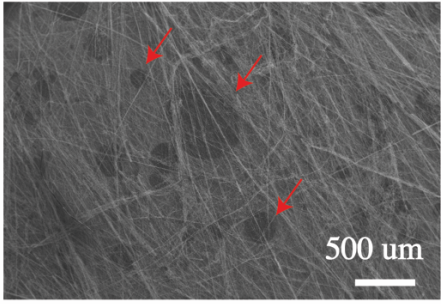
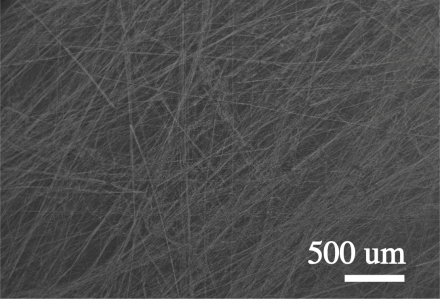
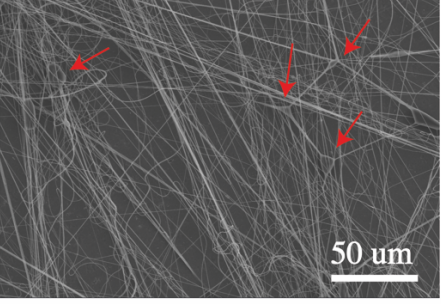
Dentre as taxas de alimentação da solução polimérica estudada, as melhores mantas de nanofibras foram obtidas com a concentração de 27% e com a taxa de 1 mL h<sup>-1</sup>, pois o jato polimérico se manteve estável e o solvente foi completamente evaporado, não apresentando gotas de solução nas fibras coletadas. As nanofibras produzidas utilizando a taxa de alimentação de 2 mL h<sup>-1</sup> até 9 mL h<sup>-1</sup> apresentaram gotas de solução nas mantas finais, que é devido a não evaporação completa do solvente. Para essas taxas o jato polimérico estava instável e observou-se um acúmulo de solução no bocal interno.

A Tabela 5 mostra os estudos realizados para cada concentração, os parâmetros utilizados e os resultados obtidos. O estudo da taxa de alimentação da solução iniciou-se em 1 mL h<sup>-1</sup> com o incremento de 1 mL h<sup>-1</sup> a cada teste realizado até 9 mL h<sup>-1</sup>. A temperatura e a umidade nos dias em que foram realizados os estudos estavam entre 25 ± 1 °C e 41 ± 2%, respectivamente.



**Tabela 5** – Otimização da concentração e taxa de injeção para a produção das fibras.

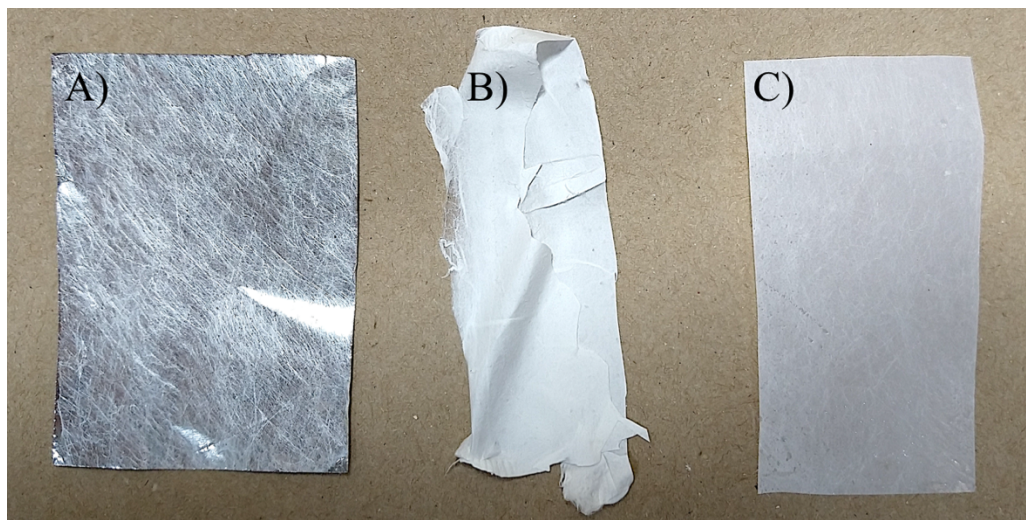
| Concentração da solução | Taxa de injeção (mL h <sup>-1</sup> ) | Resultados obtidos  |
|-------------------------|---------------------------------------|---|
| 15%                     | 1-9                                   | Fibras muito finas que não alcançaram o coletor e se espalharam pela capela   |
| 20%                     | 1-9                                   | <p>Algumas fibras foram coletadas, entretanto, a maior parte não alcançou o coletor e se espalhou pela capela</p>    |
| 25%                     | 1-9                                   | <p>Poucas fibras foram coletadas pelo coletor, sendo a maior parte espalhada na capela, observou-se solvente nas fibras e o jato polimérico estava instável e por isso, observa-se os defeitos indicados pelas setas</p>  |
| 26%                     | 1-9                                   | As fibras coletadas estavam com diversas gotas de solvente, o jato polimérico estava instável e por isso, observa-se os defeitos indicados pelas setas  |

|     |     |  |
|-----|-----|--|
|     |     |    |
| 27% | 1   | <p>O jato polimérico estava estável resultando em fibras sem defeitos e gotas de solvente</p>    |
|     | 2-9 | <p>Fibras com gotas de solvente e jato polimérico instável</p>   |
| 28% | 1-9 | <p>Fibras com gotas de solvente, jato polimérico instável e acúmulo de solução na agulha, resultando em fibras com defeitos indicados pelas setas</p>  |

Fonte: Elaboração própria, 2019.

A partir desses estudos realizados, concluiu-se que a melhor concentração para a produção de nanofibras de PS é com o uso de uma solução e 27% de PS em *d*-limoneno. Após a otimização dos parâmetros de processamento, a CB foi fixada no coletor e nanofibras de PS foram produzidas sobre a mesma durante 5 min e 1 h, como está representado na Figura 15. Obteve-se uma manta de fibras uniforme e sem gotas de solvente.

**Figura 15** – A) Nanofibras de PS produzidas durante 5 min e em B) durante 1 h sobre o papel alumínio, em C) Nanofibras de PS suportadas sobre a CB

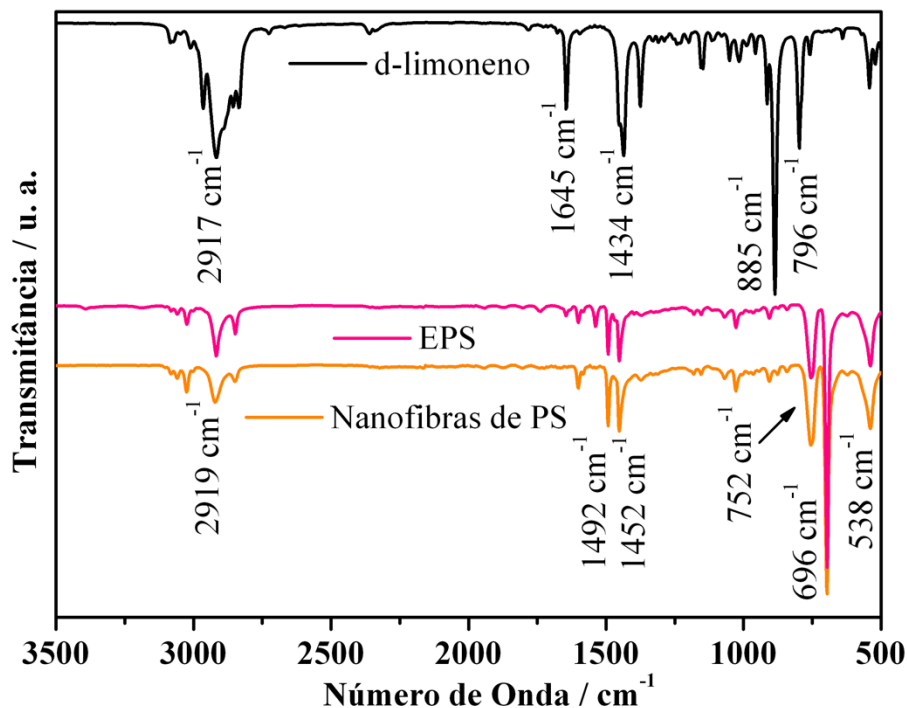


**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

### 4.3 Estudo das propriedades físico-químicas das nanofibras de PS/CB

As nanofibras de PS foram analisadas por IV e comparadas com os espectros no IV do PS e do *d*-limoneno para o estudo estrutural, verificação se houve alguma mudança do padrão de vibração das ligações poliméricas e também se há solvente residual nas nanofibras produzidas. Após o processo de produção das nanofibras de PS, houve uma alteração no espectro do IV representado na Figura 16 na região de  $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1645 \text{ cm}^{-1}$  é devido a vibração da ligação  $=\text{CH}_2$  e por isso está presente tanto no espectro do *d*-limoneno quanto no espectro do PS, pois o *d*-limoneno apresenta o grupo  $=\text{CH}_2$  na sua estrutura e no caso do poliestireno, pode ser referente a resquícios do monômero estireno do processo de polimerização. Com o IV não identificou-se a presença do *d*-limoneno residual, visto que, pode estar em uma concentração abaixo do nível de detecção por IV, não sendo suficiente para apresentar as bandas referentes ao *d*-limoneno no espectro das fibras.

**Figura 16** - Espectro na região do infravermelho médio do *d*-limoneno, EPS e nanofibras de PS



Fonte: Elaboração própria, 2019.

As nanofibras obtidas também foram analisadas por DSC e TGA para o estudo das propriedades térmicas e comparação com o PS, os resultados estão representados na Figura 17. Na tabela 6 está representada as etapas de perda de massa relacionadas à degradação térmica das nanofibras de PS.

**Tabela 6** – Etapas de perda de massa relacionadas à degradação térmica das nanofibras de PS

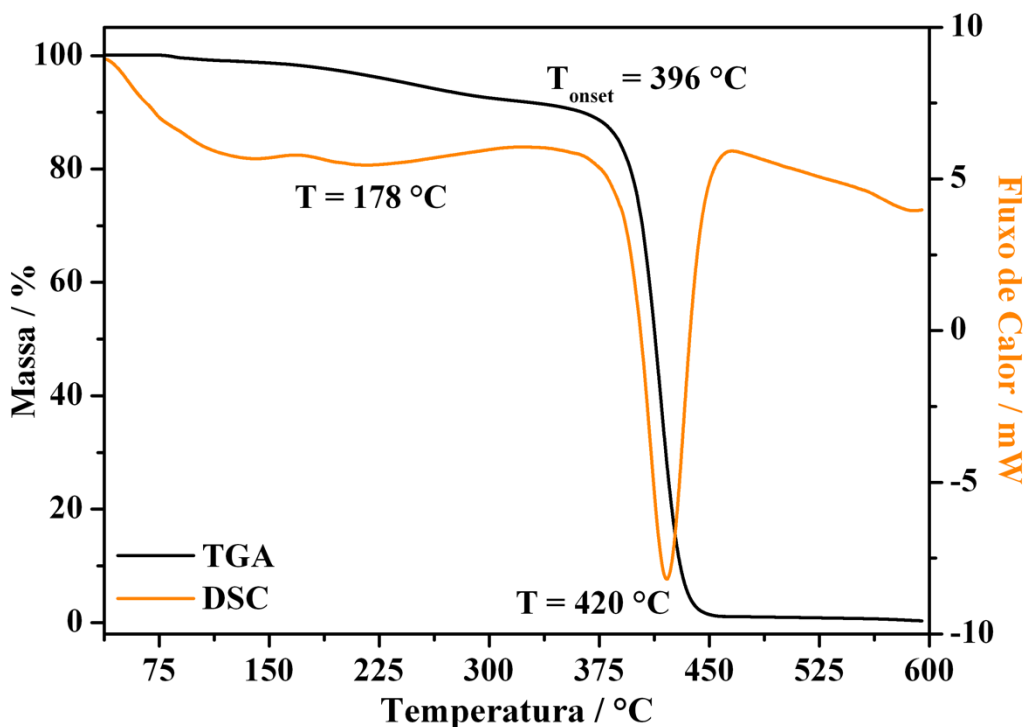
| Etapa | Temperatura     | Perda de massa |
|-------|-----------------|----------------|
| 1     | 35 °C a 396 °C  | 19,90%         |
| 2     | 396 °C a 420 °C | 49,42%         |

Fonte: Elaboração própria, 2019.

Na etapa 1 com perda de massa de 19,90%, nota-se que a curva TGA decresce com mais intensidade quando comparada com a curva TGA do PS. Isso pode ser referente a evaporação residual do *d*-limoneno que apresenta uma temperatura de ebulição ~ 178 °C, como também a volatilização a água em 100 °C. A degradação das nanofibras ocorre na etapa 2 com perda de massa de 49,42%. Os valores encontrados para a degradação das nanofibras de PS e para o PS

são próximos, a temperatura em que se inicia o processo de degradação para as nanofibras é em  $T = 396\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto que a temperatura de degradação do PS obtida foi em torno de  $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>122; 123</sup>.

**Figura 17** – Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória das nanofibras de PS

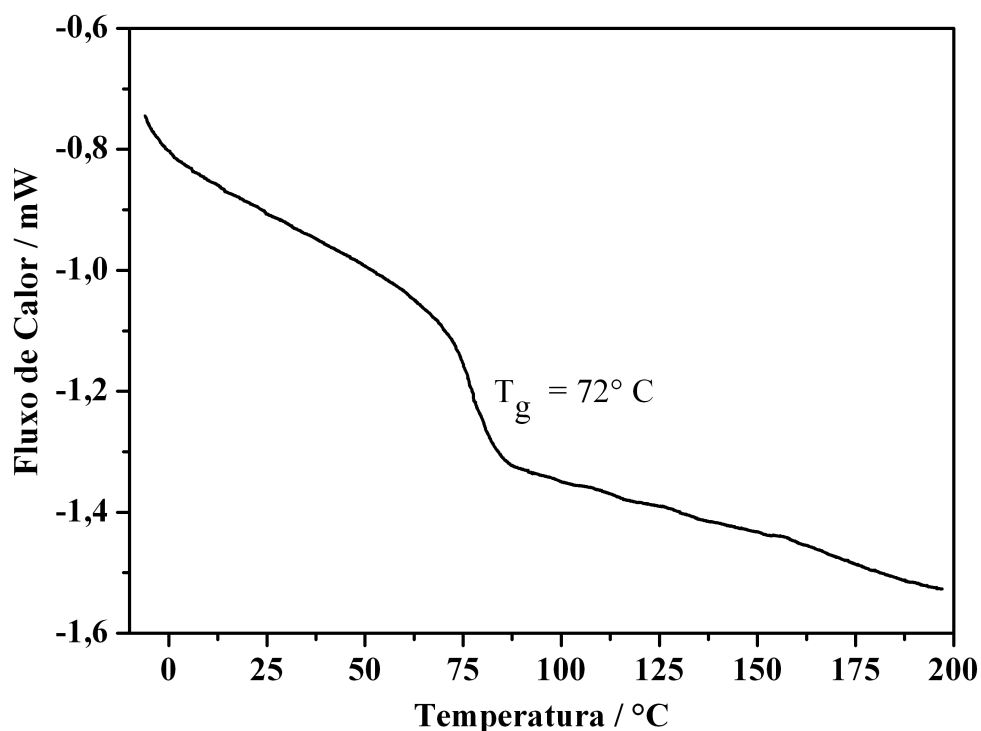


Fonte: Elaboração própria, 2019.

Para o auxílio na investigação da temperatura de transição vítrea das nanofibras de PS, realizou-se novamente a análise por DSC. Primeiro realizou um aquecimento da amostra até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em seguida um resfriamento até  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o aquecimento novamente para eliminar a história térmica do polímero e estudar a  $T_g$  das nanofibras.

Através da análise representada na Figura 18, observou-se a ocorrência de um evento endotérmico em  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$  referente a  $T_g$  das nanofibras de PS. O valor encontrado para as nanofibras é inferior ao encontrado para o PS ( $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), essa alteração pode ser referente a interferência do *d*-limoneno residual, atuando como um plastificante, promovendo maior mobilidade das cadeias poliméricas. Estudos sobre o comportamento semelhante entre polímero/óleo também foram reportados por Miranda *et al.* e Bonan *et al.*<sup>139; 124</sup>.

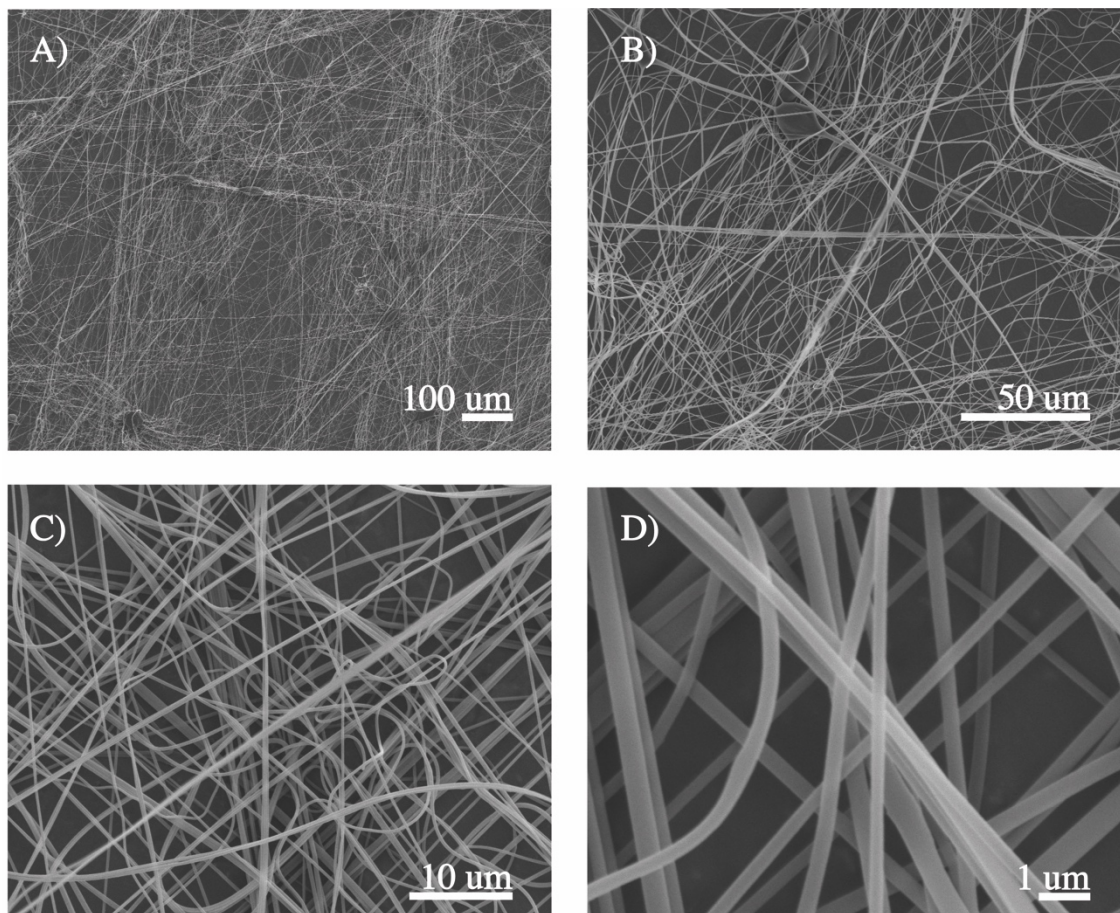
**Figura 18** – Calorimetria diferencial exploratória das nanofibras de PS



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

A análise por microscopia eletrônica de varredura auxiliou no estudo da morfologia das nanofibras e as micrografias obtidas estão representadas na Figura 19. A partir dessa análise, verificou-se que a partir da otimização dos parâmetros para a produção das nanofibras de PS possibilitou a obtenção de nanofibras sem pontos de concentração (defeitos) e sem gotas de solvente. Por meio das micrografias mediou-se os diâmetros das nanofibras obtidas e os resultados estão representados na Figura 20.

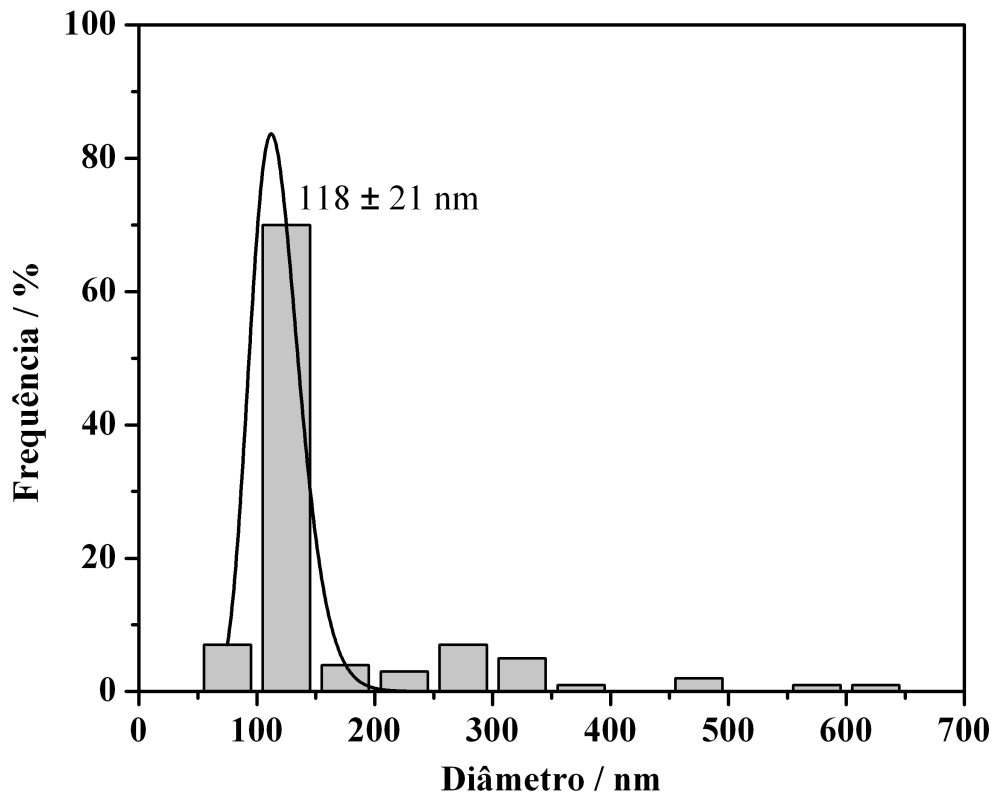
**Figura 19** - Micrografias das nanofibras de PS ampliadas 100 (A), 500 (B), 2000 (C) e 10000 vezes (D)



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

O diâmetro das nanofibras de PS foi calculado por meio da contagem de cem nanofibras obtidas nas micrografias e com o auxílio do programa ImageJ. Cerca de 70% das nanofibras apresentaram diâmetros de  $118 \pm 21$  nm. Na literatura, apenas um estudo foi encontrado para a produção de fibras de PS utilizando *d*-limoneno em conjunto com a técnica de SBS, e o diâmetro médio obtido foi de  $327 \pm 88$  nm<sup>39</sup> Por isso, para a comparação com trabalhos similares, na Tabela 6 está representada uma pesquisa bibliográfica dos estudos da produção de fibras de PS utilizando o SBS e a eletrofiação.

**Figura 20** - Distribuição da frequência dos diâmetros das nanofibras de PS



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

Foram encontradas apenas alguns trabalhos que produzem fibras de PS por SB-Spinning, sendo a maioria dos trabalhos reportados na literatura com uso da eletrospinning, entretanto os solventes utilizados foram DMF, THF, acetato de etila, m-Cresol, clorofórmio, tolueno e acetona e os diâmetros de fibras encontrados para os autores mencionados variam de 0,1 até 19  $\mu\text{m}$ , que são consideravelmente maiores do que os diâmetros obtidos para as nanofibras de PS reportadas neste trabalho. Apenas um trabalho com a proposta do uso de um polímero reciclado e um solvente verde foi encontrado, entretanto as fibras obtidas com a concentração de 25% e 30% de PS/óleo da laranja apresentaram um diâmetro de  $327 \pm 88 \text{ nm}$  e  $447 \pm 112 \text{ nm}$ , respectivamente<sup>39</sup>.



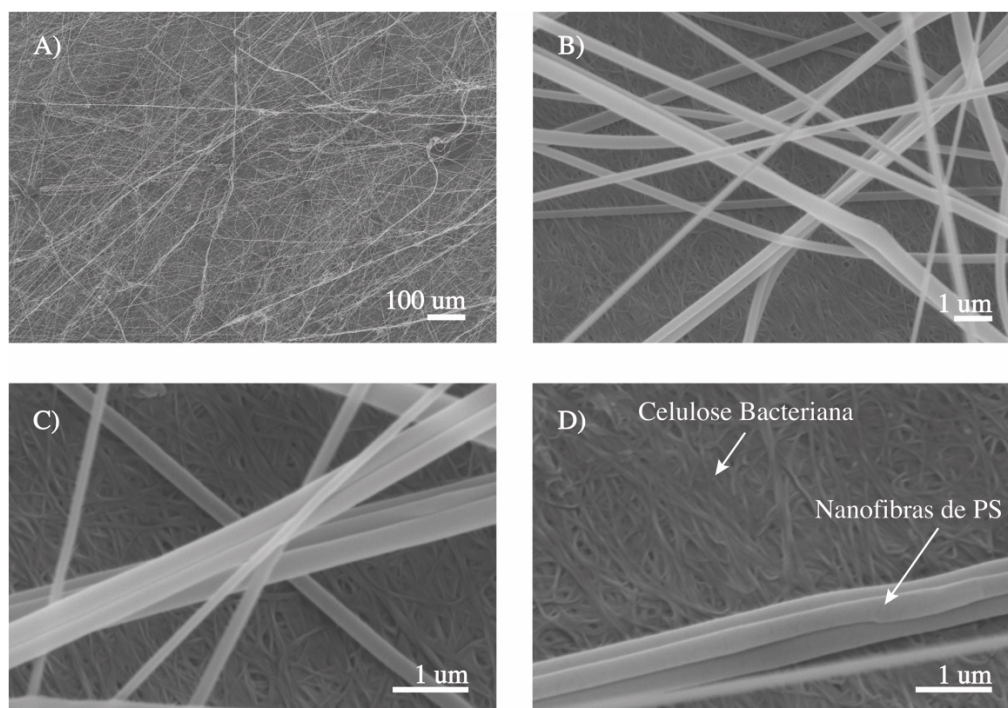
**Tabela 6** – Pesquisa bibliográfica sobre a produção de fibras de PS

| Técnica                 | Solvente                        | Diâmetro das fibras   | Aplicação / Ano / Referência   |
|-------------------------|---------------------------------|---|--|
| Solution Blown Spinning | Tolueno, DMF e acetato de etila | 0,222 $\mu\text{m} \pm 0,115 \mu\text{m}$ , 0,613 $\mu\text{m} \pm 0,151 \mu\text{m}$ e 0,635 $\mu\text{m} \pm 0,336 \mu\text{m}$ | Proposta de reciclagem para resíduos de poliestireno expandido por dissolução de polímero e agregação de valor através da produção de fibras. 2019. <sup>69</sup>  |
| Solution Blown Spinning | <i>d</i> -limoneno<br>Tolueno   | 327 nm $\pm 88$ nm e 447 nm $\pm 112$ nm<br>456 nm $\pm 100$ e 510 nm $\pm 167$ nm  | Viabilidade do uso do <i>d</i> -limoneno para a produção de fibras. Estudo comparativo entre as fibras de PS/ <i>d</i> -limoneno e PS/tolueno. 2018. <sup>39</sup> |
| Eletrofiação            | DMF                             | 1 $\mu\text{m} - 4,5 \mu\text{m}$   | <i>Scaffolds</i> para regeneração óssea. <sup>62</sup>   |
| Eletrofiação            | DMF/<br>THF (1:3)               | 0,7 $\mu\text{m} - 19 \mu\text{m}$  | Estudo da interação de células com os <i>scaffolds</i> de PS para aplicação na engenharia tecidual. 2016. <sup>67</sup>  |
| Eletrofiação            | CHCL <sub>3</sub>               | 0,8 $\mu\text{m} - 2,1 \mu\text{m}$   | Estudos comparativos entre o alinhamento das fibras e os parâmetros de processamento. 2015. <sup>125</sup>   |
| Eletrofiação            | DMF +<br>THF                    | 0,903 $\mu\text{m} - 1,136 \mu\text{m}$   | Estudo comparativos sobre a influência dos parâmetros e o alinhamento das fibras diâmetro. 2015. <sup>126</sup>  |
| Eletrofiação            | Acetona/<br>DMF (2:1)           | 915,8 nm  | Comparação das fibras obtidas por eletrofiação e <i>disc-electrospinning</i> . 2012. <sup>109</sup>  |
| Eletrofiação            | THF                             | 15 $\mu\text{m}$  | Controle da morfologia das fibras de PS através da influência da umidade e do peso molecular. 2004 <sup>127</sup>  |
| Eletrofiação            | m-Cresol, tolueno, THF e DMF    | 0,21 nm, 1,3 nm – 1,6 nm, 1,6 - 4,5 nm e 0,43 nm  | Estudo da influência do solvente nas fibras de poliestireno. 2004. <sup>128</sup>  |

**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

Após a otimização dos parâmetros para a obtenção das nanofibras de PS e o estudo morfológico por meio da análise por MEV, produziu-se as nanofibras de PS sobre a CB. Realizou-se novamente um estudo da morfologia do compósito nanofibras de PS-BC através da análise por MEV e os resultados obtidos estão representados na Figura 21. Nota-se na Figura 21 A) que as nanofibras de PS sobre a CB não apresentaram defeitos e gotas de solvente, confirmando que as condições utilizadas são as mais adequadas. Nas Figuras 21 B), C) e D) É possível observar as nanofibras de PS e a estrutura de fibras da CB. Como as nanofibras de PS apresentam propriedades hidrofóbicas decorrentes da estrutura do PS e a CB apresenta propriedades hidrofílicas, o ângulo de contato do compósito obtido foi utilizado para o estudo do grau de hidrofobicidade do compósito nanofibras de PS-BC.

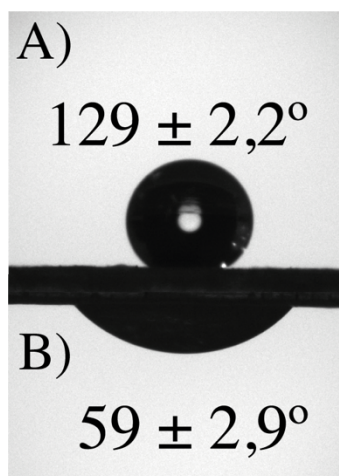
**Figura 21** - Em A), B), C) e D) Micrografias das nanofibras de PS suportadas sobre a CB



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

Empregou-se a análise por ângulo de contato da água com o compósito nanofibras PS/BC para o estudo do grau de hidrofobicidade e os resultados obtidos estão representados na Figura 22.

**Figura 22** - Ângulo de contato das A) Nanofibras de PS e B) CB



**Fonte:** Elaboração própria, 2019.

O ângulo de contato encontrado para a CB foi de  $59 \pm 2,9^\circ$  no momento em que a gota entra em contato com CB e com o passar dos segundos a gota é parcialmente absorvida, diminuindo seu ângulo de contato. Isso ocorre devido ao caráter hidrofílico dos grupos hidroxilas presentes na estrutura da CB e de acordo com a literatura quando  $\theta < 90^\circ$  a superfície do material é hidrofílica,  $90^\circ < \theta < 150^\circ$  a superfície é hidrofóbica e quando  $\theta > 150^\circ$  a superfície do material é superhidrofóbica. Enquanto que para as nanofibras de PS, o ângulo de contato obtido foi de  $129 \pm 2,2^\circ$  no momento em que a gota entra em contato com a superfície e se manteve estável durante um período de tempo maior, comprovando ainda mais seu caráter hidrofóbico em consequência dos grupos aromáticos presentes na estrutura do PS.<sup>39; 126</sup> Os valores encontrados são considerados satisfatórios quando comparados com a literatura, onde as membranas de BC apresentaram ângulos de contato condizentes com superfícies hidrofílicas e as nanofibras de PS apresentam ângulo de contato condizente com superfícies hidrofóbicas.

Nesse ponto de vista, obteve-se nanofibras de PS através do EPS, um material com menor custo e mesmas propriedades físico-químicas do material utilizado como padrão. Para isso, utilizou-se um solvente de fonte renovável e considerado subproduto da produção de suco de laranja, o estudo da pureza e propriedades do *d*-limoneno comprovaram a viabilidade do seu uso como solvente ambientalmente mais amigável. A otimização da produção das nanofibras de PS corroborou para a obtenção de nanofibras sem defeitos e diâmetros menores quando comparados com a literatura. As propriedades térmicas das nanofibras de PS apresentaram pequenas alterações na região entre 30°C - 200°C devido à resquícios do solvente utilizado. O suporte das nanofibras de PS sobre a CB fez com que o material resultado apresentasse propriedades hidrofóbicas de um lado e hidrofílicas do outro lado.

## 5 CONCLUSÕES

A reciclagem do EPS via dissolução em solvente ambientalmente amigável para a produção de nanofibras de PS se apresentou viável. Não houve mudanças significativas nas propriedades do PS após o processo de dissolução e obtenção das nanofibras. Comprovou-se a viabilidade do uso do EPS como fonte de obtenção de PS através da análise por RMN de  $^1\text{H}$ . O *d*-limoneno, solvente proveniente da produção do suco de laranja, apresentou pureza adequada para o seu uso como solvente alternativo, uma vez que a análise por GM-MS possibilitou determinar que a amostra de *d*-limoneno utilizada apresenta uma pureza de 99%. Com o estudo da concentração do polímero a ser utilizado e a otimização da produção das nanofibras de PS, encontrou-se parâmetros adequados para a obtenção das nanofibras, visto que as análises morfológicas, estruturais e térmicas comprovaram que os parâmetros estabelecidos foram apropriados. As nanofibras de PS obtidas não apresentaram muitos defeitos e cerca de 70% das nanofibras obtidas apresentaram diâmetros em torno de  $118 \pm 21$  nm, como mostrado pela análise por MEV. As análises térmicas mostraram que as nanofibras obtidas apresentaram resquícios de solvente, influenciando na temperatura de transição vítrea do PS, entretanto, não houve alteração na temperatura de degradação do polímero. E os resultados obtidos pela análise por ângulo de contato mostraram que o lado que contém as nanofibras de PS apresenta propriedades hidrofóbicas, enquanto que o lado que contém apenas a celulose bacteriana possui propriedades hidrofílicas.

A partir deste trabalho, constata-se que a produção de nanofibras de PS por SB-Spinning suportadas sobre CB, utilizando um solvente proveniente de fonte renovável e um polímero reciclável é viável para a obtenção de nanofibras de PS com alto valor agregado, menor impacto ambiental e propriedades hidrofílicas de um lado e hidrofóbicas do outro lado. O material nanofibras de PS-BC obtido é um material com grande potencial de aplicação na área médica como plataforma para o crescimento de células, regeneração de tecidos em feridas, liberação controlada de fármacos pela incorporação de agentes ativos na CB ou nas nanofibras de PS, regeneração óssea e *scaffolds* para engenharia de tecidos. Este material também apresenta potencial de aplicação como filtros de óleos e resinas oleosas por apresentar as propriedades hidrofóbicas no lado do PS. Além disso, este material pode ser utilizado como embalagens em razão as propriedades hidrofóbicas de um lado e hidrofílicas do outro lado e, como reportado na literatura, pode apresentar potencial de atividade microbiana em razão do solvente residual.

## REFERÊNCIAS

- 1 CHOPRA, N.; GAVALAS, V. G.; BACHAS, L. G.; HINDS; B. J.; BACHAS; L. G. Functional One-Dimensional Nanomaterials: Applications in Nanoscale Biosensors. **Analytical Letters**, v. 40, n. 11, p. 2067-2096, 2017.
- 2 LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 362-381, 2015.
- 3 FRANCI, G.; FALANGA, A.; GALDIERO, S.; PALOMBA, L.; RAI, M.; MORELLI, G.; GALDIERO, M. Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. **Molecules**, v. 20, n. 5, 2015.
- 4 ZHU, Z. An Overview of Carbon Nanotubes and Graphene for Biosensing Applications. **Nano-Micro Letters**, v. 9, n. 3, p. 25, 2017.
- 5 XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019.
- 6 KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908-931, 2019.
- 7 STARK, W. J.; STOESSEL, P. R.; WOHLLEBEN, W.; HAFNER, A. Industrial applications of nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5793-5805, 2015.
- 8 SALIEV, T. The Advances in Biomedical Applications of Carbon Nanotubes. **Journal of Carbon Research**, v. 5, n. 2, 2019.
- 9 MANDEEP; JOGENDER. Carbon nanotubes: A new class of nanomaterials in various fields. v. 2, p. 2455-4227, 11/01 2017.
- 10 KENRY; LIM, C. T. Nanofiber technology: current status and emerging developments. **Progress in Polymer Science**, v. 70, p. 1-17, 2017.
- 11 ARINSTEIN, A.; BURMAN, M.; GENDELMAN, O.; ZUSSMAN, E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity. **Nature Nanotechnology**, v. 2, n. 1, p. 59-62, 2007.
- 12 PERSANO, L.; CAMPOSEO, A.; PISIGNANO, D. Active polymer nanofibers for photonics, electronics, energy generation and micromechanics. **Progress in Polymer Science**, v. 43, p. 48-95, 2015.
- 13 MERCANTE, L. A.; SCAGION, V. P.; MIGLIORRINI, F. L.; MATTOSO, L. H. C. CORREA, D. S. Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 91, p. 91-103, 2017.

- 14 SABBA, D.; MULMUDI, K. H.; YANTARA, N.; TRANG, P. T. T.; GRAETZEL, M.; NMHAISALKAR, S.; MATHEWS, N. BOIX, P. P. High efficiency electrospun TiO<sub>2</sub> nanofiber based hybrid organic-inorganic perovskite solar cell. **Nanoscale**, v. 6, 2013.
- 15 SHALAN, A. E.; BARHOUM, A.; ELSEMAN, A. M.; RASHAD, M. M.; CANTU, M. L. Nanofibers as Promising Materials for New Generations of Solar Cells. In: BARHOUM, A.; BECHELANY, M., *et al* (Ed.). **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.1-33.
- 16 DES LIGNERIS, E.; KONG, L.; DUMÉE, L. F. Nanofibers for Water Treatment. In: BARHOUM, A.; BECHELANY, M., *et al* (ed.). **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.1-58.
- 17 MIN, K.; KIM, S.; KIM, S. Silk protein nanofibers for highly efficient, eco-friendly, optically translucent, and multifunctional air filters. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 9598, 2018.
- 18 CHINNAPPAN, A.; BASKAR, C.; BASKAR, S.; RATHEESH, G.; RAMAKRISHNA, S. An overview of electrospun nanofibers and their application in energy storage, sensors and wearable/flexible electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 48, p. 12657-12673, 2017.
- 19 RASOULI, R.; BARHOUM, A. Advances in Nanofibers for Antimicrobial Drug Delivery. In: BARHOUM, A.; BECHELANY, M., *et al* (ed.). **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.1-42.
- 20 LIU, M.; DUAN, X. P.; LI, Y. M.; YANG, D. P.; LONG, Y. Z. Electrospun nanofibers for wound healing. **Materials Science and Engineering: C**, v. 76, p. 1413-1423, 2017.
- 21 NAGARAJAN, S.; KALKURA, S. N.; BALME, S.; BOHATIER, C. P.; MIELE, P.; BECHELANY, M. Nano Fibrous Scaffolds for Tissue Engineering Application. In: BARHOUM, A.; BECHELANY, M., *et al* (ed.). **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.1-28.
- 22 PERSANO, L.; CAMPOSEO, A.; TEKMEK, C.; PISIGNANO, D. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 5, p. 504-520, 2013.
- 23 BARHOUM, A.; RASOULI, R.; YOUSEFZADEH, M.; RAHIER, H.; BECHELANY, M. Nanofiber Technology: History and Developments. In: BARHOUM, A.; BECHELANY, M., *et al* (ed.). **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p.1-42.
- 24 BAKER, C. O.; HUANG, X.; NELSON, W. KANER. R. B. Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 5, p. 1510-1525, 2017.
- 25 GUO, B.; MA, P. X. Conducting Polymers for Tissue Engineering. **Biomacromolecules**, v. 19, n. 6, p. 1764-1782, 2018.

- 26 IFUKU, S.; SAIMOTO, H. Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications. **Nanoscale**, v. 4, n. 11, p. 3308-3318, 2012.
- 27 SCHNEIDER, R.; MERCANTE, L. A.; ANDRE, R. S. BRANDAO, H. M.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, D. S. Biocompatible electrospun nanofibers containing cloxacillin: Antibacterial activity and effect of pH on the release profile. **Reactive and Functional Polymers**, v. 132, p. 26-35, 2018.
- 28 SARIOGLU, O. F.; KESKIN, N. O. S.; CELEBIOGLU, A.; TEKINAY, T.; UYAR, T. Bacteria encapsulated electrospun nanofibrous webs for remediation of methylene blue dye in water. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 152, p. 245-251, 2017.
- 29 BALUSAMY, B.; SARIOGLU, O. F.; SENTHAMIZHAN, A.; UYAR, T. Rational Design and Development of Electrospun Nanofibrous Biohybrid Composites. **ACS Applied Bio Materials**, v. 2, n. 8, p. 3128-3143, 2019.
- 30 SENTHAMIZHAN, A.; BALUSAMY, B.; AYTAC, Z.; UYAR, T. Ultrasensitive electrospun fluorescent nanofibrous membrane for rapid visual colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 5, p. 1347-1355, 2016.
- 31 YOUSEFZADEH, M.; GHASEMKHAH, F. Design of Porous, Core-Shell, and Hollow Nanofibers. In: BARHOUM, A.; BECHELANY, M., *et al* (ed.). **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p.1-58.
- 32 LIN, M. F.; XIONG, J.; WANG, J.; PARIDA, K.; LEE, P. S. Core-shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications. **Nano Energy**, v. 44, p. 248-255, 2018.
- 33 SINHA-RAY, S.; YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B. The production of 100/400nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core-shell nanofibers. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3575-3578, 2010.
- 34 AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15-30, 2015.
- 35 OLIVEIRA, J.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 05/13 2013.
- 36 MEDEIROS, E.; GLENN, G. M.; KLAMCZNSKI, A.; ORTS, W. J. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, 08/15 2009.
- 37 OLIVEIRA, J.; MOREAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and Submicrometric Fibers of Poly(D,L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning: Process and Solution Variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, 2011.

- 38 DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951-34963, 2016.
- 39 MIRANDA, K. W. E.; MATTOSO, L. H. C.; BRESOLIN, J. D.; HUBINGER, S. Z.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. Polystyrene bioactive nanofibers using orange oil as an ecofriendly solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 15, p. 47337, 2019.
- 40 LAW, J. X.; LIAU, L. L.; SAIM, A.; YANG, Y.; IDRUS, R. Electrospun Collagen Nanofibers and Their Applications in Skin Tissue Engineering. **Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 14, n. 6, p. 699-718, 2017.
- 41 DENG, L.; KANG, X.; LIU, Y.; FENG, F.; XHANG, H. Effects of surfactants on the formation of gelatin nanofibres for controlled release of curcumin. **Food Chemistry**, v. 231, p. 70-77, 2017.
- 42 WANG, C.; WU, S.; JIAN, M. XIE, J.; XU, L.; YANG, X.; XHENG, Q.; ZHANG, Y. Silk nanofibers as high efficient and lightweight air filter. **Nano Research**, v. 9, n. 9, p. 2590-2597, 2016.
- 43 ZHOU, W.; HE, J.; DU, S.; CUI, S. Electrospun Silk Fibroin/Cellulose Acetate Blend Nanofibres: Structure and Properties. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 20, 2011.
- 44 SEO, D.; JEUN, J. P.; KIM, H. B.; KANG, P. H. Preparation and characterization of the carbon nanofiber mat produced from electrospun pan/lignin precursors by electron beam irradiation. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 28, p. 31-34, 2011.
- 45 KANJANAPONGKUL, K.; WONGSASULAK, S.; YOOVIDHYA, T. Prediction of clogging time during electrospinning of zein solution: Scaling analysis and experimental verification. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 18, p. 5217-5225, 2010.
- 46 KHANSARI, S.; RAY, S. S.; YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B. Biopolymer-Based Nanofiber Mats and Their Mechanical Characterization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 43, p. 15104-15113, 2013.
- 47 CHEN, X.; ERGUN, A.; GEVLILIL, H.; OZKAN, S.; KALYON, D. M.; WANG, H. Shell-core bi-layered scaffolds for engineering of vascularized osteon-like structures. **Biomaterials**, v. 34, n. 33, p. 8203-8212, 2013.
- 48 PASCHOALIN, R. T.; TRALDI, B.; AYDIN, G.; OLIVEIRA, J. E.; RUTTEN, S.; MATTOSO, L. H. C.; ZENKE, M.; SECHI, A. Solution blow spinning fibres: New immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility. **Acta Biomaterialia**, v. 51, p. 161-174, 2017.



- 49 KWAK, S.; HAIDER, A.; GUPTA, K. C.; KIM, S.; KANG, I. K. Micro/Nano Multilayered Scaffolds of PLGA and Collagen by Alternately Electrospinning for Bone Tissue Engineering. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 323, 2016.
- 50 BAQERI, M.; ABOLHASANI, M. M.; MOZDIANFARD, M. R.; GUO, Q.; OROUMEI, A.; NAEBE, M. Influence of processing conditions on polymorphic behavior, crystallinity, and morphology of electrospun poly(VInylidene fluoride) nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, 2015.
- 51 KE, H.; FELDMAN, E.; GUZMAN, P.; COLE, J.; WEI, Q.; CHU, B.; ALKHUHIRI, A.; ALRASHEED, R.; HIASIAO, B. Electrospun polystyrene nanofibrous membranes for direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 515, p. 86-97, 2016.
- 52 ZHANG, X.; YIN, X.; LI, Z.; LIN, Q.; ZHU, L. Nanofibrous polystyrene membranes prepared through solution blow spinning with an airbrush and the facile application in oil recovery. **Applied Physics A**, v. 124, 2018.
- 53 XU, N.; CAO, J.; LU, Y. The electrospinning of the copolymer of styrene and butyl acrylate for its application as oil absorbent. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, p. 1383, 2016.
- 54 LEE, M. W.; AN, S.; LATTHE, S. S.; LEE, C.; HONG, S.; YOON, S. S. Electrospun Polystyrene Nanofiber Membrane with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Selective Separation of Water and Low Viscous Oil. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 10597-10604, 2013.
- 55 ZULFI, A.; MUNIR, M.; HAPIDIN, D. A.; RAJAK, A.; EDIKRESNHA, D.; ISKANDAR, F.; KHAIRURRIJAL, K. Air filtration media from electrospun waste high-impact polystyrene fiber membrane. **Materials Research Express**, v. 5, n. 3, p. 035049, 2018.
- 56 AN, H.; JIN, B.; DAI, S. Fabricating polystyrene fiber-dehydrogenase assemble as a functional biocatalyst. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 68, p. 15-22, 2015.
- 57 PROMPHET, N.; RATTANARAT, P.; RANGKUPAN, R.; CHAILAPAKUL, P.; RODTHONGKUM, N. An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 526-534, 2015.
- 58 SHIRAZI, M. M. A.; KARGARI, A.; BAZGIR, S.; TABATABAEI, M.; SHIRAZI, M. J. A.; ABDULLAH, M. S.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F. Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy. **Desalination**, v. 329, p. 1-8, 2013.
- 59 HUANG, C.; SOENEN, S. J.; GULCK, E. V.; REJAMAN, J.; VANHAM, G.; LUCAS, B.; GEERS, B.; BRAERCKMANS, K.; SPANOGHE, P.; DEMEESTER, J.; SMEDT, S. C. Electrospun polystyrene fibers for HIV entrapment. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, n. 8, p. 827-834, 2014.

- 60 MADDAAH, B.; JAVADI, S. S.; MIRZAEI, A.; NASRABADI, M. R. Application of Electrospun Polystyrene Nanofibers as Solid Phase Extraction Sorbent for the Preconcentration of Diazinon and Fenitrothion in Environmental Waters. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 38, 2015.
- 61 BAGHERI, H.; BAKTASH, M. Y.; JAHANDAR, K. Electrospun superhydrophobic polystyrene hollow fiber as a probe for liquid–liquid microextraction with gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 19, p. 3782-3788, 2016.
- 62 TERRANOVA, L.; MALLET, R.; PERROT, R.; CHAPPARD, D. Polystyrene scaffolds based on microfibers as a bone substitute; development and in vitro study. **Acta Biomaterialia**, v. 29, p. 380-388, 2016.
- 63 LERMAN, M.; LEMBONG, J.; MURAMOTO, S.; GILLEN, G.; FISHER, J. P. The Evolution of Polystyrene as a Cell Culture Material. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, v. 24, 2018.
- 64 ZEIGER, A. S.; HINTON, B.; VAN VLIET, K. J. Why the dish makes a difference: Quantitative comparison of polystyrene culture surfaces. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 7, p. 7354-7361, 2013.
- 65 NITSCHKE, M.; RICCIARDI, S.; GRAMM, S.; ZSCHOCHE, S.; HERKLOTS, M.; RIVOLO, P.; WERNER, C. Surface modification of cell culture carriers: Routes to anhydride functionalization of polystyrene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 41-47, 2012.
- 66 YONSON, S.; COULOMBE, S.; LEVEILLE, V.; LEASK, R. L. Cell treatment and surface functionalization using a miniature atmospheric pressure glow discharge plasma torch. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 39, p. 3508-3513, 2006.
- 67 LEONG, M. F.; LU, H. F.; LIM, T. C.; DU, C.; MA, N. K. L., WAN, A. C. A. Electrospun polystyrene scaffolds as a synthetic substrate for xeno-free expansion and differentiation of human induced pluripotent stem cells. **Acta Biomaterialia**, v. 46, p. 266-277, 2016.
- 68 SHIN, C.; CHASE, G. G.; RENEKER, D. H. Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 262, n. 1, p. 211-215, 2005.
- 69 SINGHAL, R.; ISHITA, I.; SOW, P. K. Integrated Polymer Dissolution and Solution Blow Spinning Coupled with Solvent Recovery for Expanded Polystyrene Recycling. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 6, p. 1240-1251, 2019.
- 70 YIBO, Z.; LV, X.-D.; NI, H.-G. Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. **Chemosphere**, v. 209, 2018.
- 71 GARCÍA, M. T.; GRACIA, I.; DUQUE, G.; LUCAS, A.; RODRIGUEZ, J. F. Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1814-1818, 2009.

- 72 NEGRO, V.; RUGGERI, B.; MANCINI, G.; FINO, D. Recovery of D-limonene through moderate temperature extraction and pyrolytic products from orange peels. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 6, p. 1186-1191, 2017.
- 73 BEI, W.; ZHOU, Y.; XING, X.; AZHI, M. R.; LI, Y.; YUAN, Q.; LIANG, H. Organogel-nanoemulsion containing nisin and D-limonene and its antimicrobial activity. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, p. 1010, 2015.
- 74 MURALI, R.; KARTHIKEYAN, A.; SARAVANAN, R. Protective Effects of d-Limonene on Lipid Peroxidation and Antioxidant Enzymes in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. **Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology**, v. 112, n. 3, p. 175-181, 2013.
- 75 CHEMAT-DJENNI, Z.; FERHAT, M. A.; TOMAO, V.; CHEMAT, F. Carotenoid Extraction from Tomato Using a Green Solvent Resulting from Orange Processing Waste. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 13, p. 139-147, 2013.
- 76 TRACY, N. I.; CHEN, D.; CRUNKLETON, D. Q.; PRINCE, G. L. Hydrogenated monoterpenes as diesel fuel additives. **Fuel**, v. 88, n. 11, p. 2238-2240, 2009.
- 77 FIRDAUS, M.; MEIER, M. A. R. Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene. **Green Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 370-380, 2013.
- 78 Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT database. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> . Acesso em: 21/10/2019.
- 79 PAGGIOLA, G.; SPEMPVOORT, S. V.; BUSTAMANTE, J.; BARBERO, J. M. V.; HUNT, A. J.; CLARK, J. H. Can bio-based chemicals meet demand? Global and regional case-study around citrus waste-derived limonene as a solvent for cleaning applications. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 10, n. 6, p. 686-698, 2016.
- 80 FÉLIX, S.; ARAUJO, J.; PIRES, A.; SOUSA, A. C. Soap production: A green prospective. **Waste Management**, v. 66, p. 190-195, 2017.
- 81 VIROT, M.; TOMAO, V.; GINIES, C.; CHEMAT, F. Total Lipid Extraction of Food Using d-Limonene as an Alternative to n-Hexane. **Chromatographia**, v. 68, n. 3, p. 311-313, 2008.
- 82 AISSOU, M.; DJENNI, Z. C.; VARON, E. D.; TIXIER, A. S. F.; CHEMAT, F. Limonene as an agro-chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 4, p. 346-358, 2017.
- 83 GOLMAKANI, M. T.; MENDIOLA, J. A.; REZAEI, K.; ILBANEZ, E. Pressurized limonene as an alternative bio-solvent for the extraction of lipids from marine microorganisms. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 1-7, 2014.
- 84 GU, Y.; JÉRÔME, F. Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9550-9570, 2013.

- 85 PFALTZGRAFF, L.; BRUYN, M. D; COOPER, E. C.; BUDARIN, V. Food waste biomass: A resource for high-value chemicals. **Green Chem.**, v. 15, p. 307-314, 2013.
- 86 CIRIMINNA, R.; LOMELI, R. M.; DEMMA, C. P.; LOPEZ, S.; J. A.; PAGLIARO, M. Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. **Chemical Communications**, v. 50, n. 97, p. 15288-15296, 2014.
- 87 DE MARCO, B. A.; RECHELO, B. S.; TOTOLI, E. G.; KOWAGA, A. C.; SALGADO, H. R. N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 1, p. 1-8, 2019.
- 88 WU, Z.-Y.; LIANG, H. W.; CHEN, L. F.; HU, B. C.; YU, S. H; Bacterial Cellulose: A Robust Platform for Design of Three Dimensional Carbon-Based Functional Nanomaterials. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, n. 1, p. 96-105, 2016.
- 89 KIM, J.; KIM. S. W.; PARK. S.; LIM, P. T.; SEONWOO, H.; KIM, Y.; HONG, B. H.; CHOUNG, Y. H.; CHUNG, J. H. Bacterial Cellulose Nanofibrillar Patch as a Wound Healing Platform of Tympanic Membrane Perforation. **Advanced Healthcare Materials**, v. 2, n. 11, p. 1525-1531, 2013.
- 90 DE OLIVEIRA BARUD, H. G. SILVA, BARUD, H. S.; TERCKAK, A. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 406-420, 2016.
- 91 ESA, F.; TASIRIN, S. M.; RAHMAN, N. A. Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 113-119, 2014.
- 92 RAJWADE, J. M.; PAKNIKAR, K. M.; KUMBHAR, J. V. Applications of bacterial cellulose and its composites in biomedicine. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 6, p. 2491-2511, 2015.
- 93 LEGNANI, C.; VILANI, C.; GALIL, V. L.; BARUD, H. S. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1016-1020, 2008.
- 94 PENGFEI, L.; ZHOU, H.; MENSAH, A.; FENG, Q.; WANG, D.; HU, X.; CAI, Y.; LUCIA, L. A.; LI, D.; WEI Q. A highly flexible self-powered biosensor for glucose detection by epitaxial deposition of gold nanoparticles on conductive bacterial cellulose. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 177-188, 2018.
- 95 LI, Y.; SAMAD, Y. A.; TAHA, T.; CAI, G.; FU, S. Y.; LIAO, K. Highly Flexible Strain Sensor from Tissue Paper for Wearable Electronics. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 8, p. 4288-4295, 2016.
- 96 WANG, X.; KONG, D.; ZHANG, Y.; WANG, B.; LI, X.; QIU, T.; SONG, Q.; NING, J.; SONG, Y.; ZHI, L. All-biomaterial supercapacitor derived from bacterial cellulose. **Nanoscale**, v. 8, n. 17, p. 9146-9150, 2016.

- 97 PACHECO, G.; MELLO, C. V.; ANDREO, B. G. C.; ISAAC, V.; RIBEIRO, S. J. L.; PERCORARO, E.; TROVATTI, E. Bacterial cellulose skin masks—Properties and sensory tests. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 17, n. 5, p. 840-847, 2018.
- 98 NAM, C.; LEE, Y.-A. Multilayered Cellulosic Material as a Leather Alternative in the Footwear Industry. **Clothing and Textiles Research Journal**, v. 37, n. 1, p. 20-34, 2018.
- 99 ANDRÉA, F.; YANG, Y. REVIEW -BACTERIAL CELLULOSE: AN ECOFRIENDLY BIOTEXTILE. **International Journal of Textile and Fashion Technology (IJTFT)**, v. 7, p. 11-26, 2017.
- 100 TABARSA, T.; SHEYKHANZARI, ASHORI, A.; MASHKOUR, M.; KHAZAEIAN, A. Preparation and characterization of reinforced papers using nano bacterial cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 334-340, 2017.
- 101 SANTOS, S. M.; CARBAJO, J. M.; QUINTANA, E.; IBARRA, D.; GOMEZ, N.; LADERO, M.; EUGENIO, M. E.; VILLAR, J. C. Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 173-181, 2015.
- 102 SAI, H.; FU, R.; XING, L.; XIANG, J.; LO, Z.; LI, F.; ZHANG, T. Surface Modification of Bacterial Cellulose Aerogels' Web-like Skeleton for Oil/Water Separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 13, p. 7373-7381, 2015.
- 103 d-LIMONENE. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. SciFinder. Columbus, c2018. Disponível em: <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>. Acesso em: 22/10/2019.
- 104 LAN, W. ; LIANG, X.; LAN, W.; AHMED, S.; LIU, Y.; QIN, W. Electrospun Polyvinyl Alcohol/d-Limonene Fibers Prepared by Ultrasonic Processing for Antibacterial Active Packaging Material. **Molecules**, v. 24, n. 4, 2019.
- 105 GERCHMAN, D.; BONES, B.; PEREIRA, M. B.; TAKIMI, A. S. Thin film deposition by plasma polymerization using d-limonene as a renewable precursor. **Progress in Organic Coatings**, v. 129, p. 133-139, 2019.
- 106 KHOSHAKHLAGH, K.; KOOCHKEKI, A.; ALLAFCHIAN, A. Development and characterization of electrospayed Alyssum homolocarpum seed gum nanoparticles for encapsulation of d-limonene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 562-575, 2017.
- 107 PARTAL UREÑA, F.; MORENO, J. R. A.; LÓPEZ GONZÁLEZ, J. J. Conformational study of (R)-(+)-limonene in the liquid phase using vibrational spectroscopy (IR, Raman, and VCD) and DFT calculations. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 20, n. 1, p. 89-97, 2009.
- 108 DE CASTILHO, R.; NUNEZ, C. V.; COUTINHO, L. H.; LAGO, A. F.; BERNINI, R. B.; SOUZA, G. G. B. Ionic fragmentation of a natural product, limonene (C 10H 16),

- following core [C 1s] photoionization. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena - J ELECTRON SPECTROSC RELAT PH**, v. 155, p. 77-80, 2007.
- 109 HUANG, C.; NIU, H.; WU, J.; KE, Q.; MO, X.; LIN, T. Needleless Electrospinning of Polystyrene Fibers with an Oriented Surface Line Texture. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- 110 BEKRI-ABBES, I.; BAYOUDH, S.; BAKLOUTI, M. Converting Waste Polystyrene into Adsorbent: Potential Use in the Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 3, p. 249-256, 2006.
- 111 SUN, M.; LI, X.; DING, B.; YU, J.; SUNG, G. Mechanical and wettability behavior of polyacrylonitrile reinforced fibrous polystyrene mats. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 1, p. 147-152, 2010.
- 112 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 487 p.
- 113 MASSOUMI, B.; REZAEI, R. M.; ABBASIAN, M.; JAYMAND, M. Amine-functionalized carbon nanotubes as curing agent for polystyrene-modified novolac epoxy resin: synthesis, characterization and possible applications. **Applied Physics A**, v. 125, n. 5, p. 304, 2019.
- 114 YANG, S.-S.; BRANDON, A. M.; FLANAGAN, A. J. C.; YANG, J.; NING, D.; CAI, S. Y.; FAN, H. Q.; WANG, Z. Y.; REN, J.; BENBOW, E.; REN, N. Q.; WAYMOUTH, R. M.; ZHOU, J.; CRIDDLE, C. S.; WU, W. M. Biodegradation of polystyrene wastes in yellow mealworms (larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus): Factors affecting biodegradation rates and the ability of polystyrene-fed larvae to complete their life cycle. **Chemosphere**, v. 191, p. 979-989, 2018.
- 115 SURESH, K.; KUMAR, R. V.; PUGAZHENTHI, G. Processing and characterization of polystyrene nanocomposites based on CoAl layered double hydroxide. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 3, p. 351-361, 2016.
- 116 QIU, Y.; QIU, L.; CUI, J.; WEI, Q. Bacterial cellulose and bacterial cellulose-vaccarin membranes for wound healing. **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, p. 303-309, 2016.
- 117 BARUD, H. da S. Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara.
- 118 SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.
- 119 FENG, X.; ULLAH, N.; WANG, X.; SUN, X.; LI, C.; BAI, Y.; CHEN, L.; LI, Z. Characterization of Bacterial Cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* CGMCC 3917. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 10, p. 2217-2227, 2015.

- 120 NGE, T. T.; NOGI, M.; YANO, H.; SUGIYAMA, J. Microstructure and mechanical properties of bacterial cellulose/chitosan porous scaffold. **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 349-363, 2010.
- 121 LIN, W. C.; LIEN, C. C.; YEH, H. J.; YU, C. M.; HSU, S. H. Bacterial cellulose and bacterial cellulose–chitosan membranes for wound dressing applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 603-611, 2013.
- 122 SUN, G.; CHEN, G.; LIU, Z.; CHEN, M. Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/carbon nanotube composites. **Carbon**, v. 48, p. 1434-1440, 2010.
- 123 JIAO, L.-L.; SUN, J. A Thermal Degradation Study of Insulation Materials Extruded Polystyrene. **Procedia Engineering**, v. 71, 2014.
- 124 BONAN, R. F.; BATISTA, A. U. D.; PEREZ, D. E. C.; CASTELLANO, L. R. C.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. Poly(lactic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) membranes produced by solution blow spinning: Structure, thermal, spectroscopic, and microbial barrier properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 19, 2017.
- 125 RICHARD-LACROIX, M.; PELLERIN, C. Partial Disentanglement in Continuous Polystyrene Electrospun Fibers. **Macromolecules**, v. 48, n. 1, p. 37-42, 2015.
- 126 HUAN, S.; LIU, G.; HAN, G.; CHENG, W.; FU, Z.; WU, Q.; WANG, Q. Effect of Experimental Parameters on Morphological, Mechanical and Hydrophobic Properties of Electrospun Polystyrene Fibers. **Materials**, v. 8, p. 2718-2734, 2015.
- 127 CASPER, C. L.; STEPHENS, J. S.; TASSI, N. C.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. **Macromolecules**, v. 37, n. 2, p. 573-578, 2004.
- 128 WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.