



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ellaine Cristinie Gomes e Silva

**Desenvolvimento de suportes à base de fibras de PET reciclado através do método de Electrospinning para a imobilização de lacase**

Florianópolis-SC

2022

Ellaine Cristinie Gomes e Silva

**Desenvolvimento de suportes à base de fibras de PET reciclado através do método de Electrospinning para a imobilização de lacase**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química  
Orientador: Prof. Sérgio Yesid Gomez González, Dr.  
Coorientadora: Daniela Bresolin, Dr.<sup>a</sup>

Florianópolis-SC

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Ellaine Cristinie Gomes e  
Desenvolvimento de suportes à base de fibras de PET  
reciclado através do método de electrospinning para a  
imobilização de lacase / Ellaine Cristinie Gomes e Silva ;  
orientador, Sérgio Yesid Gomez González, coorientadora,  
Daniela Bresolin, 2022.  
82 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. PET reciclado. 3. fibra. 4.  
electrospinning. 5. lacase. I. González, Sérgio Yesid  
Gomez . II. Bresolin, Daniela . III. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. IV. Título.

Ellaine Cristinie Gomes e Silva

**Desenvolvimento de suportes à base de fibras de PET reciclado através do método de Electrospinning para a imobilização de lacase**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. (a) Camila Guindani, Dr.(a)

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof.(a) Débora de Oliveira, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química

Prof.(a) Débora de Oliveira, Dr.(a)

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Sérgio Yesid Gomez González, Dr.

Orientador

Daniela Bresolin, Dr.<sup>a</sup>

Co-orientadora

Florianópolis-SC, 2022

Este trabalho é dedicado à minha família.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo apoio e incentivo aos estudos.

Aos meus orientadores, Prof.<sup>a</sup> Sérgio Yesid Gómez González e Daniela Bresolin pela orientação, pelas oportunidades e por todos os ensinamentos compartilhados comigo ao longo dessa jornada.

Aos meus colegas do Procer e Labmassa, pela amizade e pelas discussões sobre o meu trabalho.

Um especial agradecimento a Jéssica Ortiz e Naionara Daronch. A todos os professores do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, que contribuíram para a minha formação profissional.

Agradeço também à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica, em especial ao Leandro.

À UFSC, onde tive a oportunidade de realizar o mestrado e aos queridos Edivilson e Eliziane.

À CAPES, pelo suporte financeiro que me proporcionou a oportunidade de realizar este trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram e torceram por mim e pelo sucesso deste trabalho.

## RESUMO

Nos últimos anos, enzimas vêm sendo utilizadas para substituir catalisadores químicos convencionais. As enzimas apresentam alto grau de especificidade, seletividade e são capazes de biocatalisar reações em condições mais brandas de pH e temperatura do que os catalisadores químicos. A lacase (EC 1.10.3.2) é uma enzima extracelular da classe das oxirredutases que contém quatro cobres em seu sítio catalítico, na presença de um mediador que aumenta seu potencial redox, possui também a capacidade de catalisar a oxidação de compostos não fenólicos. Esta enzima tem sido investigada em muitas pesquisas devido a sua versátil aplicação, no entanto, o uso de enzimas como as lacases em seu estado livre se torna limitado, pois são sujeitas à inativação por diversos fatores químicos, físicos e biológicos durante a aplicação catalítica ou durante seu armazenamento. Como uma alternativa para melhorar a estabilidade operacional das enzimas, as mesmas vêm sendo imobilizadas em suportes sólidos, que, além de melhorar as propriedades da enzima também possibilitam o reuso das mesmas em sucessivos ciclos catalíticos. O uso de fibras de PET reciclado como suporte de imobilização enzimática, têm despertado interesse na Engenharia Bioquímica, principalmente em função de sua estrutura em forma de rede tridimensional de fibras de diâmetro nanométrico a submicrométrico. O poli (tereftalato de etileno) é um polímero linear utilizado em uma ampla gama de aplicações sob a forma de filme, fibra ou plástico. Este polímero apresenta uma boa resistência mecânica, mesmo quando sujeito a temperaturas elevadas (até 175°C), transparente e leve, apresenta baixa degradabilidade, baixo custo e pode ser facilmente processado. Nesta pesquisa, a lacase (*Trametes versicolor*) foi imobilizada em suportes de fibras de PET reciclado através de ligação covalente utilizando glutaraldeído como agente de reticulação. Deste modo foram produzidas matrizes de fibras de PET reciclado em diferentes concentrações (10, 20 e 30%) através do método de electrospinning. Analisou-se a influência da variação da concentração de PET levando em consideração os parâmetros fixos no processo de electrospinning, tais como o fluxo da solução, voltagem, distância agulha/coletor, concentração de polímero e as configurações operacionais do sistema, foi analisada. Avaliaram-se também a concentração da atividade enzimática no processo de imobilização. A morfologia das fibras foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as propriedades mecânicas foram testadas através de ensaios de tensão uniaxial. Uma análise aprofundada da literatura, em conjunto com os resultados obtidos, permitiu compreender melhor o funcionamento da técnica de electrospinning e alguns dos parâmetros que a governam. A distribuição dos diâmetros das fibras foi de 2,0-4,5 µm conforme a matriz analisada. Para a matriz de PET reciclado 30%, a curva tensão-deformação apresentou um Módulo de Young de  $3,30 \pm 0,11$  MPa, tensão máxima de  $0,27 \pm 0,11$  MPa e força máxima de  $0,55 \pm 0,11$  MPa. O estudo para selecionar a concentração de lacase nos suportes mostraram que a melhor atividade foi obtida para uma concentração de 0,3 % de lacase. A morfologia e a estrutura das matrizes fibrosas desenvolvidas apresentam potencialidade de imobilização enzimática, além de contemplar a reciclagem de PET.

**Palavras-chave:** PET reciclado, fibra, electrospinning, lacase, imobilização enzimática.

## ABSTRACT

In recent years, enzymes have been used to replace conventional catalysts. Enzymes have a high degree of specificity and selectivity and can biocatalyze reactions under milder pH and temperature conditions than chemical catalysts. Laccase (EC 1.10.3.2) is an extracellular enzyme of the oxidoreductases class that contains four coppers in its catalytic site. In the presence of a mediator that increases its redox potential, it also can catalyze the oxidation of non-phenolic compounds. This enzyme has been investigated in many types of research due to its versatile application. However, the use of enzymes such as laccases in their free state becomes limited, as they are subject to inactivation by various chemical, physical and biological factors during the catalytic or biological application during its storage. As an alternative to improve the operational stability of enzymes, they have been immobilized on solid supports, which, in addition to improving enzyme properties, enable their reuse in successive catalytic cycles. The use of recycled PET fibers as support for enzymatic immobilization has aroused interest in Biochemical Engineering, mainly due to its structure in a three-dimensional network of fibers from nanometric to submicrometric diameter. Poly (ethylene terephthalate) is a linear polymer used in a wide range of film, fiber, or plastic applications. This polymer has good mechanical strength, even when subjected to high temperatures (up to 175°C), is transparent and light, has low degradability, low cost, and can be straightforward processed. In this research, laccase (*Trametes versicolor*) was successfully immobilized on recycled PET fiber supports via covalent bonding using glutaraldehyde as a crosslinking agent. Thus, recycled PET fiber matrices were produced using different polymer precursor concentrations (10, 20, and 30%) through the electrospinning method. The influence of parameters on the electrospinning process, such as solution flow, voltage, needle/collector distance, polymer concentration, and system operating settings, was analyzed. The concentration of enzymatic activity in the immobilization process was also evaluated. The morphology of the fibers was verified by scanning electron microscopy (SEM), and uniaxial stress tests were used to assess the mechanical properties. An in-depth analysis of the literature, together with the results obtained, allowed us to understand better the operation of the electrospinning technique and some of the parameters that govern it. According to the matrix analyzed, the distribution of fiber diameters was 2.0-4.5  $\mu\text{m}$  according to the matrix analyzed. For the 30% recycled PET matrix, the stress-strain curve presented a Young's Modulus of  $3.30 \pm 0.11$  MPa, the maximum stress of  $0.27 \pm 0.11$  MPa, and the maximum force of  $0.55 \pm 0.11$  MPa. The study to select the laccase concentration on the supports showed that the best activity was obtained for a concentration of 0.3% laccase. The morphology and structure of the fibrous matrices were developed to have the potential for enzymatic immobilization and to contemplate the recycling of PET.

**Keywords:** Recycled PET, fiber, electrospinning, laccase, enzymatic immobilization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da enzima lacase e seu sítio catalítico. (a) Estrutura cristalina da lacase baixada do Protein Data Bank, (b) Sítio catalítico da lacase Tipo-1, (C) Sítios catalíticos da lacase Tipo- 2 e Tipo-3, e (d) Representação do sistema de oxidação do ciclo catalítico (DARONCH et al., 2020).....	18
Figura 2: Os documentos publicados de acordo com Scopus ® para “Polietileno Tereftalato” (PET), hierarquicamente dentro das fibras PET (PET + Fibras) e fibras PET eletrofiadas (PET + e-Fibers). O último termo de pesquisa incluiu eletrofiação e termos relacionados (elestrop*). .....	23
Figura 3: Representação esquemática de um sistema de eletrofiação de PET. ....	24
Figura 4: Reação de polimerização para obtenção do PET.....	26
Figura 5: Solvente relatado em Electrospun PET de 2005-2021.....	27
Figura 6: Tendência do diâmetro da fibra PET com (a) tensão aplicada e (b) distância entre a ponta da agulha e o coletor conforme relatado na literature. .(AHN; CHI; KANG, 2008; BAGHERI; ROOSTAIE, 2015; BYUNG WOOK AHN, 2012; CAI <i>et al.</i> , 2012; CHAPARRO <i>et al.</i> , 2019; CHEGOONIAN, P., FEIZ, M., RAVANDI, S.A.H., MALLAKPOUR, 2012; CHEN; WANG; HUANG, 2008; CHEN; LIU; CEBE, 2009; CHINCHILLAS-CHINCHILLAS <i>et al.</i> , 2019; DEVLAMINCK <i>et al.</i> , 2018; DU <i>et al.</i> , 2020; FAN <i>et al.</i> , 2020b; GHASEMI <i>et al.</i> , 2019; GUIHE LI, YUMING ZHAO, MENGQING LV, YAN SHI, 2013; JAFARI <i>et al.</i> , 2020; JAVAZMI; RAVANDI; GHAREAGHAJI, 2014; JIN <i>et al.</i> , 2020; KE <i>et al.</i> , 2013b; KHAN <i>et al.</i> , 2014; KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017; LEE; CHO, 2015; LI; MAO; CEBE, 2014; LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012; MA <i>et al.</i> , 2005; MAHAR <i>et al.</i> , 2017; MANSOUR; IKLADIOUS, 2002; MARTÍN <i>et al.</i> , 2017; MAZINANI; AJJI; DUBOIS, 2010; MEHDI <i>et al.</i> , 2018; NAJARZADEGAN; ROOSTAIE; EHTESHAMI, 2018; ÖZÇAM <i>et al.</i> , 2012b, 2012a; PAREDES <i>et al.</i> , 2013; PENG; WANG; JI, 2017; PEZZOLI <i>et al.</i> , 2017; QIN <i>et al.</i> , 2016; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020; RICHARD-LACROIX; PELLERIN, 2012; SALEHI SHAHRABI; BARZIN; SHOKROLLAHI, 2019; SAVOJI <i>et al.</i> , 2015; SERESHTI <i>et al.</i> , 2017; SHU <i>et al.</i> , 2018, 2019b; SILVA <i>et al.</i> , 2015b; STRAIN <i>et al.</i> , 2015; SUGHANTHY; ANSARI; ATIQA, 2020; SUNG; AHN; KANG, 2012; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016, 2017; VELEIRINHO <i>et al.</i> , 2013, 2014; WANG; LEE; JAO, 2014; WANG <i>et al.</i> , 2015; WU <i>et al.</i> , 2017; YASIN <i>et al.</i> , 2019; ZHANG <i>et al.</i> , 2011). .....	31
Figura 7: Diagrama esquemático das diferentes aplicações das nanofibras de PET encontradas em trabalhos publicados (ver informações complementares). ....	44
Figura 8: Representação esquemática do sistema de electrospinning utilizado. ....	52
Figura 9: Representação esquemática do ensaio de imobilização da lacase. ....	54
Figura 10: Imagens SEM (1000 X) das matrizes obtidas por electrospinning a um fluxo de 0,2 mL/min, distância entre agulha/coletor de 12 cm e tensão de 15 Kv, para soluções com concentrações variáveis de PET em TFA/DCM 70:30 (V/V): (a) 10% (b) 20% e (c) 30%.....	58

Figura 11: Distribuição dos diâmetros médios das matrizes obtidas a partir de soluções com concentrações crescentes de PET em TFA / DCM 70:30 (V / V): (a) 10% (b) 20% (c) 30% (m / V).....	62
Figura 12: Curva tensão-deformação representativa para as 5 amostras de fibra de PET reciclado 30%. .....	65
Figura 13: Avaliação da concentração de lacase no procedimento de imobilização.....	68

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Propriedades dos solventes mais comuns na eletrofiação de PET (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).....	28
Tabela 2: Diferentes solventes usados na eletrofiação de PET. ....	28
Tabela 3: Influência dos parâmetros do processo de eletrofiação na morfologia da fibra. ....	30
Tabela 4: Funcionalidade das blendas PET, diâmetro da fibra e aplicação. ....	33
Tabela 5: Parâmetros de imobilização da Lacase em fibras de PET reciclado .....	54
Tabela 6: Propriedades mecânicas do teste de tração.....	66

**LISTA DE ABREVIACOES**

CA	Ácido cáprico
CdS	Sulfeto de cádmio
CN	Nanotubos de carbono
Cr	Cromo
CuO	Óxido de cobre
DCA	Ácido dicloroacético
DCM	Diclorometano
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
ENMs	Membranas nanofibrosas eletrofiadas
HA	Hidroxiapatita
HFIP	Hexafluoroisopropanol
LA	Ácido Laurico
MB	Azul de metileno
MRF	Fluido magneto-reológico
MWNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NFs	Nano folhas
PAN	Acoplacrilonitrila
PCL	Policaprolactona
PDMAEMA	Poli (2-dimetilaminoetil metacrilato)
PE	Poli(etileno)
PET	Tereftalato de polietileno
HEMA	Poli (2-hidroxietil metacrilato)
PLA	Poli (ácido láctico)
PNIPAAm	Poli (N-isopropilacrilamida)
PP	Polipropileno
PPS	Sulfeto de polifenileno
PS	Poliestireno
PSA	Polissulfonamida
PU	Poliuretano
PUP	Polivinilpirrolidona
PVA	Álcool polivinílico

PVP	Polivinilpirrolidona
RGO	Óxido de grafeno reduzido
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
TFA	Ácido Trifluoroacético
TM	Turmalina
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco

## SUMÁRIO

<b>1 CAPÍTULO .....</b>	<b>17</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 Objetivos.....	20
<b>1.1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>20</b>
<b>2 CAPÍTULO .....</b>	<b>21</b>
<b>2 FABRICAÇÃO E APLICAÇÕES DE FIBRAS DE POLIETILENO TEREFTALATO ELETROFIADO .....</b>	<b>21</b>
2.1 INTRODUÇÃO.....	22
2.2 TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE FIBRAS À BASE DE PET.....	25
2.2.1 Propriedades do solvente .....	26
2.3 MISTURAS DE PET COM OUTROS MATERIAIS.....	32
2.3.1 Misturas entre PET e outros polímeros .....	38
<b>2.3.1.1 PET/PCL .....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.1.2 PET/PLA .....</b>	<b>39</b>
<b>2.3.1.3 PET/Lignina .....</b>	<b>39</b>
2.3.2 Mistura entre PET e compósitos.....	41
<b>2.3.2.1 PET/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>41</b>
<b>2.3.2.2 PET/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.2.3 PET/Grafeno .....</b>	<b>42</b>
2.4 APLICAÇÃO .....	43
2.4.1 Engenharia de tecidos e Biomédica.....	44
2.4.2 Membrana/Filtração.....	46
2.4.3 Fotodegradação.....	47
2.4.4 Imobilização enzimática .....	48
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>50</b>
<b>3 CAPÍTULO .....</b>	<b>51</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
3.1 Material.....	51
3.2 Sistema de electrospinning .....	51

<b>3.2.1</b>	<b>Preparação da solução polimérica .....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Produção das fibras de PET reciclado.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Caracterização morfológica das fibras .....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Ensaio mecânico da matriz de fibras de PET reciclado.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3</b>	<b>Imobilização covalente da lacase na fibra de PET reciclado.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Ensaio de atividade da lacase .....</b>	<b>54</b>
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO .....</b>	<b>56</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização das fibras de PET reciclado .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Parâmetros operacionais.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2</b>	<b>Efeito da variação da concentração e a distribuição do diâmetro de fibra .....</b>	<b>60</b>
<b>4.3</b>	<b>Ensaio Tensão-deformação.....</b>	<b>63</b>
<b>4.4</b>	<b>Imobilização enzimática .....</b>	<b>67</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>5.1</b>	<b>Sugestões futuras .....</b>	<b>69</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAIS .....</b>	<b>70</b>

## DIAGRAMA CONCEITUAL

### “DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES À BASE DE FIBRAS DE PET RECICLADO ATRAVÉS DO MÉTODO DE ELECTROSPINNING PARA A IMOBILIZAÇÃO DE LACASE”

<b>O que?</b>
Imobilização de lacase em fibras de PET reciclado pelo método de ligação covalente.
<b>Por quê?</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estudar e desenvolver produtos de maior valor agregado a partir de materiais reciclados como PET, pode ser uma estratégia para incentivar e viabilizar uma maior reutilização deste tipo de material que representa um problema ao meio ambiente;</li> <li>• Há um interesse crescente no uso da lacase enzimática para a degradação de moléculas fenólicas complexas, visando substituir catalisadores químicos convencionais;</li> <li>• Fibras de PET têm sido usadas para imobilizar com sucesso algumas enzimas, permitindo uma forte ligação entre o suporte e a enzima. A imobilização da lacase na fibra de PET reciclado, pode viabilizar o uso do material e a degradação de compostos de interesse por rotas enzimáticas, e ainda promover uma maior a estabilidade da enzima;</li> </ul>
<b>Hipóteses</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode-se desenvolver um suporte para imobilização enzimática a partir de PET reciclado através do método de eletrofiação.</li> </ul> <p>A imobilização da lacase por ligação covalente com adição de glutaraldeído no PET reciclado ocorre com sucesso.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• O suporte de PET reciclado é capaz de imobilizar e estabilizar uma grande quantidade de lacase.</li> </ul>



## 1 CAPÍTULO

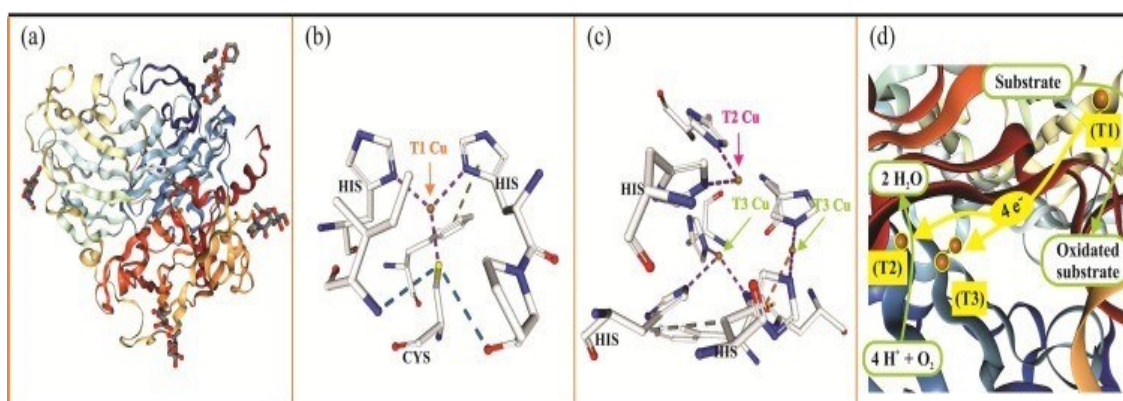
Neste capítulo, faremos uma breve introdução à pesquisa desenvolvida e seus objetivos gerais e específicos.

### 1 INTRODUÇÃO

Recentemente, a lacase, uma enzima da classe das oxidoredutases, foi descoberta por pesquisadores como um biocatalisador potencial para ser usado nas indústrias de alimentos, papel e celulose, têxtil e farmacêutica (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021a). A lacase (Figura 1) é uma enzima que tem sido usada predominantemente ao longo dos anos para degradar e desintoxicar muitos poluentes ambientais, incluindo corantes altamente resistentes e poluentes tóxicos (BA; VINOOTH KUMAR, 2017). A capacidade das lacases em catalisar uma numerosa quantidade de compostos aromáticos as torna atrativas para aplicações industriais (ZDARTA *et al.*, 2019a). Devido à ampla gama de propriedades e baixa especificidade de substrato, a lacase participa de diversas reações como reticulação de monômero (IKEDA *et al.*, 2001), degradação de polímero (FUJISAWA, 2001) e clivagem de anel de compostos aromáticos (KAWAI; NAKAGAWA; OHASHI, 1999). Na síntese orgânica, a lacase é muito utilizada e os produtos da reação são dímeros e oligômeros derivados do acoplamento de intermediários radicais reativos (KUNAMNENI *et al.*, 2008; RANIMOL *et al.*, 2018). Os principais gargalos dos processos biocatalíticos à base de lacase são a baixa estabilidade da enzima associada ao seu alto custo (BUSCA *et al.*, 2008). Entretanto, uma das estratégias mais importantes no uso da enzima como biocatalisador é utilizá-la na forma imobilizada, diminuindo o alto custo do processo, melhorando a estabilidade e a capacidade de reutilização da enzima, conseqüentemente, aumentando a eficiência dos sistemas biocatalíticos enzimáticos (ZDARTA *et al.*, 2019b). A lacase imobilizada têm se mostrado satisfatória e eficiente na degradação de fármacos, como a tetraciclina. Yang *et al.*, imobilizaram a lacase como agregados enzimáticos reticulados (M-CLEAs) para degradação da tetraciclina. Alcançando uma taxa de remoção de 80% de TC (100 µg/ mL) (YANG *et al.*, 2017). Em outro estudo, foi observada lacase imobilizada em uma membrana nanofibrosa composta de poliácridonitrila para degradação da clortetraciclina. Os resultados mostraram que a lacase alcançou uma notável eficácia de remoção de clortetraciclina demonstrando 58,3%, 40,7% e 22,6% de remoção a taxas de fluxo de 1, 2 e 3 mL/h.cm<sup>2</sup>, respectivamente em modo contínuo, além disso, a lacase imobilizada melhorou a

estabilidade de armazenamento, temperatura e pH em comparação com a lacase livre (TAHERAN *et al.*, 2017). Tetraciclina (TC), clortetraciclina (CTC), doxiciclina (DC) e oxitetraciclina (OTC) tem sido tratadas com lacase (*Trametes versicolor*) na presença do mediador redox 1-hidroxibenzotriazol (HBT). Os estudos apresentam uma alta eficiência, a DC e CTC foram completamente eliminadas após 15 min, enquanto TC e OTC foram eliminadas após 1 h. Esses resultados sugerem que o sistema lacase-HBT é eficaz na eliminação dos antibióticos tetraciclina e na remoção de sua ecotoxicidade (SUDA *et al.*, 2012).

Figura 1: Representação da enzima lacase e seu sítio catalítico. (a) Estrutura cristalina da lacase baixada do Protein Data Bank, (b) Sítio catalítico da lacase Tipo-1, (c) Sítios catalíticos da lacase Tipo- 2 e Tipo-3, e (d) Representação do sistema de oxidação do ciclo catalítico (DARONCH *et al.*, 2020).



Os biocatalisadores podem ser imobilizados em uma grande variedade de suportes (DE CAZES *et al.*, 2014; DURÁN *et al.*, 2002; MOHD SYUKRI *et al.*, 2021b). A natureza do suporte, modificador e agente de reticulação e as condições de imobilização da enzima no processo catalítico devem ser cuidadosamente avaliadas (SULMAN; MATVEEVA; BRONSTEIN, 2019). Em relação ao contexto anteriormente apresentado, o uso de nanofibras eletrofiadas como suporte para imobilização de enzimas pode potencialmente melhorar o processo e estabilizar as enzimas. O electrospinning tem sido reconhecido como uma técnica eficiente para a fabricação de nanofibras poliméricas. É um método altamente versátil para processar soluções ou fundidos, principalmente polímeros, em fibras contínuas com diâmetros variando de alguns micrômetros a alguns nanômetros (HUANG *et al.*, 2003). O electrospinning é uma técnica de fiação que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras (COSTA *et al.*, 2011). No electrospinning, vários parâmetros foram identificados como afetando as propriedades finais das fibras eletrofiadas. Esses parâmetros são divididos em três grandes categorias: (i) propriedades

da solução usada como matéria-prima (parâmetros da solução), (ii) parâmetros associados ao projeto, geometria e operação do dispositivo de eletrofição (parâmetros de processamento) e (iii) condições atmosféricas (parâmetros ambientais) (SAFAK; KARACA, 2016; SALEHI SHAHRABI; BARZIN; SHOKROLLAHI, 2019; VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008). Embora todas as nanofibras compartilhem características comuns, as propriedades finais de um material dependem do polímero usado para obter os materiais eletrofiados.

O polietileno tereftalato (PET) é um polímero barato e um dos mais amplamente utilizados no mundo dos materiais sintéticos. Veleirinho e colaboradores (VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008) relataram que a fibra de PET tem excelentes propriedades estruturais, térmicas e mecânicas. Essas são características adicionais que o tornam o PET um ótimo candidato para suporte de enzima imobilizada. Além disso, a alta resistência à maioria dos ácidos, agentes oxidantes, luz solar e microorganismos é um atributo que viabiliza o material para ser usado em condições adversas (MOHAMED *et al.*, 2016; ZDARTA *et al.*, 2019b). Um novo suporte à base de PET foi desenvolvido com sucesso enxertando anidrido maleico na superfície de PET (PET-g-MAH) e foi usado para imobilizar lacase usando o método de agregados enzimáticos reticulados usando glutaraldeído como agente de reticulação. No estudo, concluiu-se que a otimização da lacase imobilizada no PET-g-MAH melhora o desempenho deste biocatalisador (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021a; SYAHLAN *et al.*, [s.d.]). A lacase tem sido imobilizada com sucesso em matrizes poliméricas: Grânulos de poliácridonitrila (PAN)(CATAPANE *et al.*, 2013); microesferas de poliureia (SUN *et al.*, 2021); microesferas de poliestireno-divinil benzeno (BAYRAMOGLU; KARAGOZ; ARICA, 2018); filme e fibra de náilon 6 (FATARELLA *et al.*, 2014).

Considerando o exposto acima, o objetivo deste trabalho foi desenvolver fibras de PET reciclado com propriedades mecânicas adequadas para a imobilização da lacase (*Trametes versicolor*), utilizando o método de ligação covalente e o glutaraldeído como agente reticulante.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver suportes à base de fibras de PET reciclado de morfologia homogênea para a imobilização da enzima lacase.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir fibras de PET através do processo de electrospinning;
- Desenvolver a matriz de fibras de PET reciclado através do processo de electrospinning estudando os parâmetros mais sensíveis do processo, principalmente o efeito da variação da concentração do polímero na formação das fibras e viabilizar a obtenção de fibras contínuas e livres de defeitos;
- Investigar a morfologia e as propriedades mecânicas da matriz polimérica obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de tensão para analisar a forma e a resistência ao manuseio das fibras;
- Imobilizar a lacase nas fibras de PET reciclado e avaliar a atividade enzimática da enzima livre e imobilizada, para ponderar o potencial de uso nas aplicações do suporte funcionalizado com as enzimas;

## 2 CAPÍTULO

Neste capítulo, abordaremos um artigo de revisão sobre a produção de fibras de PET por electrospinning e sua funcionalização com outros materiais.

### 2 FABRICAÇÃO E APLICAÇÕES DE FIBRAS DE POLIETILENO TEREFTALATO ELETROFIADO

#### RESUMO

A pesquisa de polietileno tereftalato (PET) aumenta sua versatilidade e propriedades, ao mesmo tempo em que reduz seu potencial impacto ambiental. Aqui, apresentamos o cenário de pesquisa em eletrofiação de PET, com foco na fabricação e aplicações para agregar valor, conscientização e apelo à sua funcionalização e reutilização. Aplicações notáveis incluem engenharia de tecidos, biossensores, filtração e imobilização enzimática. A eletrofiação é uma técnica escalável para a produção de fibras poliméricas não tecidas finas, considerada uma rota de fabricação eficiente, que utiliza forças eletrostáticas de um jato eletricamente carregado de solução polimérica (solvente + polímero(s) dissolvido(s)) para produzir fibras contínuas com diâmetros que variam de micrômetros a alguns nanômetros, de uma ampla variedade de polímeros naturais, sintéticos e bioativos. Os solventes e os parâmetros de fabricação de fibras de PET não tecidas, como viscosidade da solução, condutividade elétrica e tensão superficial, são resumidos e discutidos. Os sistemas solventes mais adequados pertencem a grupos de fenóis clorados e ácidos orgânicos fortes, como ácido trifluoroacético (TFA) e ácido dicloroacético, sozinhos ou em mistura com diclorometano (DCM). Uma tendência mais recente do PET eletrofiado é funcionalizar as fibras do núcleo adicionando outros polímeros ou recobrando com nanopartículas para melhorar as propriedades e o desempenho do material em relação às diversas aplicações pretendidas. Essas aplicações também são revisadas, mostrando as lacunas e novos desafios de pesquisa em PET eletrofiado.

**Palavras-chave:** Eletrofiação. Polietileno Tereftalato. Nanofibras. Funcionalização.

## 2.1 INTRODUÇÃO

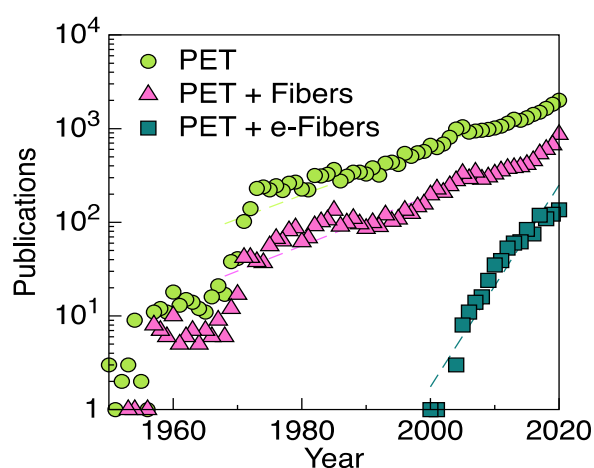
A comunidade científica tem estudado cada vez mais o polietileno tereftalato (PET) devido à sua disponibilidade, características morfológicas e mecânicas para viabilizar as aplicações tecnológicas aqui discutidas e reduzir o impacto causado quando descartado no meio ambiente (MAHAR *et al.*, 2017). Um produto típico fabricado em larga escala com base nesse polímero são as garrafas plásticas para armazenamento de água, que também é a mais encontrada com descarte inadequado, tornando-se um “vilão”(ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016), fazendo com que o PET seja citado negativamente por causa de seu impacto ambiental (A *et al.*, 2020).

Atualmente, foram gerados cerca de 6.300 Mt de resíduos plásticos, onde 9% foram reciclados, 12% incinerados e 79% acumulados em aterros ou no ambiente natural, se as tendências atuais de produção e gestão de resíduos persistirem, a produção pode chegar a 550 milhões de toneladas, um volume (40% superior ao nível atual (VASCONCELOS, 2019)) até 2030 e acumular aproximadamente 12.000 Mt até 2050 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017; LAW *et al.*, 2020). O PET é totalmente reciclável e, portanto, o problema não é o material em si, mas sua reutilização insuficiente. As fibras à base de PET podem ser aplicadas em diversos campos tecnológicos, como na engenharia de tecidos (KARAMAN; ŞEN; DEMIRCI, 2017; SUGHANTHY; ANSARI; ATIQA, 2020), filtração (BAGADE; BHOSALE, 2019; GUO; HE; LIU, 2020; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016), biosensores (FIGEYS; PINTO, [s.d.]; LU *et al.*, 2008), enxertos cardiovasculares (PEZZOLI *et al.*, 2017), imobilização enzimática (SILVA *et al.*, 2015a), compósitos (QIN *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2005), e remoção de poluentes (KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017; MARTÍN *et al.*, 2017). O uso de garrafas PET recicladas para fabricantes de nanofibras é mais valorizado devido ao baixo custo de aquisição de PET. Recentemente, foram desenvolvidos estudos utilizando o PET puro ou em misturas para novas aplicações práticas. De acordo com Savoji *et al.*(SAVOJI *et al.*, 2015), o PET reciclado tem sido usado para desenvolver membranas de nanofibras e enxertos cardiovasculares destinados às aplicações de engenharia biomédica. Strain *et al.*(STRAIN *et al.*, 2015), usaram nanofibras de PET recicladas para filtrar a fumaça de cigarro do ar (ÖZKAL; LU, 2020).

As fibras de PET possuem natureza hidrofóbica devido à ausência de grupos polares, e essa propriedade pode levar a algumas desvantagens, como baixa recuperação

de umidade, alto comportamento eletrostático e propriedades de empilhamento (DU *et al.*, 2020; RICHARD-LACROIX; PELLERIN, 2012; SAFAK; KARACA, 2016). Portanto, dependendo da aplicação pretendida, uma parte significativa da pesquisa do PET se concentra em melhorar suas propriedades misturando-o com outros materiais (CAI *et al.*, 2012; KE *et al.*, 2013a). O PET oferece alta resistência mecânica e excelente processabilidade, tornando-o um excelente material para eletrofiação (KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017; SUGHANTHY; ANSARI; ATIQA, 2020).

Figura 2: Os documentos publicados de acordo com Scopus<sup>®</sup> para “Polietileno Tereftalato” (PET), hierarquicamente dentro das fibras PET (PET + Fibras) e fibras PET eletrofiadas (PET + e-Fibers). O último termo de pesquisa incluiu eletrofiação e termos relacionados (elestrop\*).



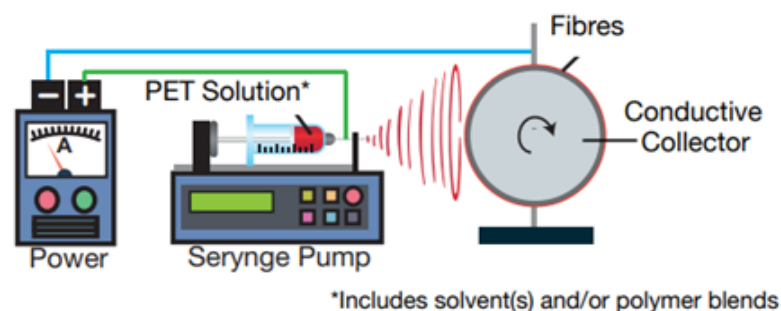
O número e ano de publicação dos artigos sobre eletrofiação e funcionalização do PET (banco de dados: Scopus) são mostrados na (Figura 2). Atualmente, a técnica mais utilizada para produzir fibras de PET comerciais é o método típico de fiação por fusão (HUANG *et al.*, 2003). A desvantagem deste método é o grande diâmetro da fibra, o que limita o desempenho do produto (DU *et al.*, 2020). A eletrofiação superou este problema, sendo uma técnica amplamente adotada para produzir fibras ultrafinas (100-1000 nm) a partir de diversas matérias-primas usando um aparelho simples e de baixo custo (SERESHTI; AMINI; NAJARZADEKAN, 2015).

A eletrofiação de PET é uma área com um elevado crescimento global, representando mais de 10% dos trabalhos científicos envolvendo o PET (ver Figura 2). Não é surpreendente, pois a eletrofiação oferece vantagens como uma alta área de superfície para relação de volume, porosidade ajustável e a capacidade de manipular a composição das nanofibras para personalizar propriedades e funcionalidades

(BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Também permite que várias fontes de materiais como precursores, incluindo materiais reciclados e renováveis, produzam nanofibras (DOSHI; RENEKER, 1993; FORMHALS, 1975; KE *et al.*, 2013b; ZELNY, 1914). Recentes tendências de tópicos em eletrofiação são a funcionalização de polímeros usando outros materiais (FAN *et al.*, 2020a; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020), fabricação de compósitos (KE *et al.*, 2013b), e desenvolvimento de biomateriais (KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2017).

A eletrofiação gera fibras ultrafinas por um jato eletricamente carregado da solução polimérica, alongada por forças geradas por uma diferença de potencial e simultaneamente depositada em uma superfície conhecida como coletor. O sistema de eletrofiação é composto por uma bomba de infusão, uma fonte de alimentação de alta tensão, uma seringa contendo a solução polimérica, uma agulha na ponta da seringa com diâmetro especificado e um sistema coletor que pode ser uma placa metálica aterrada ou outros tipos de aparato rotacional como mostrado na (Figura 3). Este sistema pode ser encontrado em configurações verticais e horizontais (HUANG *et al.*, 2003).

Figura 3: Representação esquemática de um sistema de eletrofiação de PET.



Inicialmente, a solução polimérica é depositada no interior da seringa e submetida a um potencial elétrico, formando um campo elétrico, e uma carga elétrica é induzida na superfície do líquido. Quando o campo elétrico aplicado atinge um valor crítico, a tensão superficial forma uma gota na forma semicircular ou esférica na ponta da agulha. Esta gota é formada quando as forças de atração/repulsão superam a tensão superficial do líquido. Em seguida, a gota se alonga em uma forma cônica, conhecida como cone de Taylor, submetida a um potencial elétrico aumentado, que sofre alongamento até um ponto em que apresentará uma forma cônica. Em seguida, o jato é ejetado da fiação para o coletor. Durante este processo, o solvente é evaporado, formando a nanofibra na placa receptora ou coletor (COSTA *et al.*, 2011; TEO; RAMAKRISHNA, 2006; ZUO *et al.*,



2005). A repulsão de cargas na superfície do jato é o principal fenômeno que causa o estiramento e a redução de seu diâmetro.

Na prática, as nanofibras de PET produzidas por eletrofiação geralmente têm uma ampla faixa de diâmetros e morfologia resultantes e, dependendo da abordagem de eletrofiação, podem produzir fibras alinhadas ou distribuídas aleatoriamente. Às vezes, o PET eletrofiado contém defeitos, como grânulos, devido a instabilidades do jato durante o processo de eletrofiação (RICHARD-LACROIX; PELLERIN, 2012). No entanto, ajustar os parâmetros do processo e da solução supera facilmente esses problemas. Assim, esta técnica é geralmente considerada adequada para renderizar estruturas não tecidas de PET com alta área superficial e alta porosidade (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; MATTOSO, 2012). Esta revisão fornece uma visão geral do sistema de eletrofiação de PET, abordando a produção de fibras e discutindo a influência dos parâmetros operacionais na formação das fibras, incluindo a funcionalização com outros materiais.

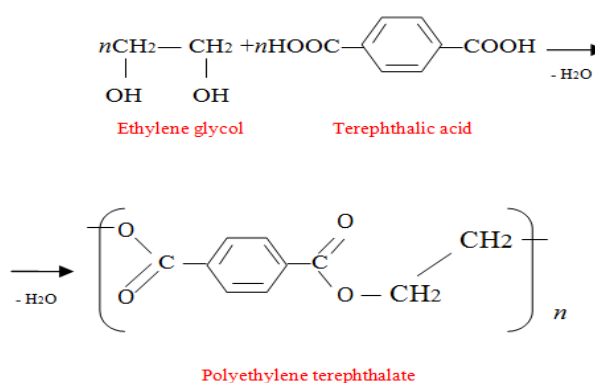
## 2.2 TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE FIBRAS À BASE DE PET

O tereftalato de polietileno ( $C_{10}H_8O_4$ )<sub>n</sub> é um polímero termoplástico produzido a partir do petróleo, sintetizado primeiramente por Whinfield e Dickson (GUO; HE; LIU, 2020) através das reações químicas de ácido tereftálico e etilenoglicol (Figura 4). Em geral, o PET é um polímero transparente e leve, que apresenta baixa degradabilidade, ponto de fusão relativamente alto (260°C), baixo custo e pode ser facilmente processado. (CHINCHILLAS-CHINCHILLAS *et al.*, 2019; MEHDI *et al.*, 2018; QIN *et al.*, 2016; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016, 2017; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016).

O PET possui características diferenciais que o tornam um dos plásticos mais consumidos no mundo; excelente resistência ao ataque de substâncias químicas, resistência à deformação, baixo nível de absorção de umidade, baixa densidade de 1,3 g·cm<sup>-3</sup> (20 °C), baixa condutividade térmica (0,15 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), índice de refração semelhante ao vidro convencional ( $n_{20} = 1,57 - 1,58$ ), temperatura de transição vítrea em torno de 70 a 120 °C, cristalinidade acima de 50% de banda de viscosidade (0,7 - 1,0 dL/g) (PIATTI; RODRIGUES, 2005). Essas propriedades que perfilam o PET para diversas aplicações exigem quantidades consideráveis de energia para processar o material em comparação com outros termoplásticos e resultam em propriedades

mecânicas inferiores que aparecem a partir de ciclos de aquecimento repetidos (SPINACE, 2001), um desafio, principalmente na reciclagem. Assim, uma alternativa prática é a eletrofiação, que utiliza solventes e permite o controle da morfologia das fibras, podendo ser reciclada por unidades de condensação acopladas ao processo e os benefícios da separação de cargas após precipitação e sedimentação (STRAIN *et al.*, 2015). Conforme apresentado nas seções a seguir, as propriedades do solvente, sua interação com o polímero, as propriedades da solução e os parâmetros do processo desempenham um papel importante na otimização do processo de eletrofiação (HOU *et al.*, 2018).

Figura 4: Reação de polimerização para obtenção do PET



### 2.2.1 Propriedades do solvente

O primeiro passo no processo de eletrofiação de PET é escolher o solvente adequado para a dissolução total do polímero. Vale ressaltar que os parâmetros da solução, como viscosidade (FONG; CHUN; RENEKER, 1999), condutividade elétrica (GUERRINI; BRANCIFORTI; BRETAS, 2006), e tensão superficial (ZELENY, 1914), estão relacionados com as propriedades físicas e químicas de polímeros, solventes e interações polímero-solvente (WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, 2004a).

Características do solvente como volatilidade, pressão de vapor, ponto de ebulição e a interação solvente-polímero determinam as propriedades das soluções afetadas pela solubilidade. A maior solubilidade expande e fornece as cadeias poliméricas, maximizando as interações intermoleculares, e a baixa solubilidade favorece as interações polímero-polímero contraindo as cadeias poliméricas (MAHALINGAM *et al.*, 2015; VELEIRINHO *et al.*, 2013; VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008).

Também é essencial selecionar o sistema solventes-polímeros quanto à interação intermolecular atrativa ou repulsiva, dependendo especificamente da natureza do

solvente. (MAHALINGAM *et al.*, 2015; VELEIRINHO *et al.*, 2013; VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008). Portanto, as propriedades do solvente têm um efeito significativo no diâmetro da fibra. Na Tabela 1, mostramos diferentes propriedades dos solventes, como tensão superficial, constante dielétrica e ponto de ebulição, que devem ser levados em consideração ao selecionar o processo de eletrofição. Um solvente desempenha duas funções cruciais na eletrofição: primeiro, diluir o polímero que forma a solução polimérica submetida à eletrofição e, segundo, transportar as moléculas de polímero dissolvidas para o coletor. (OHKAWA *et al.*, 2004).

O polietileno tereftalato (PET) é um polímero que pode ser eletrofiado com uma ampla gama de diferentes solventes (WANG *et al.*, 2015). Analisamos os artigos envolvendo o processo de eletrofição de PET utilizando-o em diferentes solventes, os mais comuns são, TFA (NAJARZADEGAN; ROOSTAIE; EHTESHAMI, 2018; XU *et al.*, 2020a), HFIP (FAN *et al.*, 2020a; ÖZÇAM *et al.*, 2012a), e os solventes misturados TFA/DCM (CAI *et al.*, 2011a; CHEN, C., WANG, L., HUANG, 2008; CHEN; WANG; HUANG, 2009; GUO *et al.*, 2015; HONG; KANG, 2006) e TFA/clorofórmio (MAHAR *et al.*, 2017; MEHDI *et al.*, 2018) entre outros, sendo o mais utilizado a mistura de TFA/DCM, conforme mostrado na (Figura 5). Conceitualmente, os sistemas de solventes mais adequados ao PET eletrofiado fazem parte dos grupos de fenóis clorados e ácidos orgânicos fortes, como o ácido trifluoroacético (TFA) e o ácido dicloroacético (DCA), isolados ou misturados ao diclorometano (DCM). (VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008).

Figura 5: Solvente relatado em Electrospun PET de 2005-2021.

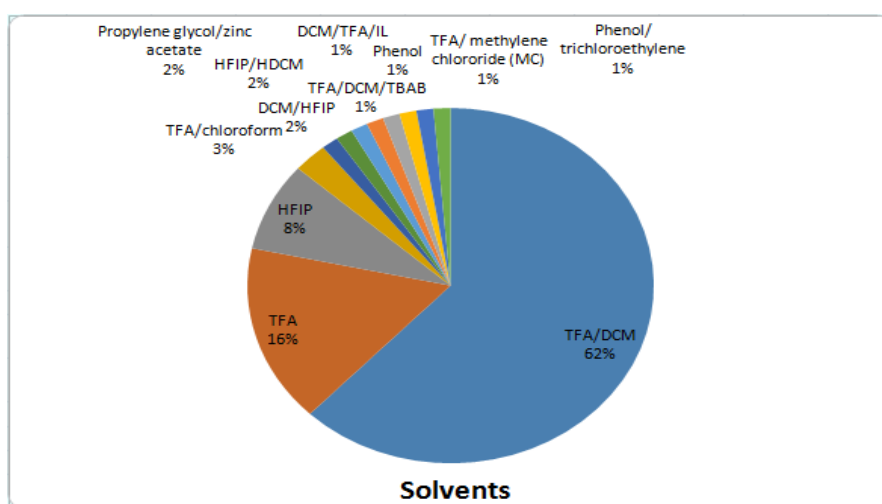


Tabela 1: Propriedades dos solventes mais comuns na eletrofiação de PET (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Solventes	Tensão superficial (mN/m)	Constante dielétrica	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g/ml)
Clorofórmio	26.5	4.8	61.6	1.498
Dicloro metano	27.2	9.1	40	1.326
Hexafluoroisopropanol	16.1	16.70	58.2	1.596
Ácido trifluoroacético	13.5	8.4	72.4	1.525

Uma lista de solventes típicos usados no processo de eletrofiação de PET foi descrita na Tabela 2 com os diâmetros médios das fibras produzidas. Os solventes usados na eletrofiação de polímeros podem fornecer informações úteis para entender os efeitos das propriedades da solução, como a condutividade (HUANG *et al.*, 2003). No caso do sistema TFA/DCM, possibilita a obtenção de fibras com diâmetro médio entre 200-700 nm (dependendo da concentração do polímero e composição do solvente) (BEATRIZ VELEIRINHO, 1 MANUEL F. REI, 2007; YASIN *et al.*, 2020a). Em alguns casos, uma quantidade mínima de ácido é usada para atingir a solubilidade (10 a 30%) (BEATRIZ VELEIRINHO, 1 MANUEL F. REI, 2007). Uma possível explicação para a solubilidade é a esterificação parcial entre os grupos terminais hidroxila de PET e TFA. No entanto, nenhuma degradação significativa da cadeia polimérica é esperada (BEATRIZ VELEIRINHO, 1 MANUEL F. REI, 2007; WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, 2004b).

Tabela 2: Diferentes solventes usados na eletrofiação de PET.

Solventes	Diâmetro da fibra (nm)	Aplicações	Ref.
HFIP	445,9	Membrana, Engenharia de tecidos e filtração	(FAN <i>et al.</i> , 2020b; GUIHE LI, YUMING ZHAO, MENGQING LV, YAN SHI, 2013; JIN <i>et al.</i> , 2020; ÖZÇAM <i>et al.</i> , 2012a; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016)
TFA	392	Membrana	(BAGHERI; MUHD JULKAPLI; BEE ABD HAMID, 2015; PEREAO <i>et al.</i> , 2021; SERESHTI <i>et al.</i> , 2017; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016; XU <i>et al.</i> , 2020b)
Fenol	286	Aplicação geral	(WANG; LEE; JAO, 2014)

TFA/DCM	395,3	Filtração, Engenharia biomédica, Engenharia de tecidos e Fotodegradação	(DU <i>et al.</i> , 2020; GHASEMI <i>et al.</i> , 2019; KE, 2018; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020; YASIN <i>et al.</i> , 2020b)
TFA/Clorofórmio	1600	Membrana	(MAHAR <i>et al.</i> , 2017)
DCM/HFIP	338,3	Membrana, Engenharia de tecidos e Fotodegradação	(PEZZOLI <i>et al.</i> , 2017; SHU <i>et al.</i> , 2018, 2019a)
Propileno glicol/ acetato de zinco	400	Membrana	(CHINCHILLAS-CHINCHILLAS <i>et al.</i> , 2019)

### 2.2.2 Parâmetros operacionais na formação de fibras PET

Conforme descrito anteriormente, no processo de eletrofiação, a solução (sistema polímeros-solventes) é submetida a um campo elétrico para criar um desequilíbrio de carga e, conseqüentemente, forçada através da agulha, produzindo um alongamento da gota resultando em fibras ultrafinas. Alterar a tensão aplicada, ajustar a distância entre a ponta da agulha e o coletor e programar os parâmetros da solução podem manipular a intensidade do campo elétrico e a força de alongamento. Esses parâmetros do processo são ajustáveis e controláveis, divididos basicamente em três grupos: 1) parâmetros da solução (viscosidade, concentração da solução, condutividade elétrica, peso molecular do polímero e tensão superficial); 2) parâmetros do processo (tensão aplicada, distância da agulha ao coletor e vazão da solução); e 3) parâmetros ambientais (temperatura, umidade e pressão atmosférica) (SAFAK; KARACA, 2016; SALEHI SHAHRABI; BARZIN; SHOKROLLAHI, 2019; VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008).

Os parâmetros têm um ponto de equilíbrio que deve ser ajustado. Por exemplo, a tensão deve ser alta o suficiente para superar a tensão superficial da gota, mas o jato se torna instável quando está muito elevado, e vários jatos podem ser ejetados simultaneamente. (COSTA *et al.*, 2011). Entendendo como esses parâmetros funcionam pode facilitar esse processo, a Tabela 3 descreve brevemente o efeito de cada parâmetro na formação da fibra.

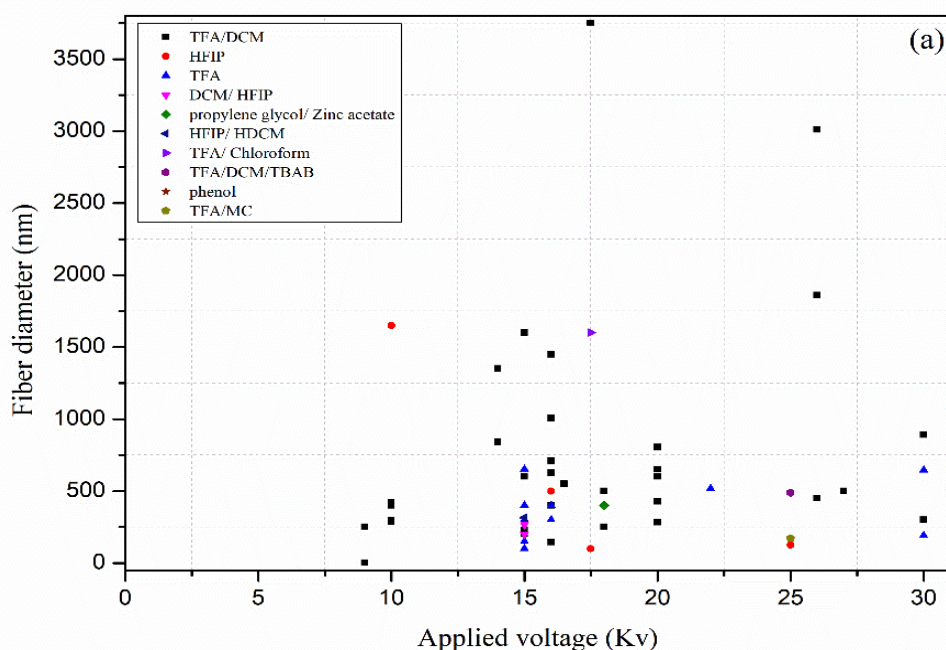
Tabela 3: Influência dos parâmetros do processo de eletrofição na morfologia da fibra.

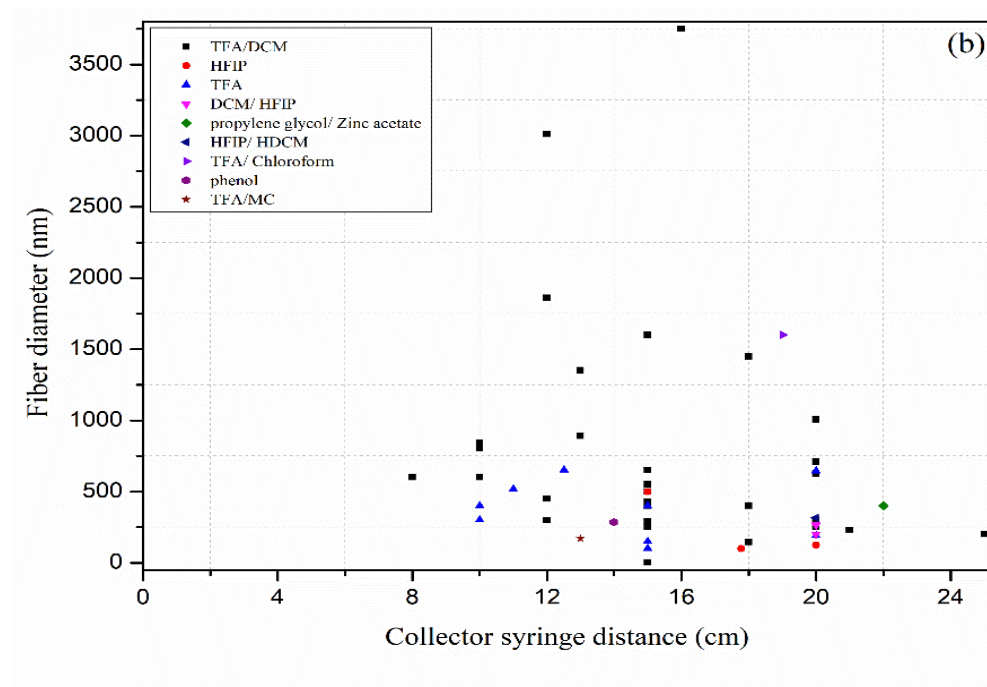
Fonte	Parâmetros	Efeito na morfologia da fibra	Ref.
<b>Parâmetros de solução</b>	Viscosidade	Quanto maior a viscosidade, maior o diâmetro da fibra, resultando no aparecimento de grânulos, que são gotículas de polímero não estirado. A baixa viscosidade pode produzir o fenômeno de eletrospray, formando esferas no material.	(BHARDWAJ; KUNDU, 2010; COSTA <i>et al.</i> , 2011; FONG; CHUN; RENEKER, 1999; WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, 2004a)
	Tensão superficial	Não há ligação conclusiva com a morfologia da fibra, alta tensão superficial resulta em instabilidade dos jatos.	(APPLICATIONS <i>et al.</i> , 2001; HAGHI; AKBARI, 2007; HUANG <i>et al.</i> , 2003)
	Peso molecular	Redução do número de grânulos e gotículas com aumento do peso molecular.	(BHARDWAJ; KUNDU, 2010; HAGHI, 2020; HAGHI; AKBARI, 2007)
	Concentração	O diâmetro da fibra aumenta com o aumento da concentração da solução. Soluções de alta concentração podem causar o fenômeno de eletrospray.	(BHARDWAJ; KUNDU, 2010; COSTA <i>et al.</i> , 2011; DEITZEL <i>et al.</i> , 2001; MCKEE <i>et al.</i> , 2004; SUKIGARA <i>et al.</i> , 2003; ZONG <i>et al.</i> , 2002)
<b>Parâmetros de processamento</b>	Tensão aplicada	Tensão mais alta pode formar fibras menores no início do processo, seguidas de um aumento.	(CHEGOONIAN, P., FEIZ, M., RAVANDI, S.A.H., MALLAKPOUR, 2012; COSTA <i>et al.</i> , 2011; DEMIR <i>et al.</i> , 2002; RENEKER; CHUN, 1996; TEO; RAMAKRISHNA, 2006; ZHANG <i>et al.</i> , 2005)
	Distância entre agulha e coletor	Geração de grânulos com distância muito pequena e muito grande, a distância mínima necessária para fibras uniformes.	(BUCHKO <i>et al.</i> , 1999; COSTA <i>et al.</i> , 2011; KI <i>et al.</i> , 2005; LEE <i>et al.</i> , 2004; TEO; RAMAKRISHNA, 2006; ZHAO <i>et al.</i> , 2005)
	Taxa de alimentação/taxa de fluxo	Diminuição do diâmetro da fibra com a diminuição da taxa de fluxo, resultando na formação de grânulos quando uma taxa de fluxo muito alta é aplicada.	(BHARDWAJ; KUNDU, 2010; COSTA <i>et al.</i> , 2011; YUAN <i>et al.</i> , 2004a)
<b>Parâmetros ambientais</b>	Umidade	A alta umidade resulta em poros circulares nas fibras.	(CASPER <i>et al.</i> , 2004; COSTA <i>et al.</i> , 2011; WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, 2004a)
	Temperatura	Um aumento na temperatura resulta em uma diminuição no diâmetro da fibra.	(CASPER <i>et al.</i> , 2004; COSTA <i>et al.</i> , 2011; MIT-UPPATHAM; NITHITANAKUL; SUPAPHOL, 2004; WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, 2004a)

Embora os efeitos dos parâmetros sejam conhecidos, a interação entre eles torna as respostas mais complexas. À medida que a concentração de polímero aumenta, a voltagem necessária para formar o jato também aumenta. Ou seja, analisando diretamente o gráfico (a) com o aumento da tensão, observa-se a formação de fibras com diâmetro máximo na faixa de 3500 a 4000 nm (tensão aplicada entre 15 a 20 kV). Portanto, conclui-se que o volume de fluido ejetado aumentou, formando-se fibras mais espessas, enquanto

observamos a tendência oposta para a distância entre a ponta e o coletor (Figura 6). Vale ressaltar que o aumento da tensão aplicada, além do valor crítico, resulta na formação de cordões ou fibras onduladas com diâmetros maiores. Este efeito é atribuído a um aumento na velocidade do jato para o mesmo fluxo e a um cone de Taylor reduzido. Por outro lado, o projeto do coletor aterrado também influencia no diâmetro e orientação da fibra.

Figura 6: Tendência do diâmetro da fibra PET com (a) tensão aplicada e (b) distância entre a ponta da agulha e o coletor conforme relatado na literature. (AHN; CHI; KANG, 2008; BAGHERI; ROOSTAIE, 2015; BYUNG WOOK AHN, 2012; CAI *et al.*, 2012; CHAPARRO *et al.*, 2019; CHEGOONIAN, P., FEIZ, M., RAVANDI, S.A.H., MALLAKPOUR, 2012; CHEN; WANG; HUANG, 2008; CHEN; LIU; CEBE, 2009; CHINCHILLAS-CHINCHILLAS *et al.*, 2019; DEVLAMINCK *et al.*, 2018; DU *et al.*, 2020; FAN *et al.*, 2020b; GHASEMI *et al.*, 2019; GUIHE LI, YUMING ZHAO, MENGQING LV, YAN SHI, 2013; JAFARI *et al.*, 2020; JAVAZMI; RAVANDI; GHAREAGHAJI, 2014; JIN *et al.*, 2020; KE *et al.*, 2013b; KHAN *et al.*, 2014; KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017; LEE; CHO, 2015; LI; MAO; CEBE, 2014; LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012; MA *et al.*, 2005; MAHAR *et al.*, 2017; MANSOUR; IKLADIOUS, 2002; MARTÍN *et al.*, 2017; MAZINANI; AJJI; DUBOIS, 2010; MEHDI *et al.*, 2018; NAJARZADEGAN; ROOSTAIE; EHTESHAMI, 2018; ÖZÇAM *et al.*, 2012b, 2012a; PAREDES *et al.*, 2013; PENG; WANG; JI, 2017; PEZZOLI *et al.*, 2017; QIN *et al.*, 2016; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020; RICHARD-LACROIX; PELLERIN, 2012; SALEHI SHAHRABI; BARZIN; SHOKROLLAHI, 2019; SAVOJI *et al.*, 2015; SERESHTI *et al.*, 2017; SHU *et al.*, 2018, 2019b; SILVA *et al.*, 2015b; STRAIN *et al.*, 2015; SUGHANTHY; ANSARI; ATIQA, 2020; SUNG; AHN; KANG, 2012; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016, 2017; VELEIRINHO *et al.*, 2013, 2014; WANG; LEE; JAO, 2014; WANG *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2017; YASIN *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2011).





Apesar da fundamental relevância dos parâmetros de processo na eletrofição, alguns são pouco explorados no campo do PET, como o fluxo de solução, velocidade de rotação do coletor e parâmetros ambientais. Como dito na introdução, esses parâmetros são otimizados por meio de uma abordagem de tentativa-erro de fatores aprimorados, raramente mencionados na literatura de PET. No entanto, como mostram Ribeiro *et al.* (VELEIRINHO *et al.*, 2013), os parâmetros podem ser mais sensíveis e as faixas de operação podem ser comparativamente reduzidas. Com base em vários relatórios da literatura, dados operacionais são fornecidos ao leitor sobre a eletrofição de PET usando diferentes solventes.

### 2.3 MISTURAS DE PET COM OUTROS MATERIAIS

A versatilidade do processo de eletrofição possibilita a fabricação de diferentes materiais utilizando blendas de PET+Polímero, ampliando o potencial de aplicações (HASAN *et al.*, 2015). Podemos encontrar na literatura diversas blendas de PET utilizando polímeros naturais (HASAN *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2015b), misturas de polímeros (BYUNG WOOK AHN, 2012; CAI *et al.*, 2011a; KE *et al.*, 2013b), e funcionalização de nanopartículas de PET fabricados e relatados para aplicações variadas. Por exemplo, Khorram *et al.* (KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017) usaram



a técnica de eletrofiação para preparar uma membrana de nanofibra adsortiva a partir de resíduos de garrafas PET. A superfície do PET nanofibroso foi ativada por plasma a frio, seguido de funcionalização com quitosana para remover Cr (IV) da solução aquosa. A membrana tratada com plasma teve a maior capacidade de remoção de cromo (5,54 mg/g) do que a membrana sem plasma (2,25 mg/g). Além disso, o estudo de reutilização mostrou que a eficácia de adsorção das membranas preparadas pode ser mantida até 93,7% da membrana fresca após cinco ciclos de adsorção/dessorção. Pensando em uma estrutura que pudesse imitar os vasos arteriais naturais do corpo humano, Nejad *et al.* (RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020) produziram uma membrana à base de tereftalato de polietileno (PET) e policaprolactona (PCL) com diferentes proporções de mistura e submetida a eletrofiação em uma estrutura tubular nanofibrosa com 6 mm de diâmetro interno. Avaliando as propriedades mecânicas, os resultados revelaram que o PET/PCL (1:3) apresentou melhores propriedades, semelhantes ao natural, pois a adição de PCL poderia aumentar a recuperação elástica do conduto de PET em até 308%. O módulo e a resistência à tração foram melhorados em -78% e +112%, respectivamente. A adesão, retenção de sutura e resistência à ruptura foram melhoradas em 138%, 116% e 88%, respectivamente. Em outra pesquisa, verificou-se que nanofibras de PET funcionalizadas com nanopartículas de CuO podem atingir uma eficiência de 88% (alta eficiência) quando aplicadas à degradação fotocatalítica de azul de metileno (MB) em solução aquosa (YASIN *et al.*, 2019). Para melhor visualizar a ampla gama de possibilidades de variação e funcionalização do PET, a Tabela 4 apresenta as principais características dessas blendas poliméricas.

Tabela 4: Funcionalidade das blendas PET, diâmetro da fibra e aplicação.

Polímero	PET e outros compostos/função nalização	Solventes	Diâmetro da fibra (nm)	Principais características	Aplicação	Ref.
PET	PET/PCL PET/PU	TFA/DCM	427,5	Propriedades mecânicas melhoradas da matriz fibrosa	Aplicação biomédica/Engenharia de tecidos	(RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020)
PET	PET/ queratina	HFIP	500	Capacidade de absorção ideal	Membrana	(JIN <i>et al.</i> , 2020)

PET	PET/CuO	TFA/DCM	—	Mais fotocatalítico em pouco tempo	Photodegradação	(YASIN <i>et al.</i> , 2020c)
PET	PET/PCL	HFIP	125,4	Matriz reforçada, propriedades mecânicas melhoradas	Engenharia de Tecidos	(FAN <i>et al.</i> , 2020b)
PET	PET/HA	TFA/DCM	—	Menor hidrofobicidade da matriz de PET	Engenharia de Tecidos	(SUGHANTHY; ANSARI; ATIQA, 2020)
PET	PET/SiO <sub>2</sub> NNF	TFA/DCM	230	Redução do diâmetro da fibra	Filtração	(GUO; HE; LIU, 2020)
PET	PET/TiO <sub>2</sub>	TFA/DCM	250	Alta eficiência de fotodegradação	Fotodegradação	(YASIN <i>et al.</i> , 2020b)
PET	PET/PCL	HFIP	—	Excelente capacidade de absorção	Encapsulamento de drogas	(CHAPARRO <i>et al.</i> , 2019)
PET	PET/PVP	TFA/DCM	—	Parâmetros de solução consistentes	Tapetes fibrosos	(SALEHI SHAHRABI; BARZIN; SHOKROLLAHI, 2019)
PET	PET /CuO	TFA/DCM	2,97	Mais fotocatalítico	Fotodegradação	(YASIN <i>et al.</i> , 2020b)
PET	PET/GONFs	TFA/DCM	299	Mais resistente	Engenharia de Tecidos	(GHASEMI <i>et al.</i> , 2019)
PET	PET/Grafeno	TFA	—	Eficiente na extração-dessorção	Revestimento de fibra	(NAJARZADEGA N; ROOSTAIE; EHTESHAMI, 2018)
PET	PET/MES	TFA/DCM	400	Maior tração	Aplicação geral	(KE, 2018)
PET	PET/EDTA	TFA/DCM	488	Maior remoção de íons metálicos	Filtração	(MARTÍN <i>et al.</i> , 2017)
PET	PET/GO	TFA	400	Boa capacidade de extração	Membrana	(SERESHTI <i>et al.</i> , 2017)
PET	PSA/ PET /PSA	—	—	Mais resistente	Bateriais	(SHU <i>et al.</i> , 2019a)
PET	PET/lignina		191		Relatar a fabricação bem-sucedida de fibras de PET	(SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2017)

		TFA		Menor diâmetro de fibra	reciclado/lignina de tamanho nanométrico pela primeira vez através do uso de eletrofiação	
PET	PET/quitosana	TFA/DCM	283	Mais adsorativo	Membrana	(KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017)
PET	PET/ T-g-C3N4	TFA/DCM	200	Mais fotocatalítico	Fotodegradação	(QIN <i>et al.</i> , 2016)
PET	PET/lignina	TFA	643,33	Excelente precursor	Membrana	(SVINTERIKOS; ZUBURTUKUDIS, 2016)
PET	PET/TM	TFA/DCM	804	Melhor molhabilidade	Produção de tapetes de nanofibra PET contendo turmalina (TM)	(SAFAK; KARACA, 2016)
PET	PET/PLA, PET/PLAa or PET/PLAb	TFA/DCM	—	Alta eficiência na imobilização enzimática	Hidrólise de proteínas de soro de leite	(SILVA <i>et al.</i> , 2015a)
PET	PET/PU	—	2100	Excelentes propriedades mecânicas	Engenharia de Tecidos	(LEE; CHO, 2015)
PET	PET/MWNT	TFA/DCM	1600	Diâmetro de fibra menor e boas propriedades mecânicas	Aplicação geral	(BAGHERI; ROOSTAIE, 2015)
PET	PET/SiO2	TFA	300	Bom revestimento de fibra	revestimento de fibra inquebrável	(WANG <i>et al.</i> , 2015)
PET	PET/etanol	TFA/DCM	—	Mais resistente à tração	Membrana	(NIU <i>et al.</i> , 2017)
PET	PET/quitosana	TFA/DCM	3010	Mais resistente à tração	Engenharia Biomédica	(VELEIRINHO <i>et al.</i> , 2014)
PET	PET/fenol	TFA/DCM	286	Fibras com diâmetro menor e mais alinhadas	Aplicação geral	(WANG; LEE; JAO, 2014)
PET	PET/PLA	TFA/DCM	600	Cristalinidade reduzida	Nanotecnologia Macromolecular	(LI; MAO; CEBE, 2014)

PET	PET/PVA	TFA/DCM	286,83	Aumento do diâmetro da fibra	Aplicação geral	(JAVAZMI; RAVANDI; GHAREAGHAJI, 2014)
PET	PET/PVA	HFIP	300	Super hidrofílico	Membrana	(GUIHE LI, YUMING ZHAO, MENGQING LV, YAN SHI, 2013)
PET	PA/SA/PET, LA/MA/PET, LA/PA/PET, LA/AS/PET, MA/PA/PET, MA/AS/PET	TFA/DCM	1448	Boa estabilidade térmica	Fibras compostas ultrafinas eletrofiadas	(KE <i>et al.</i> , 2013a)
PET	PET/CdS	TFA/DCM /IL	—	Mais fotocatalítico	Fotodegradação	(PAREDES <i>et al.</i> , 2013)
PET	PET/quitosana	TFA/DCM	1860	Matrizes com poros maiores	Engenharia de Tecidos	(VELEIRINHO <i>et al.</i> , 2013)
PET	PET/ eutéticos de ácidos graxos binários	TFA/DCM	—	Boa capacidade de armazenar energia térmica	Energia térmica	(CAI <i>et al.</i> , 2012)
PET	PET/CA	TFA/DCM	145	Alta capacidade de armazenamento de energia térmica	Membrana	(KE <i>et al.</i> , 2013b)
PET	PET/SiO <sub>2</sub>	TFA/DCM	3750	Alta cristalinidade	Membrana	(LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012)
PET	PET/ Óxido de ferro	TFA	100	Propriedades superparamagnéticas	Nanofibras superparamagnéticas	(BYUNG WOOK AHN, 2012)
PET	PET/PDMAEMA, PET/PHEMA	HFIP	1650	Mais resistente	Microfibras	(ÖZÇAM <i>et al.</i> , 2012a)
PET	PET/MRF	TFA/DCM	550	Superparamagnético	Nanofibras magnéticas	(SUNG; AHN; KANG, 2012)
PET	PET/PNIPAAm	HFIP	—	Mais resistente	Microfibras	(ÖZÇAM <i>et al.</i> , 2012b)
PET	PET/ZnO	TFA/DCM	300	Nanofibras híbridas	Membrana	(ZHANG <i>et al.</i> , 2011)
PET	LA/PET/SiO <sub>2</sub>	TFA/DCM	—	Fibras ultrafinas	Energia térmica	(CAI <i>et al.</i> , 2011a)

PET	PET/MWCNT	Fenol/ tricloroetil eno	—	Mais nanofibras semicristalinas	Aplicação geral	(CHEN; LIU; CEBE, 2009)
PET	PET/CNT	TFA/DCM	400	Fibras mais alinhadas	Aplicação geral	(MAZINANI; AJJI; DUBOIS, 2010)
PET	PET/SS	TFA/DCM	1005	Maior estabilidade térmica	Aplicação geral	(CHEN; WANG; HUANG, 2009)
PET	PET/ ácido graxo	TFA/DCM	627	Maior desempenho térmico	Energia térmica	(CHEN, C., WANG, L., HUANG, 2008)
PET	PET/LA	TFA/DCM	710	Fibras ultrafinas	Aplicação geral	(CHEN; WANG; HUANG, 2008)
PET	PET/MWCNT	TFA	150	Mais resistente	Aplicação geral	(AHN; CHI; KANG, 2008)
PET	PET/ quitosana	TFA	650	Maior molhabilidade	Atividade antibacteriana	(JUNG, K.-H., HUH, M.-W., MENG, W., (...), HUDSON, S.M., KANG, 2007)
PET	PET/nylon	TFA/DCM	842	Mais resistente	Aplicação geral	(HONG; KANG, 2006)

### 2.3.1 Misturas entre PET e outros polímeros

Estima-se que mais de 200 tipos de polímeros foram eletrofiados com sucesso ao longo dos anos (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Em 1864, foi produzido o primeiro polímero sintético de interesse comercial, o celulóide, uma classe de compostos criados a partir de nitrocelulose e cânfora, ao qual são adicionados corantes e outros agentes. Desde então, os cientistas começaram a pesquisar e produzir novos polímeros sintéticos para imitar os polímeros naturais (HAKKARAINEN, 2002). A seguir, descreveremos os principais polímeros utilizados na funcionalização de nanofibras de PET.

#### 2.3.1.1 PET/PCL

O PCL é um poliéster alifático, biodegradável e derivado do petróleo, com baixo ponto de fusão ( $T_m$ ) - em torno de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  - e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , baixa viscosidade, fácil processabilidade, biocompatível e alta elasticidade. PCL é frequentemente usado como aditivo para outros polímeros (CHAPARRO *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2020b; GUO *et al.*, 2015; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020). Para explorar o potencial da mistura PET/PCL, Nejad *et al.* (RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020), estudaram as propriedades mecânicas do PET-PCL eletrofiado para investigar o seu potencial vascular. No entanto, existe uma desvantagem na mistura PET/PCL devido ao baixo ponto de fusão do PCL em relação ao PET ( $T_m \sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que pode levar a reações de transesterificação, resultando na criação de copolímeros indesejados com biocompatibilidade incerta. Portanto, as boas propriedades mecânicas (resistência à tração longitudinal e transversal de 9,47 e 6,38 MPa, respectivamente) são limitadas à fabricação, funcionalização e utilização a baixa temperatura (CHAPARRO *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2020b). No entanto, pesquisas vêm abordando alternativas para superar essa limitação, Chaparro *et al.* (CHAPARRO *et al.*, 2019), utilizaram uma alternativa, a eletrofição de PET-PCL, seguida de sinterização até a densidade total, proporcionando o primeiro uso da eletrofição para criar uma mistura desses dois polímeros biocompatíveis.

### 2.3.1.2 PET/PLA

O PLA é um polímero alifático, linear e constituído por moléculas de ácido láctico, um ácido orgânico de origem biológica obtido a partir de recursos renováveis como milho e cana-de-açúcar por polimerização e condensação de ácido láctico (LA; 2-hidroxiácido propiônico). O PLA possui processabilidade termoplástica e é utilizado por sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (BLANCO; SIRACUSA, 2013; HAKKARAINEN, 2002; SILVA *et al.*, 2015b). A degradação enzimática do PLA ocorre especificamente nas regiões amorfas, e a taxa de degradação aumenta com a diminuição da cristalinidade. O PLA possui propriedades semelhantes ao PET e outras características como alto potencial de cristalização sob tensão e menores custos de moldagem devido à menor T<sub>g</sub> (60°C). O PLA é um polímero com alta permeabilidade ao gás e menor temperatura de degradação (LI; MAO; CEBE, 2014). Além disso, pode apresentar uma fase amorfa e semicristalina, com T<sub>m</sub> variando de 130 a 180 °C. Este polímero pode ser resistente ao calor, suportar temperaturas de 110°C e possui Módulo de Young variando de 2,7 a 16 GPa. Assim, a mistura PET-PLA é usada principalmente para fornecer uma mistura de polímero biocompatível de alta resistência. Por exemplo, Silva *et al.* (SILVA *et al.*, 2015b), prepararam e utilizaram membranas de nanofibras não tecidas por eletrospinning como suportes na imobilização de tripsina, utilizando soluções mistas de PET em três tipos de PLA (PLA comercial e PLAA e PLAB de duas ramificações) e as aplicaram na hidrólise da proteína do soro do leite. Os resultados mostraram que as esteiras de PET/PLA apresentaram estabilidade na imobilização da tripsina, e os derivados enzimáticos puderam ser armazenados a 4°C em água por pelo menos 30 dias permitindo a reutilização por 11 ciclos sem perda de atividade enzimática e lixiviação. Nesta pesquisa, não foram realizados testes de imobilização enzimática apenas com PET, pois o PET é um polímero hidrofóbico, com um número limitado de grupos reativos disponíveis para a ligação covalente de enzimas.

### 2.3.1.3 PET/Lignina

A lignina é uma matéria-prima biodegradável e renovável com alto potencial para fins técnicos, podendo ser utilizada como precursor de fibra de carbono (SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2017). É o segundo polímero natural mais abundante e um dos três

principais componentes encontrados nas paredes celulares dos materiais lignocelulósicos naturais, cuja função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência aos ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos. A lignina representa entre 18% e 35% de massa da parede celular seca dos vegetais (THAKUR *et al.*, 2014). É uma matéria-prima de baixo custo obtida como subproduto da indústria de papel e produção de etanol a partir da biomassa. A disponibilidade total de lignina excede os 300 bilhões de toneladas, correspondendo a 30% do carbono orgânico não fóssil na biosfera (RUIZ-ROSAS *et al.*, 2010; THAKUR *et al.*, 2014). Também foi relatado que a indústria química de celulose gera aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina técnica anualmente (ALEKHINA *et al.*, 2015). Estima-se que com o crescimento da indústria de biorrefinarias, uma grande quantidade de lignina técnica será produzida. É importante notar que apesar de seu uso em diversas aplicações, não há produtos de valor agregado derivados da lignina em larga escala (SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016). A estrutura da lignina apresenta grupos funcionais aromáticos e reativos (QU *et al.*, 2016). Além disso, para os aspectos ambientais e sua abundância, a lignina também apresenta outras vantagens: propriedades multifuncionais, como antioxidante, antimicrobiana, biodegradável, formadora de filme, fundente e alto teor de carbono, tornando-a uma matéria-prima atrativa para o desenvolvimento de novos materiais. (LIU *et al.*, 2015; QU *et al.*, 2016; THAKUR *et al.*, 2014).

Misturas de lignina com PET já foram relatadas na literatura. Santos *et al.* (DE OLIVEIRA SANTOS *et al.*, 2017) produziram membranas à base de PET reciclado por eletrofição e foram adicionados celulose ou lignina para estudar a influência dessas matérias-primas na formação de nanofibras. Os valores de Tg para eletrofição de PET combinado com celulose ou lignina foram maiores do que PET sozinho ( $92,5 \pm 0,1$  °C), e a resistência à tração aumentou a carga de celulose ou lignina. Além disso, a presença de lignina (72 h de dissolução) levou a membrana a uma ruptura de  $149 \pm 9\%$  em comparação com  $14 \pm 2\%$  para o PET sozinho. Os resultados indicaram que as propriedades das membranas à base de PET podem ser ajustadas pela adição de celulose ou lignina a outras soluções eletrofiçadas e pela variação do tempo de dissolução. Além disso, compósitos termoplásticos de PET reforçados com lignina foram relatados antes do uso de mistura mecânica e extrusão térmica (CANETTI; BERTINI, 2007). Neste caso, os compósitos apresentaram boa dispersão de partículas de lignina com diâmetros variando de 0,3 a 8  $\mu\text{m}$ , e a cristalinidade do PET/lignina foi aumentada em 85% em relação ao PET puro.



### 2.3.2 Mistura entre PET e compósitos

A incorporação de nanomateriais inorgânicos em nanofibras tornou-se um método padrão para construir estruturas hierárquicas e aumentar a rugosidade dos materiais (GUO; HE; LIU, 2020; LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012). Com o advento da nanotecnologia, os materiais nanoestruturados tornaram-se muito populares, pois é possível projetar estruturas multifuncionais em nanoescala. (CAI *et al.*, 2011b). Materiais nanocompósitos podem ser usados para funcionalizar fibras como as nanofibras de PET, pois proporcionam uma sinergia entre os materiais à base de PET e as propriedades dos materiais inorgânicos utilizados (AGAG; TSUCHIYA; TAKEICHI, 2004). Por exemplo, as fibras nanocompostas de PET/SiO<sub>2</sub> têm boa estabilidade térmica e química, excelentes propriedades mecânicas e boa capacidade de tingimento (LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012). A seguir, são detalhados os compósitos mais comuns utilizados.

#### 2.3.2.1 PET/TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> é um fotocatalizador. Quando adicionado a fibra ou a blenda de PET, resulta em um suporte funcionalizado ecologicamente correto com grande potencial para a fotodegradação de poluentes orgânicos devido à alta área superficial da esteira eletrofiada, aumentada devido ao tamanho das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (1–100 nm), e a rugosidade proporcionada após a funcionalização (YASIN *et al.*, 2020b).

Nesse sentido, as fibras finas funcionalizadas apresentam morfologia específica como, pequeno diâmetro e tamanho de poro reduzido, tornando-as candidatas promissoras em aplicações de tratamento de água. (GARUSINGHE *et al.*, 2018). O fotocatalisador TiO<sub>2</sub> é comercialmente disponível, relativamente barato, apresenta resistência mecânica, é atóxico, se devidamente imobilizado, fotoquímico e fisicamente estável, mais eficiente para fotodegradação de corantes orgânicos poluentes (95 W% de eficiência), o que torna o PET-TiO<sub>2</sub> um excelente candidato para sensores e membranas catalíticas (GARUSINGHE *et al.*, 2018; VALÉRIO *et al.*, 2020; YAHYA *et al.*, 2018). Foi relatado que nanofibras de tereftalato de polietileno (PET) sintetizadas por eletrofição e enxertadas com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> podem atingir uma eficiência de 85% na degradação fotocatalítica de azul de metileno (MB) em uma solução aquosa (YASIN *et al.*, 2020b).

### 2.3.2.2 PET/SiO<sub>2</sub>

Devido à sua inércia química, não toxicidade, transparência óptica e excelente estabilidade térmica (ZHAO; BRITAIN, 2000), nanopartículas de sílica ganharam espaço dentro da pesquisa científica (BAGHERI; ROOSTAIE, 2012, 2014; LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012). As nanopartículas de sílica podem ser amplamente utilizadas em catálise (WEGMANN *et al.*, 2001), indústria de processos químicos (GRYNBAUM *et al.*, 2007), remoção de íons metálicos (BAGWE; HILLIARD; TAN, 2006), e pré-concentração de íons metálicos (OSMAN *et al.*, 2003) através de revestimentos poliméricos ou outros grupos funcionais. Atualmente, é possível encontrar membranas de nanofibra de PET com partículas de SiO<sub>2</sub> produzidas pela técnica de eletrospinning para aplicação na tecnologia de filtração. A membrana de nanofibra ideal para o material do filtro de remoção de poeira pode ser preparada usando uma tensão de rotação de 15 kV, a concentração de solução de rotação de 18%, distância da ponta ao coletor de 21 cm e a adição de 4% de SiO<sub>2</sub> (ÖZÇAM *et al.*, 2012b). O nanocompósito de SiO<sub>2</sub>/PET pode ser utilizado como revestimento de fibra inquebrável para determinação de compostos orgânicos selecionados em amostras aquosas, além de ser um revestimento fácil, simples, rápido e barato, podendo ser utilizado para a determinação de BTEX com sensibilidade e reprodutibilidade (BAGHERI; ROOSTAIE, 2015).

### 2.3.2.3 PET/Grafeno

O grafeno ganhou popularidade mundial em 2004, quando os físicos Geim e Novoselov ganharam o Prêmio Nobel pelo estudo do grafeno e seus derivados, como o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (RGO). (YAHYA *et al.*, 2018). Estudos recentes mostraram que o óxido de grafeno e o próprio grafeno apresentam vantagens significativas quando usados como aditivos devido à sua alta estabilidade química e térmica, resistência mecânica, alta área superficial e baixo custo de produção. (RAO *et al.*, 2009; SERESHTI *et al.*, 2017).

O grafeno é amplamente estudado como material adsorvente e suporte para fotocatalisador (YAHYA *et al.*, 2018). Atualmente, o grafeno e seus derivados têm atraído atenção na funcionalização de nanofibras. No entanto, estudos sobre a funcionalização do PET com grafeno e óxido de grafeno ainda são escassos. As nanofibras de PET com GO incorporado têm grande potencial para serem aplicadas como

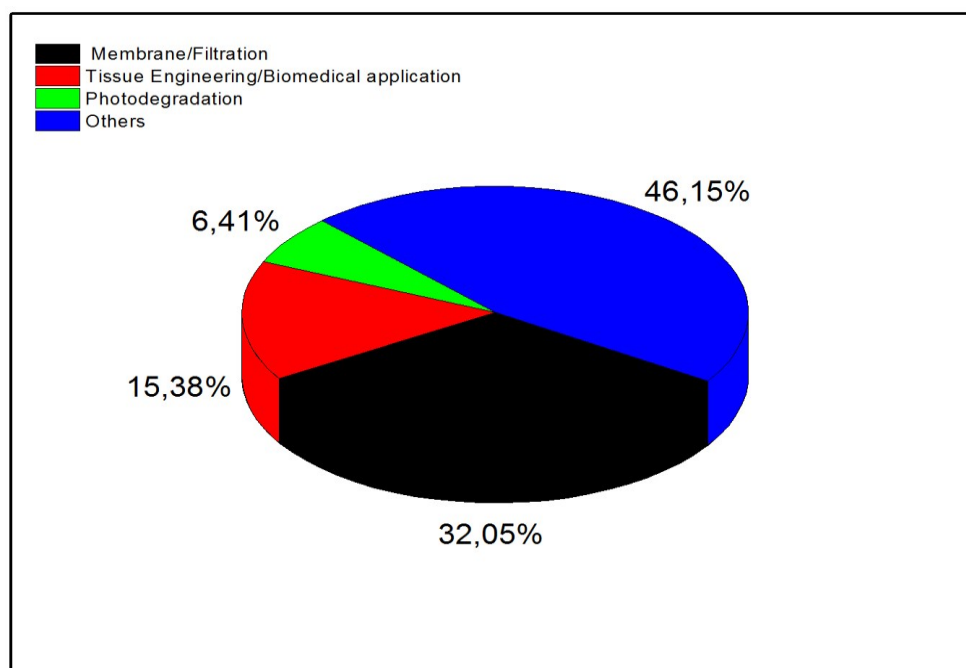
adesivo cardíaco devido à condutividade eletrônica específica para possível aplicação na área biomédica (SERESHTI *et al.*, 2017).

O grafeno foi incorporado com sucesso nas fibras de PET devido a possíveis interações químicas dos grupos funcionais de oxigênio com os grupos aromáticos da matriz polimérica, como demonstrado por um aumento significativo nas propriedades mecânicas, como um aumento no módulo de elasticidade superior a 10% e um aumento na resistência à tração de mais de 40% comparado ao PET puro. Melhorias na resistência à tração foram diretamente correlacionadas com mudanças no alongamento na ruptura e indiretamente correlacionadas com o início da fratura (ISTRATE *et al.*, 2014).

## 2.4 APLICAÇÃO

Um diagrama esquemático ilustra as diferentes aplicações de nanofibras de PET (Figura 7). O PET pode ser aplicado na engenharia de tecidos (FAN *et al.*, 2020a; GHASEMI *et al.*, 2019; HASAN *et al.*, 2015; PEZZOLI *et al.*, 2017; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020; SAVOJI *et al.*, 2015; SUGHANTHY; ANSARI; ATIQA, 2020; VELEIRINHO *et al.*, 2013), membranas (GUIHE LI, YUMING ZHAO, MENGQING LV, YAN SHI, 2013; JIN *et al.*, 2020; KE *et al.*, 2013b; KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017; LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012; SERESHTI *et al.*, 2017; SHU *et al.*, 2019b; SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016; XU *et al.*, 2020a; YASIN *et al.*, 2020a), filtração (DU *et al.*, 2020; GUO; HE; LIU, 2020; MARTÍN *et al.*, 2017; STRAIN *et al.*, 2015; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016), fotodegradação (PAREDES *et al.*, 2013; QIN *et al.*, 2016; YASIN *et al.*, 2019, 2020c, 2020b) e dispositivos biomédicos (JAFARI *et al.*, 2020; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020).

Figura 7: Diagrama esquemático das diferentes aplicações das nanofibras de PET encontradas em trabalhos publicados (ver informações complementares).



#### 2.4.1 Engenharia de tecidos e Biomédica

A engenharia de tecidos é conceitualmente um ramo da engenharia biomédica. É uma ciência aplicada que utiliza conhecimentos de biologia, química e física com aplicação em tecidos artificiais, como enxertos vasculares (PEZZOLI *et al.*, 2017), membranas vasculares (GHASEMI *et al.*, 2019; VELEIRINHO *et al.*, 2013), e entrega de medicamentos (CHAPARRO *et al.*, 2019; JOSEPH; ROBERT, 1991).

A engenharia de tecidos é uma área inovadora e prática para fornecer substitutos para tecidos corporais defeituosos ou modificados por tecidos artificiais (HASAN *et al.*, 2015). Além disso, levando em conta a necessidade clínica urgente de próteses vasculares de pequeno diâmetro (<6 mm) prontas para uso, levou pesquisadores a investigar enxertos biomiméticos com propriedades que mais se assemelham aos dos vasos sanguíneos nativos (SAVOJI *et al.*, 2015; WISE *et al.*, 2011). Vários métodos têm sido amplamente utilizados para produzir enxertos cardiovasculares na engenharia de tecidos, como eletrofiação, moldagem, bioimpressão, liofilização, moldagem por solvente, separação de fases ou uma combinação desses métodos (RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020). Embora existam inúmeros métodos para obtenção de tecidos artificiais,

a eletrofiação é a técnica mais utilizada para a produção de enxertos/tecidos vasculares, pois pode produzir substratos fibrosos micro e nanoestruturados que podem imitar o comportamento da matriz extracelular do tecido natural (GHASEMI *et al.*, 2019).

A vantagem da eletrofiação é a flexibilidade e facilidade em ajustar os parâmetros que influenciam o processo. Assim, é possível produzir tubos vasculares com características morfológicas e diâmetro adequados, diâmetro pequeno (<6 mm) e diâmetro grande (>4 mm)(BROWNING *et al.*, 2012; VELEIRINHO *et al.*, 2013; WISE *et al.*, 2011). Pesquisadores trabalham no desenvolvimento de novos materiais que podem reparar e substituir tecidos perdidos ou danificados, iniciando o processo de regeneração natural. A principal vantagem do PET aplicado na engenharia de tecidos é sua versatilidade para modificar a superfície da membrana nanofibrosa e melhorar as propriedades de adesão celular. Outro fator vantajoso é a sua processabilidade em estruturas fibrosas que permitem projetos estruturais adequados (GHASEMI *et al.*, 2019). Veleirinho *et al.* (VELEIRINHO *et al.*, 2013), prepararam membranas de PET/quitosana não biodegradáveis usando a técnica de eletrofiação. As membranas obtiveram um bom desempenho biológico. Ghasemi *et al.*(GHASEMI *et al.*, 2019), produziram nanocompósitos de PET/GO usando a técnica de eletrofiação como patches cardíacos eletroativos. A adição de GO às nanofibras de PET em uma concentração de 0,05% aumentou notavelmente o módulo de Young das membranas de PET de  $30 \pm 0,03$  para  $60 \pm 0,02$  MPa. Além disso, a eletrocondutividade melhorou de  $0,7 \times 10^{-6}$  para  $1.175 \times 10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>. No geral, os nanocompósitos PET/GO têm grande potencial para melhorar a fixação e proliferação de células cardíacas e avançar na engenharia de tecidos e na medicina regenerativa. Os enxertos cardiovasculares são promissores e têm despertado interesse em engenharia de tecidos e biomedicina (HUANG *et al.*, 2003). Dados do relatório apresentado pela Organização Mundial da Saúde aponta para o número total de 17,9 milhões de óbitos que ocorrem anualmente por doenças cardiovasculares e para 2030 esse número pode aumentar para 23,4 milhões de óbitos (RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020). Por exemplo, somente nos EUA, 1,4 milhão de pacientes com doenças cardiovasculares necessitam de próteses arteriais (BROWNING *et al.*, 2012). No entanto, é fundamental notar que as opções disponíveis para substituição de enxertos vasculares têm sucesso clínico limitado ao custo de mais de US\$ 25 bilhões, considerando que as patologias que causam danos aos vasos sanguíneos de pequeno e médio porte são a principal causa de morte (BROWNING *et al.*, 2012; HASAN *et al.*, 2015).

Atualmente as opções de transplantes que substituem vasos defeituosos são enxertos autólogos naturais, obtidos diretamente do paciente, aloenxertos, xenoenxertos, próteses ou enxertos vasculares sintéticos feitos de politetrafluoretileno expandido (ePTFE) ou PET (JAFARI *et al.*, 2020; SAVOJI *et al.*, 2015). Estudos mais específicos focam nas propriedades mecânicas, pois os enxertos produzidos com PET apresentam falhas mecânicas a partir de um determinado período de uso (5 anos), visando a melhora na vida útil dos enxertos de PET. Uma técnica inovadora de revestimento de PET com gelatina reticulada (p-ePET + G) foi desenvolvida para a fabricação de enxertos vasculares com propriedades mecânicas e biomiméticas definidas, aplicados como substitutos vasculares de pequeno diâmetro. O revestimento produzido apresentou resultados promissores nas propriedades mecânicas das construções de PET. Apesar de apresentar um comportamento linear semelhante ao PET isolado, o módulo de elasticidade é 1,5 vezes maior para p-ePET + G, demonstrando uma ação fortalecedora do revestimento de gelatina (PEZZOLI *et al.*, 2017).

#### 2.4.2 Membrana/Filtração

A membrana é uma estrutura ou material com uma espessura fina e geralmente plana que separa duas fases (SERESHTI *et al.*, 2017). Por estar disponível entre ambientes ou fases e ter um volume finito, pode ser chamado de interfase ao invés de interface; membranas são barreiras para separação por transporte seletivo de composto químico, aplicado principalmente no tratamento de água (GUIHE LI, YUMING ZHAO, MENGQING LV, YAN SHI, 2013), conhecidas como técnicas baseadas em membrana, como osmose reversa e nanofiltração. As técnicas à base de membranas são métodos polivalentes, com alta aplicabilidade e processamento simples em comparação com técnicas mais elaboradas baseadas em tecnologias térmicas e eletroquímicas (SVINTERIKOS; ZUBURTIKUDIS, 2016; XU *et al.*, 2020a). As membranas produzidas por nanofibras eletrofiadas tornaram-se conhecidas em 1993, quando Darrell H. Reneker introduziu o termo "Electrospinning" em seu artigo de conferência (XUE *et al.*, 2017). Para a produção da membrana eletrofiada, um dos termoplásticos que tem despertado interesse em diversos estudos é o tereftalato de polietileno (PET) devido às suas boas propriedades mecânicas, inerte, hidrofóbico e de processamento simples. (KE *et al.*, 2013b; LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, 2012). Membranas submicrônicas giradas por

elétrons de PET sulfonado podem remover 98% do corante Basic Blue 3 das águas residuais da indústria têxtil (CHEGOONIAN, P., FEIZ, M., RAVANDI, S.A.H., MALLAKPOUR, 2012). As membranas de nanofibra eletrofiadas (ENMs) fabricadas com tereftalato de polietileno (PET) derivado de garrafas plásticas recicladas têm potencial para aplicações em Diclorometano (DCM) em um nível industrial aceitável e de baixo custo. (XU *et al.*, 2020a).

Quando se trata de membranas, está associado principalmente à filtração. O processo de filtração é uma das alternativas mais eficazes para remediar poluentes tóxicos do ar e da água; nanofibras poliméricas têm sido usadas em aplicações de filtragem de ar por mais de uma década. (HOMAYON AHMAD PANAH, 1 MAJID ABDOUSS, 2 FROZAN GHIABI, 1 ELHAM MONIRI; SHOUSHARI, 2011; JIN *et al.*, 2020; MARTÍN *et al.*, 2017; TEMOÇIN; YİĞİTOĞLU, 2010). Pesquisadores avaliaram a eficiência de filtração de nanofiltros de nylon 6 usando nanofibras de 80 a 200 nm de diâmetro e queda de pressão através do filtro, e descobriram que a eficiência de filtração é de 99,99% dos nanofiltros de nylon 6 do que o filtro de ar particulado de alta eficiência (HEPA) comercializado na velocidade de face de 5 cm/s usando partículas de teste de 0,3 µm (AHN *et al.*, 2006). As fibras melhoraram significativamente a eficiência do sistema de filtragem (STRAIN *et al.*, 2015; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016). Em outro estudo, verificou-se que as nanofibras de amina de PET (APET) são capazes de remover 97% de íons Pb (II) em solução, demonstrando seu potencial para a remediação de água contaminada por metais pesados, atingindo uma adsorção máxima extremamente alta de cerca de 50 mmol de Pb (II) por grama do sistema adsorvente após apenas 30 min (MARTÍN *et al.*, 2017). Além disso, membranas fibrosas resistentes de garrafas recicladas de tereftalato de polietileno (PET) produzidas por eletrofição, removeram com sucesso a fumaça de cigarro do ar, com eficiência de filtração de 87%. Assim, as nanofibras de PET provam ser um material promissor para sistemas de filtração no futuro (STRAIN *et al.*, 2015).

#### 2.4.3 Fotodegradação

A contaminação química da água tem sido uma preocupação recorrente, oriunda de diversos derivados tóxicos. Um exemplo clássico de intoxicação hídrica são os corantes sintéticos obtidos por síntese, com composição química definida (PAREDES *et*

*al.*, 2013; QIN *et al.*, 2016; YASIN *et al.*, 2020b). Quanto à morfologia, os corantes sintéticos possuem uma estrutura molecular aromática complexa e podem apresentar propriedades aniônicas, catiônicas e não iônicas, provavelmente provenientes de hidrocarbonetos à base de alcatrão de carvão, como benzeno, naftaleno, tolueno, xileno, entre outros. As complexas estruturas aromáticas dos corantes apresentam estabilidade, dificultando sua biodegradação (ÖZKAHRAMAN *et al.*, 2011). Algumas técnicas são utilizadas para a remoção de corantes de efluentes, como filtração por membrana, precipitação, floculação, adsorção e degradação fotocatalítica. (YASIN *et al.*, 2019).

A fotocatalise é uma tecnologia verde considerada um processo oxidativo avançado para degradação de poluentes orgânicos em águas residuais poluídas (PAREDES *et al.*, 2013). Conceitualmente, fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de uma fotorreação pela ação de um catalisador. As principais vantagens do sistema de degradação fotocatalítica são seu baixo custo, degradação eficiente e não seletiva. (YAHYA *et al.*, 2018).

As nanofibras de PET são consideradas inovadoras para aplicação em desengorduramento fotocatalítico. Qin *et al.* (QIN *et al.*, 2016), destacaram uma rota simples para sintetizar e reciclar diretamente o fotocatalisador usando tereftalato de polietileno (PET) para dispersar nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) através de eletrofiação e tratamento hidrotérmico subsequente. As nanofibras T-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PET mostraram alta atividade fotocatalítica para degradar antibióticos como sulfaquinoxalina e sulfadiazina (90% de remoções após 2,5 h). Enquanto isso, o PET sozinho quase não teve atividade fotocatalítica na degradação do fármaco. Pode-se inferir que a funcionalização do PET apresenta um efeito sinérgico entre os dois componentes, a membrana e o fotocatalisador, o que resulta em melhor estabilidade e reutilização.

#### 2.4.4 Imobilização enzimática

A imobilização de enzimas é conhecida por ser um dos métodos para melhorar a estabilidade e a reutilização da enzima (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021b). A imobilização enzimática foi sugerida e pesquisada como uma abordagem atrativa para ampliar a implementação de biocatalisador e aumentar a eficiência do processo nas indústrias quando comparada com outras estratégias de imobilização. No entanto, deve-se notar que as enzimas são sensíveis às mudanças no microambiente onde o planejamento inadequado durante a preparação da imobilização da enzima pode causar os efeitos posteriores da



imobilização da enzima, pois alguns fenômenos desnecessários podem ocorrer (ZDARTA *et al.*, 2019b). Por exemplo, reticulante excessivo causará ligação multiponto entre a enzima, resultando em mudanças conformacionais das moléculas da enzima e danificando o sítio ativo (DARONCH *et al.*, 2020). Além disso, temperatura e pH inadequados podem causar desnaturação enzimática e sobrecarga de enzimas que resultarão em impedimento estérico sobre a enzima imobilizada (CATAPANE *et al.*, 2013). Portanto, o pesquisador deve desenvolver uma estratégia no controle desses fenômenos. Uma das estratégias é otimizar as condições de preparação da imobilização enzimática para aumentar o rendimento da imobilização (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021b). Vários estudos foram relatados para aumentar com sucesso o rendimento da imobilização otimizando as condições de preparação da imobilização da enzima; protease em  $\kappa$ -carragenina/poliamidoamina hiperbrancada funcionalizada, lacase em perlita (material de sílica porosa) e inulase em nanotubos de carbono de paredes múltiplas animadas (BAYRAMOGLU; KARAGOZ; ARICA, 2018). O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um polímero de baixo custo, que é facilmente eletrofiado, produzindo NNMs com boas propriedades estruturais, térmicas e mecânicas (CAI *et al.*, 2012; KE *et al.*, 2013a). Não só isso, também tem um bom atributo para ser usado em condições adversas, pois possui boa resistência à maioria dos ácidos, agentes oxidantes, luz solar e microorganismos (VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008). No entanto, sua hidrofobicidade e o número reduzido de grupos reativos impedem seu uso geral como suporte para imobilização de enzimas (KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD, 2017; SUGHANTHY; ANSARI; ATIQA, 2020). Porém, existem alguns relatos sobre a imobilização de enzima em suportes baseados em PET. Entre eles, a enzima tripsina foi ligada covalentemente a fibras de PET enxertadas com poli (ácido acrílico), empregando uma carbodiimida, e a um compósito PET/polianilina hidrazinolisado, empregando ativação com glutaraldeído (GA) antes da adição da enzima (SILVA *et al.*, 2015b). Foi desenvolvido com sucesso uma nova membrana á base de fibras de PET enxertando anidrido maleico na superfície do PET (PET-g-MAH) e foi usado para imobilizar lacase usando o método de agregados enzimáticos reticulados usando glutaraldeído como reticulante (MOHD SYUKRI, M. S. *et al.*). O glutaraldeído é um reticulante barato, versátil e prontamente disponível que geralmente é usado na imobilização de enzimas (FATARELLA *et al.*, 2014). Também foi relatado por pesquisadores que na concentração ótima de glutaraldeído ocorreu a hiperativação da

enzima (recuperação da atividade da enzima mais de 100%) (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021b).

Vale ressaltar que na imobilização enzimática, características do suporte de imobilização, como seu grau de hidrofiliicidade, carga elétrica, morfologia, tamanho e dimensões dos poros, determinam o desempenho do sistema enzimático imobilizado. Suportes nanoestruturados – nanopartículas, nanofibras, nanotubos e materiais nanoporosos – são considerados uma opção valiosa para imobilização enzimática, pois podem garantir altos rendimentos de imobilização, baixas limitações de transferência de massa, alto desempenho catalítico e estabilização enzimática, devido à sua grande superfície-a-razão de massa, alta porosidade e alta interconectividade de poros (DARONCH *et al.*, 2020).

## **5 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A eletrofiação é uma das técnicas de produção de fibras finas mais antigas e robustas, está na literatura há mais de 60 anos, e ainda está em processo de maturação como sendo o método mais viável para a fabricação de nanofibras. O presente trabalho apresentou uma revisão bibliográfica sobre o estado da arte do processo de eletrofiação do polietileno tereftalato, juntamente com as aplicações das nanofibras de PET. Devido às propriedades favoráveis para a formação das nanofibras, como baixa degradabilidade, alto ponto de fusão, excelente resistência mecânica e química, menor toxicidade, baixo custo, reciclável e de fácil processamento, procurou-se explorar o PET por eletrofiação. Novos insights sobre fibras de PET como, a eletrofiação e funcionalização com outros materiais foram relatados.

O PET eletrofiado tem grande potencial para uma ampla gama de aplicações, como engenharia de tecidos, membranas, fotocatalise, aplicação biomédica e remoção de poluentes. Nos últimos anos, os estudos sobre eletrofiação de PET têm crescido significativamente. No entanto, mais pesquisas devem ser realizadas para otimizar e controlar as estruturas de PET funcionalizadas, com foco em pesquisas que incluam a reciclagem de PET, o que pode favorecer o valor agregado e mitigar os problemas ambientais relacionados ao PET.

### 3 CAPÍTULO

Neste capítulo, discutiremos os materiais e métodos utilizados na execução dos testes experimentais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado nos Laboratórios de Processamento de Cerâmica e Transferência de Massa do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 3.1 Material

Poli (tereftalato de etileno) (PET): Utilizou-se PET de garrafas d'água, transparente cortadas em tiras, evitou-se pedaços próximo a cola do rótulo; Ácido trifluoracético 98% (Reagen, ultrapurechemical do Brasil, Ltda); Cloreto de metileno (Dinâmica- Química contemporânea, Ltda); Lacase de *Trametes versicolor* (EC 1.10.3.2) adquirido da Sigma-Aldrich (EUA); 2,2-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6 sulfonato (ABTS, 99%) adquirido da Sigma-Aldrich (EUA); Glutaraldeído P.S. (SOL. 25% em água) adquirido da Sigma-Aldrich (EUA) e Tetraciclina 98-102% (HPLC) adquirido da Sigma-Aldrich (China).

#### 3.2 Sistema de electrospinning

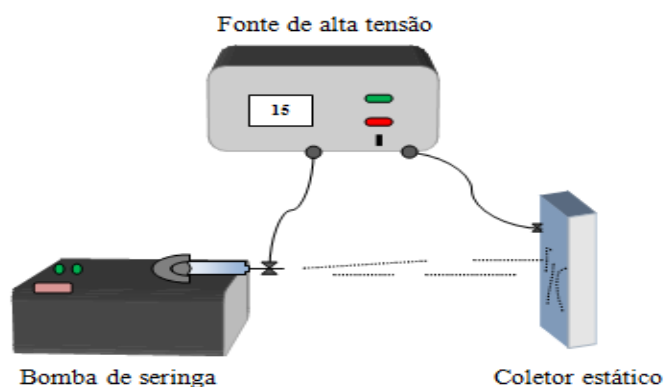
O sistema de electrospinning utilizado em todos os ensaios conforme Figura 8, é constituído de uma fonte de alta tensão composta de um painel com comandos frontais, bomba de seringas composta de um sistema de fixação das seringas (20,10, 5 e 3 mL), um sistema móvel para mover o êmbolo das seringas e um painel de controle, coletores (rotativo e estático) e agulhas de 0,7 mm de diâmetro com as pontas cortadas.

##### 3.2.1 Preparação da solução polimérica

As soluções foram preparadas por dissolução da massa de PET reciclado (10, 20 e 30%), proveniente de garrafas d'água, previamente lavados, secos e cortados em pequenos pedaços, em uma mistura de TFA/DCM (70:30), sob agitação constante a 300 rpm por 5 h (VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008) e 1 h antes da

execução do electrospinning. Após a solubilização completa do polímero, as soluções foram armazenadas em refrigerador.

Figura 8: Representação esquemática do sistema de electrospinning utilizado.



Fonte: autora

### 3.2.2 Produção das fibras de PET reciclado

Para as condições operacionais de electrospinning, foram utilizados parâmetros descritos por Veleirinho (VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008).

- Tensão aplicada: 15 kV;
- Distância da seringa ao coletor: 12 cm;
- Fluxo da solução: 0,2 mL/min.

O electrospinning foi realizado a uma vazão de 0,2 mL/h e tensão de 15 kV. As fibras foram coletadas em uma folha de alumínio localizada a 12 cm da ponta da agulha ao coletor após 4 h de fiação (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021<sup>a</sup>). A escolha da fibra ideal foi feita com base na análise macroscópica e microscópica da matriz para posterior caracterização e funcionalização.

### 3.2.3 Caracterização morfológica das fibras

A morfologia das amostras foi verificada por análise de MEV. As amostras foram fixadas com fita dupla face em um stub e recobertas com ouro. A magnificação utilizada foi de 1000, 3000 e 5000 vezes. As análises de MEV foram realizadas em equipamento TM3030-Hitachi Analytical Table Top Microscope do CERMAT (Núcleo de Pesquisas

em Materiais Cerâmicos e Compósitos). A análise do tamanho médio das fibras foi verificada através de um programa de análise de imagem (Image J). Para cada amostra efetuou-se a determinação do diâmetro de 200 pontos da matriz, foram plotados os gráficos com a respectiva distribuição para cada amostra utilizando o software Origin 8.5.

### 3.2.4 Ensaio mecânico da matriz de fibras de PET reciclado

As propriedades mecânicas das amostras de fibras de PET reciclado foram determinadas usando uma máquina de teste uniaxial (TA.HD. plus Texture Analyzer, Stable Micro Systems) usando uma célula de carga 50-N sob uma velocidade cruzada de 0,8 mm/s em condições ambientais. Todas as amostras foram preparadas na forma retangular (20 mm × 100 mm × 0,13 mm). Amostras com qualquer defeito visível foram descartadas, e um total de 5 amostras foram usadas para os testes, seguindo uma metodologia semelhante relatada em (CHOU; WOODROW, 2017; WONG; BAJI; LENG, 2008). Os testes de tração foram realizados a uma taxa de deformação de 0,8 mm/s usando pinças pneumáticas, onde os dados de carga e deslocamento foram obtidos. O módulo de Young foi calculado a partir de cada curva tensão-deformação correspondente.

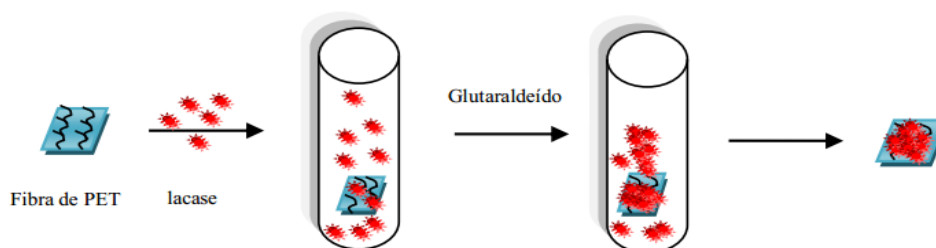
### 3.3 Imobilização covalente da lacase na fibra de PET reciclado

A lacase (*Trametes versicolor*) foi imobilizada em fibra de PET reciclado com concentração de 30% de PET, incubando 4 ml de solução de lacase tamponada na matriz de fibras de PET reciclado de 0,850 mg em peso. Seguido pela adição de glutaraldeído para a reticulação entre a lacase e a matriz de fibras de PET reciclado, como mostrado na Figura 3. O processo de imobilização foi realizado sob diferentes concentrações de lacase e adotando parâmetros de imobilização conforme especificado na Tabela 1 para pH, velocidade de agitação, tempo de imobilização, temperatura de imobilização, tempo de reticulação, temperatura de reticulação e concentração de glutaraldeído. Os suportes foram lavados com água ultrapura após a imobilização e o procedimento experimental foi realizado em triplicata para cada concentração (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021b; TOKUYAMA, HIDEAKIM. SYUKRI, 2020).

Tabela 5: Parâmetros de imobilização da Lacase em fibras de PET reciclado

Parâmetros	
A: Concentração de lacase	0.1,0.2,0.3mg/ml
B: pH	3
C: Concentração de glutaraldeído	0.45 (v/v) %
D: Temperatura de imobilização	22,8 °C
E: Tempo de imobilização	1 h e 30 min
F: Temperatura de crosslinking	20 °C
G: Tempo de crosslinking	1 h
H: Velocidade de agitação	173 rpm

Figura 9: Representação esquemática do ensaio de imobilização da lacase.



Fonte: autora.

### 3.3.1 Ensaio de atividade da lacase

A atividade foi medida espectrofotometricamente ( $\lambda = 420 \text{ nm}$ ), usando um espectrofotômetro (FEMTO, Sirrus 80) por oxidação do ABTS usando o método descrito por (TOKUYAMA, HIDEAKIM. SYUKRI, 2020). Foi conduzido monitorando a oxidação de ABTS 1 mM em pH 3 após 3 min de tempo de reação para 150  $\mu\text{l}$  de solução de lacase e PET contendo lacase imobilizada. A atividade foi calculada usando a Eq. (1) enquanto a atividade específica da lacase imobilizada e da lacase livre foram calculadas usando as Eqs. Eq. (2) , Eq. (3) , respectivamente (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021b).

$$U = \frac{\Delta AXVX10^6}{\epsilon L X t} \quad \text{Eq. (1)}$$

Atividade específica da Lacase imobilizada:

$$\left(\frac{U}{g}\right) = \frac{A_{IL}}{M} \quad \text{Eq. (2)}$$

Atividade específica da Lacase livre:

$$\left(\frac{U}{\text{ml}}\right) \frac{A_{FL}}{V_L} \quad \text{Eq. (3)}$$

onde,  $\Delta A$  é a mudança na absorbância a 420 nm,  $V$  é o volume da reação,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),  $L$  é o caminho óptico,  $t$  é o tempo de reação,  $A_{IL}$  é a atividade da lacase imobilizada em PET,  $M$  é a massa do suporte (g),  $A_{FL}$  é a atividade da lacase livre e  $V_L$  é o volume da solução de lacase (ml). Uma unidade de atividade enzimática (U) é definida como a quantidade de enzima necessária para oxidar 1  $\mu\text{mol}$  de ABTS por minuto.

## **4 CAPÍTULO**

Neste capítulo, são apresentados os resultados e as discussões obtidos acerca da morfologia das fibras de PET reciclado produzidas por electrospinning, bem como a imobilização da lacase.

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **4.1 Caracterização das fibras de PET reciclado**

Os parâmetros operacionais influenciam no processo de electrospinning na obtenção das matrizes fibrosas e conseqüentemente sua morfologia. A variação da concentração de PET foi analisada com base nos parâmetros que foram fixados na execução do eletrospinning, sendo estes o fluxo da solução, a distância entre a agulha e o coletor e a tensão aplicada. Os parâmetros sempre dependem do sistema polímero/solvente em questão.

##### **4.1.1 Parâmetros operacionais**

A Figura 9 mostra as imagens de MEV obtidas dos testes experimentais para estudar a influência da variação da concentração de PET na formação das fibras, partindo do pressuposto que os parâmetros mais sensíveis de operação foram fixados, como o fluxo de solução, a distância entre a agulha/coletor e a voltagem aplicada para diferentes concentrações de PET reciclado: (a) Vazão de 0,2 mL/min, (b) Distância entre agulha/coletor de 12 cm e (c) Voltagem de 15 Kv. Para concentrações mais baixas, observa-se a predominância de contas poliméricas especificamente nas matrizes de 10 e 20 %, um dos fatores que contribui para o aumento do número de contas é a evaporação incompleta do solvente (TEO; RAMAKRISHNA, 2006). Assim, parte do polímero chega ao coletor ainda em solução, caso em que não ocorre a formação da fibra. Para a maior concentração, ou seja, 30% de PET reciclado, os parâmetros obtiveram um comportamento ideal, pois as fibras formadas são livres de contas, resultado compatível com o descrito na literatura (VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008). Em relação a taxa de fluxo, vale ressaltar que existem poucos estudos que investigam sistematicamente a relação entre a alimentação de solução ou taxa de fluxo na morfologia e tamanho da fibra (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

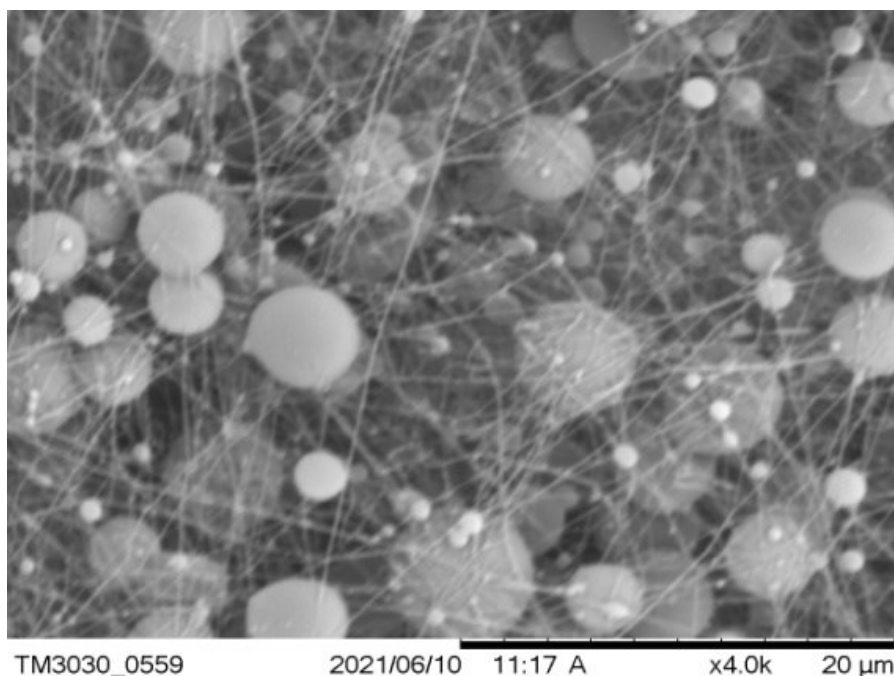


Para a distância agulha/coletor três fatores podem ser considerados para justificar o comportamento da matriz de 10%: (1) não havia distância suficiente para que ocorresse a evaporação total do solvente até que a fibra chegasse ao coletor; (2) a força do campo elétrico, resultante da relação tensão aplicada e distância, seria insuficiente para superar a tensão superficial da gota formada na ponta da agulha, dificultando a ejeção e estiramento do jato; (3) pode estar relacionado à baixa concentração de polímero que, ao invés de ejetar a fibra, apenas pulveriza a solução no coletor. Na matriz 30%, observa-se que não há formação de contas para a mesma distância. Este fato está relacionado ao aumento da concentração que tem efeito na viscosidade da solução, gerando fibras mais estáveis e diâmetros maiores em relação ao processo de alongamento (WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, 2004b), com isso foi possível obter uma matriz com menos falhas e mais uniforme. Para a tensão, a aplicação de uma grande diferença de potencial na solução polimérica provoca um estiramento das moléculas poliméricas e sua disposição em forma de fibra. Desta forma, existe um valor limite a partir do qual o alongamento é suficiente para a formação da fibra (MATTOSO, 2012). Este valor depende das propriedades do sistema polímero/solvente, nomeadamente a condutividade, tensão superficial e concentração da solução (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Este valor aumenta proporcionalmente com a distância agulha/coletor. Para o electrospinning em questão, uma voltagem de 15 Kv foi adotada para as diferentes concentrações de PET reciclado. A literatura relata uma tensão entre 7 e 26 kv para o electrospinnig de PET (CHEN, C., WANG, L., HUANG, 2008; STRAIN *et al.*, 2015; VELEIRINHO, 2009). Valor de tensão semelhante foi descrito por (GUO; HE; LIU, 2020; MEHDI *et al.*, 2018; PEREAO *et al.*, 2021; SHU *et al.*, 2019b).

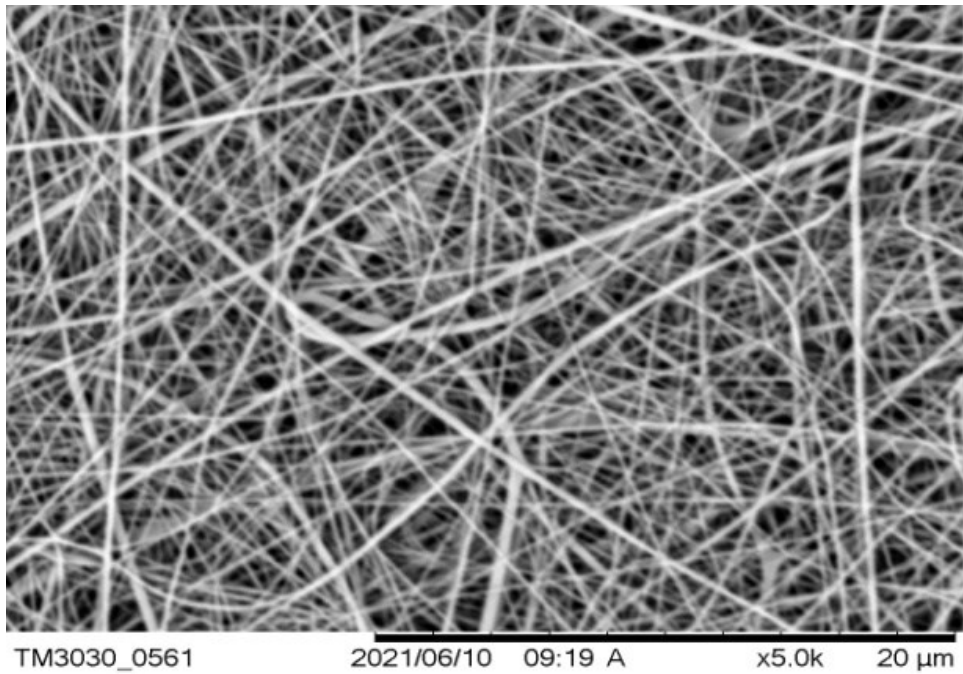
Para uma concentração de polímero de 10% apenas ocorreu a deposição de pequenas gotas de solução polimérica na superfície do coletor, ou seja, as esferas são predominantes sobre as fibras. Pode-se dizer que neste caso específico ocorreu o fenômeno do electrospray, pois quando o valor da concentração é muito baixo, o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas é pequeno, causando uma instabilidade capilar na extremidade do jato. Esta instabilidade pode ocasionar num espalhamento eletrostático (GUPTA *et al.*, 2005). No entanto, uma pequena quantidade de fibras foi formada na baixa concentração de PET reciclado. Conforme a concentração de PET reciclado aumentou para 20%, verificou-se que a matriz formada se tornou progressivamente mais uniforme e com menos falhas. Nesta matriz podem ser observadas gotas mais alongadas

do que esféricas, ou seja, essas gotas estão na iminência de formar fibras, demonstrando uma melhora no processo de electrospinning com o aumento da concentração de polímero, para a razão de TFA/DCM estudado. Ao aumentar a concentração de PET reciclado para 30%, apenas fibras foram observadas. Portanto, pode-se dizer que para essa concentração o limite de solubilidade do PET reciclado para esse sistema foi atingido, tornando-se a condição ideal para a formação de fibras uniformes. Normalmente, quando a concentração de polímero aumenta, o diâmetro médio da fibra também aumenta e os defeitos da fibra como as contas, diminuem (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). De modo geral, as amostras analisadas seguiram esse mesmo comportamento.

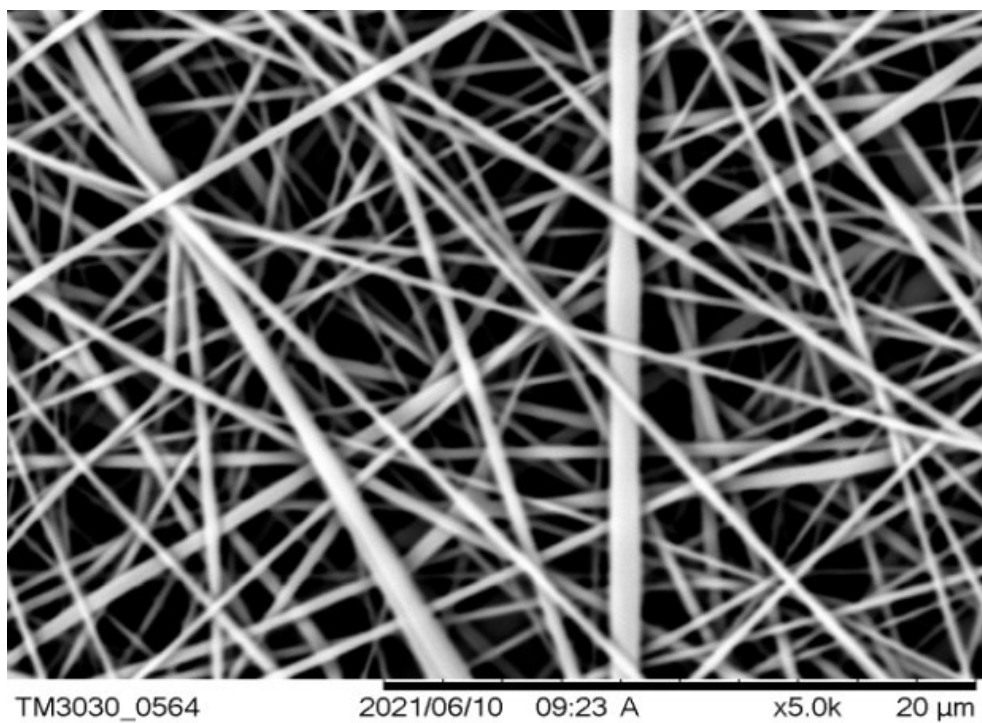
Figura 10: Imagens SEM (1000 X) das matrizes obtidas por electrospinning a um fluxo de 0,2 mL/min, distância entre agulha/coletor de 12 cm e tensão de 15 Kv, para soluções com concentrações variáveis de PET em TFA/DCM 70:30 (V/V): (a) 10% (b) 20% e (c) 30%.



(a)



(b)



(c)

Fonte: autora

A motivação por trás do desenvolvimento de fibras de PET reciclado é a necessidade de um material biodegradável com propriedades mecânicas e de imobilização de enzimas adequadas para diversas aplicações, além de reciclar o PET descartado no

ambiente de forma inadequada, dando-lhe uma destinação mais refinada. O PET é uma boa escolha, dado seu potencial em apresentar excelentes propriedades, como uma alta resistência mecânica, baixa degradabilidade e toxicidade, leve e de baixo custo (JAFARI *et al.*, 2020; RAHMATI NEJAD; YOUSEFZADEH; SOLOUK, 2020). De modo geral, os polímeros sintéticos são ideais para a imobilização enzimática devido à presença de muitas frações funcionais na estrutura, esses polímeros permitem a criação de interações relativamente fortes entre as enzimas e o suporte (DATTA; CHRISTENA; RAJARAM, 2013). Fatarella *et al.*, imobilizaram covalentemente a lacase em filmes e nanofibras de náilon 6 (preparados pelo método de electrospinning). A quantidade de enzima imobilizada no filme náilon e nanofibras foi de 59,4% e 71,0%, respectivamente (FATARELLA *et al.*, 2014). Em outro estudo, microesferas uniformes de poliureia (PU) foram preparadas por polimerização por precipitação usando diisocianato de isoforona (IPDI) como o único monômero em um solvente misto de água-acetonitrila e, em seguida, foram ativadas usando GA para anexar grupos aldeído em sua superfície, seguido por imobilização de lacase *via* ligação covalente direta. Essas microesferas, com diâmetro entre 8 e 12  $\mu\text{m}$ , levaram a uma carga enzimática de  $20,63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  de suporte e foram capazes de remover 64% do Remazol Azul Brilhante R, após 5 horas de tratamento (ZHENG; ZHU, 2003).

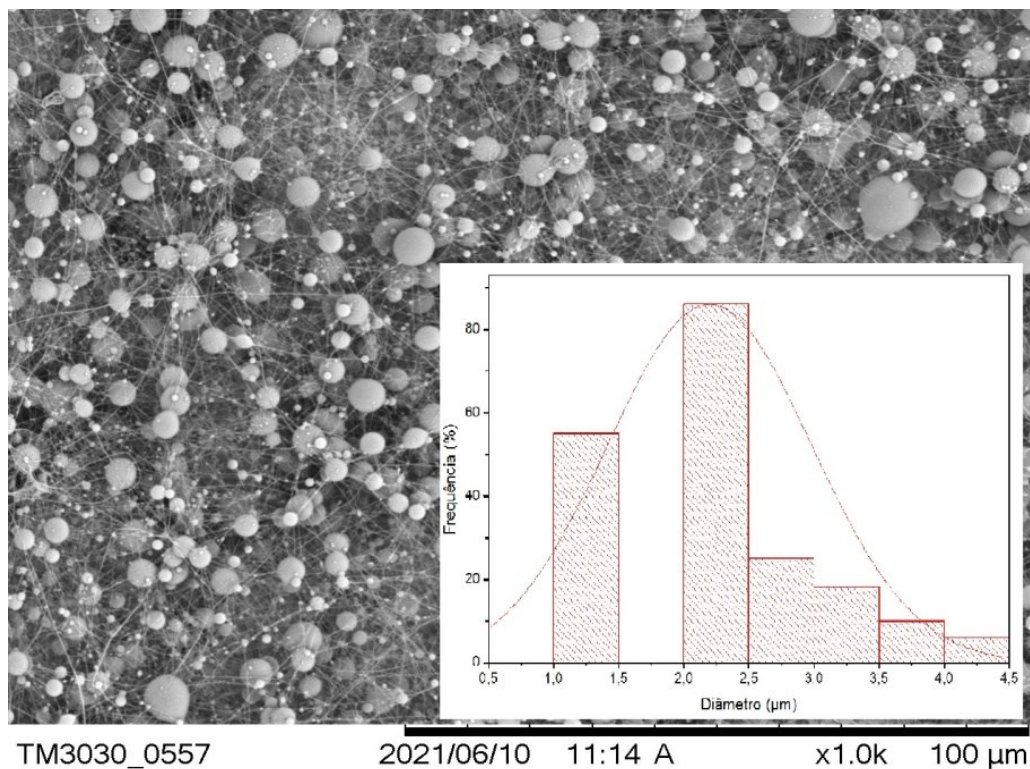
Relatamos inicialmente sobre a produção de fibras de PET reciclado, e um dos métodos que mais vêm ganhando destaque é o electrospinning, o mesmo surgiu como uma nova ferramenta para preparar fibras e membranas de forma barata, rápida e simples. O electrospinning é uma técnica altamente versátil para processar soluções, principalmente de polímeros em fibras (HUANG *et al.*, 2003). O processo ocorre basicamente quando um alto campo elétrico é aplicado à gota de um fluido que pode ser um fundido ou solução saindo da ponta de uma matriz, que atua como um dos eletrodos. Isso leva à deformação da gota e finalmente à ejeção de um jato carregado da ponta do cone até o coletor levando à formação de fibras contínuas. Os parâmetros da solução, processamento e ambientais influenciam as propriedades finais da fibra eletrofiada (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; COSTA *et al.*, 2011).

#### 4.2 Efeito da variação da concentração e a distribuição do diâmetro de fibra

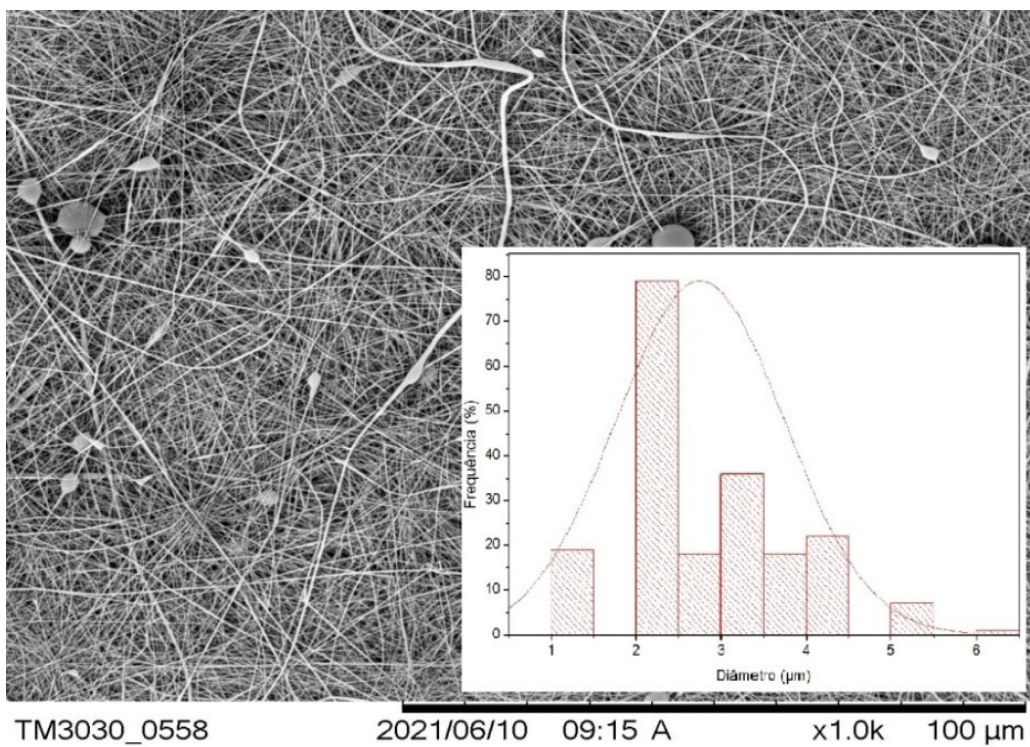
Quando a concentração do polímero é maior, há um maior número de moléculas alinhadas durante o alongamento e a formação da fibra e, conseqüentemente, seu diâmetro

é maior. A distribuição dos diâmetros de fibra está representada na Figura 11. Os diâmetros médios das fibras variaram cerca de 2,0-4,5 $\mu$ m, dependendo da concentração do polímero. As matrizes de 10 e 20 % exibiram uma distribuição homogênea, enquanto na matriz 30% houve um maior alargamento das fibras, pois a distribuição do tamanho aumenta claramente à medida em que a concentração de PET também aumenta. É possível auferir que esta matriz é mais heterogênea, com diâmetros mais diversos, porém, esta heterogeneidade não compromete a utilização da nanomatriz como membrana de imobilização enzimática, pois a dimensão muito reduzida das suas fibras torna o número de poros muito elevado. Deste modo, uma maior heterogeneidade de diâmetros verificada nas matrizes de PET 30% é menos prejudicial do que a presença de contos nas matrizes produzidas a partir de soluções menos concentradas. Tendo em conta todos esses fatores, determinou-se que o valor ótimo para a concentração de PET reciclado na solução sujeita a electrospinning corresponde ao seu valor próximo do máximo de solubilidade nestes sistemas de solventes: 30%. Na pesquisa de Selatile *et al.*, fibras lisas (sem contos) foram obtidas apenas quando a concentração de PET foi superior a 25% (SELATILE *et al.*, 2021). Nesta concentração otimizada de PET, a solução de polímero possui uma rede de cadeia PET extensível que inibe a ruptura da rede durante o electrospinning (HUANG *et al.*, 2019). Concentrações semelhantes foram relatadas em (VELEIRINHO *et al.*, 2013, 2014; WANG; LEE; JAO, 2014).

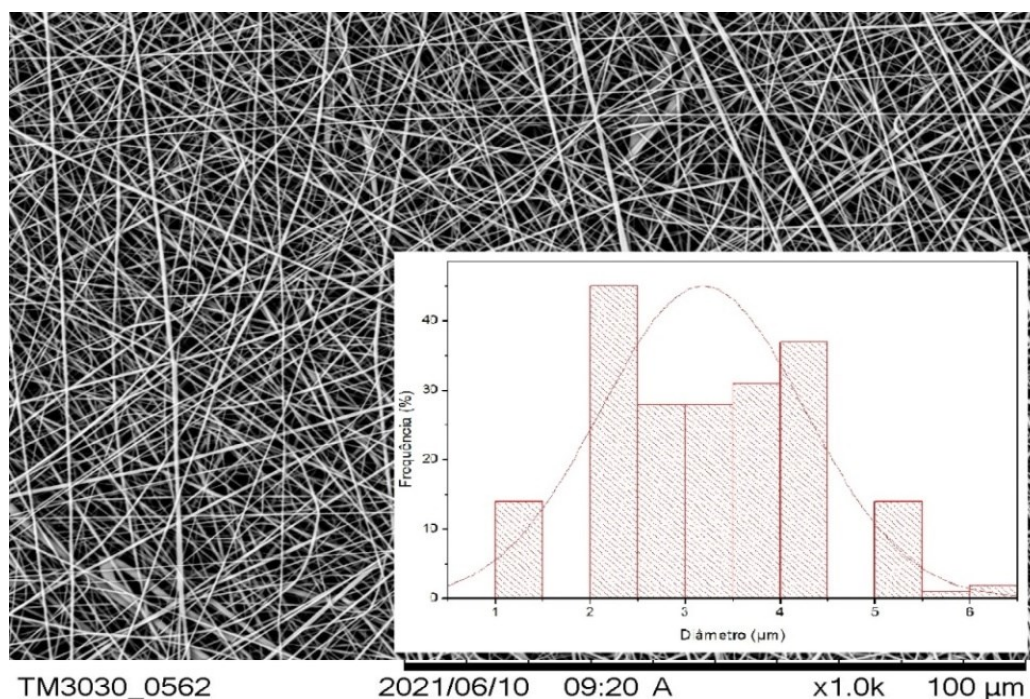
Figura 11: Distribuição dos diâmetros médios das matrizes obtidas a partir de soluções com concentrações crescentes de PET em TFA / DCM 70:30 (V / V): (a) 10% (b) 20% (c) 30% (m / V).



(a)



(b)



(c)

Fonte: autora

Alavancando as discussões voltadas para a concentração de PET reciclado, analisamos que para uma baixa concentração de PET reciclado 10% pode ter ocorrido o fenômeno do electrospray, uma hipótese para a ocorrência desse fenômeno é que a solução contenha uma concentração de PET reciclado abaixo do limite mínimo para que haja formação de fibras. Para a concentração de 20% houve uma sutil melhora na formação das fibras, pois nesta concentração, a solução estaria em um regime semi-diluído, no qual há sobreposição das cadeias poliméricas, mas a concentração de entanglement ( $C_e$ ) ainda não foi atingida. Portanto, a concentração de 30% está dentro do limite ideal para formar fibras livres de aglomerados.

#### 4.3 Ensaio Tensão-deformação

Uma das estratégias mais importantes para melhorar a estabilidade e a capacidade de reutilização da enzima é a imobilização enzimática. O uso de sólidos pré-existentes (matriz) para imobilizar proteínas é talvez a estratégia mais difundida de imobilização de enzimas, para isso a natureza do suporte deve ser avaliada (GARCIA-GALAN *et al.*, 2011). Uma das características de fundamental importância do suporte ideal para

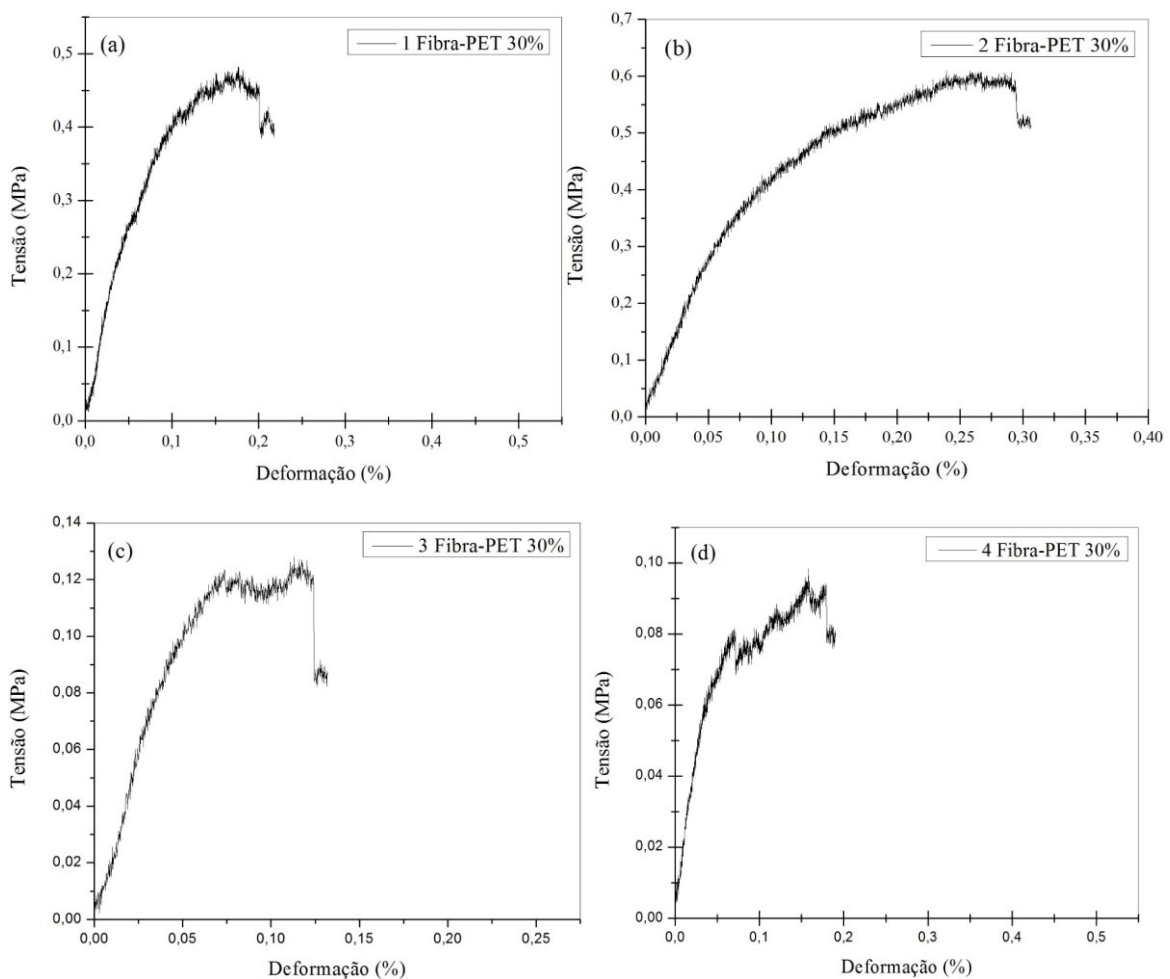
determinar o sucesso final do biocatalisador independentemente da enzima, é que o suporte apresente resistências térmica e mecânica para suportar as condições do processo (DARONCH *et al.*, 2020). Assim, o ensaio mecânico de tensão das amostras de fibra de PET reciclado 30% foi realizado para avaliar a elasticidade do material que será utilizado como suporte de lacase imobilizada, a quantidade de fibras coletadas nas concentrações de PET reciclado mais baixas era muito pequena para preparar membranas fibrosas adequadas para os testes de tração. Sabe-se que o comportamento apresentado pela matriz polimérica de fibras de PET reciclado é semelhante aquele encontrado para muitos materiais metálicos, a deformação inicial é elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica (ABDALA, 2018). A tensão uniaxial foi realizada para as fibras eletrofiadas para avaliar as propriedades mecânicas de PET reciclado. As amostras de fibras de PET reciclado testadas demonstraram tendências semelhantes nas curvas de tensão-deformação, a média e os desvios para a obtenção do Módulo de Young foram obtidos de acordo com a Figura 12, exibindo a curva tensão-deformação típica das membranas fibrosas de PET reciclado submetidas a electrospinning, com Módulo de Young médio de  $3,30 \pm 0,11$  (MPa) como mostrado na Tabela 6. Valores aproximados para o módulo foi relatado na literatura (VELEIRINHO *et al.*, 2014; VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008). Como podemos observar, a parte inicial da curva tensão-deformação exibe um comportamento elástico habitual, correspondendo a uma alta resistência à deformação devido a forças coesivas no conjunto de fibras. Um ponto de pré-escoamento é então observado após a porção linear inicial, demarcando o limite de proporcionalidade, seguido por uma redução gradual da dependência tensão-deformação causada pelo início do escoamento da fibra. Aumentos adicionais na deformação (alongamento) levam a uma falha mais ou menos bem definida do conjunto de fibra, dependendo das características das amostras. No entanto, não há informações disponíveis na literatura sobre o efeito de imperfeições estruturais (defeitos) de amostras de polímero em sua resposta mecânica durante o carregamento e as curvas tensão-deformação correspondentes (KECHEKYAN *et al.*, 2019). Espera-se um aumento no módulo de Young e um maior alongamento na ruptura para concentrações de polímeros maiores (VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, 2008). Já foi relatado que as fibras de PET melhoram as propriedades mecânicas de outros polímeros, tornando-os mais resistentes a deformação. De acordo com o trabalho de Chaparro *et al.*, combinaram com sucesso PCL e PET por meio de electrospinning para construir cápsulas com diferentes proporções de PCL: PET. Em comparação com o PCL sozinho, a presença de

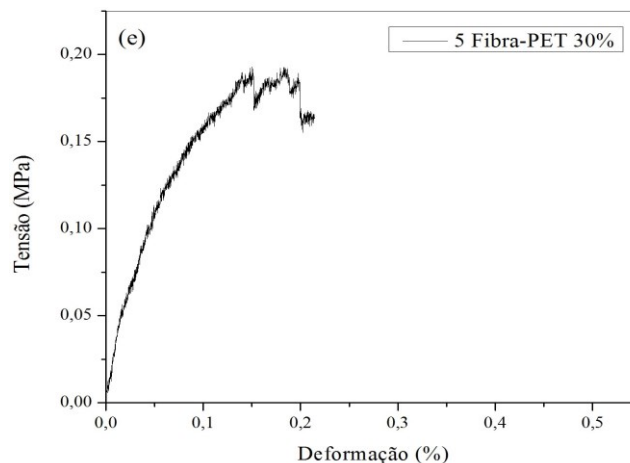


PET melhorou significativamente o UTS e o módulo das amostras analisadas devido à sua rigidez inerentemente maior (CHAPARRO *et al.*, 2019).

Os histogramas do diâmetro das fibras de PET reciclado nas concentrações de 10 e 20% revelaram uma distribuição mais uniforme dos diâmetros em todas as amostras, enquanto na concentração de 30% podemos especificar duas situações: 1) Houve um aumento do diâmetro médio das fibras; e 2) Ocorreu um alargamento da distribuição de diâmetros, ou seja, uma menor uniformidade de diâmetros na matriz de nanofibras. Notadamente, para esta concentração a distribuição é heterogênea, porém não interfere o seu uso na imobilização enzimática, visto que outras características mais relevantes foram levadas em consideração, como a redução de grânulos da matriz.

Figura 12: Curva tensão-deformação representativa para as 5 amostras de fibra de PET reciclado 30%.





Fonte: autora

Tabela 6: Propriedades mecânicas do teste de tração.

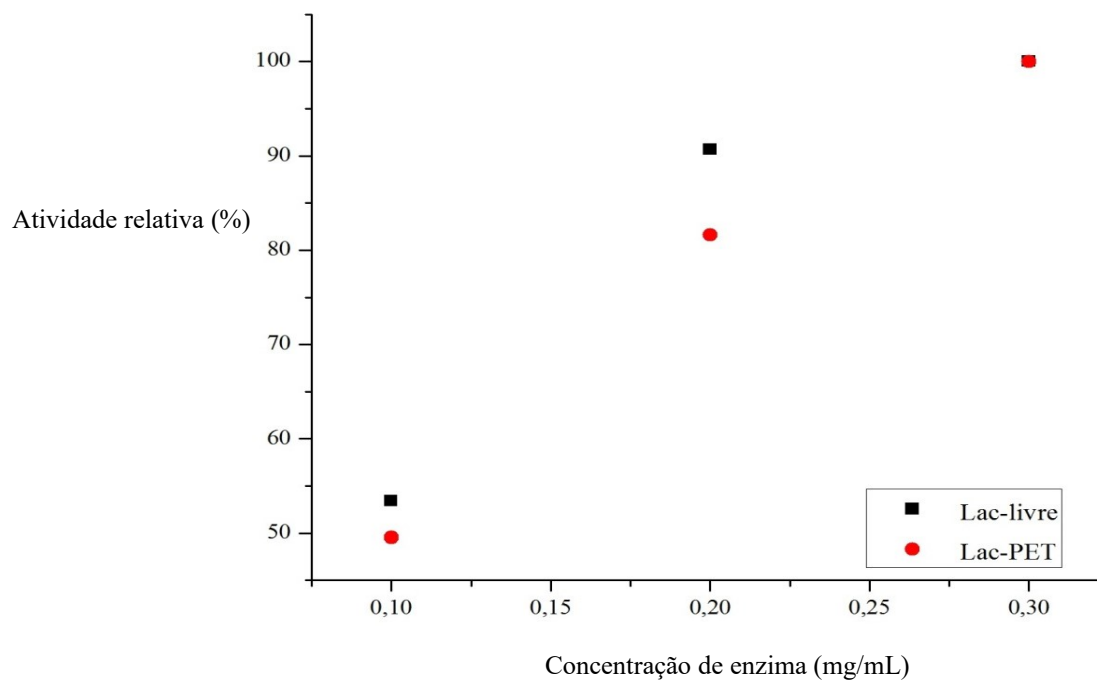
Propriedade	PET reciclado (MPa)
Módulo de Young	$3,30 \pm 0,11$
Força máxima	$0,55 \pm 0,4$
Tensão máxima	$0,27 \pm 0,2$

Quanto a análise mecânica da fibra, gerou-se o módulo de Young a partir das curvas tensão-deformação das fibras, lembrando que o módulo de Young também conhecido como o módulo de elasticidade, corresponde à razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material, quanto maior o módulo de Young mais rígido é o material e portanto menor será a deformação sofrida. Considerando a boa resistência mecânica do PET reciclado, espera-se que a matriz tenha uma melhor durabilidade. Assim, a membrana nanofibrosa de PET reciclado eletrofiada foi tipicamente caracterizada por uma superfície lisa, heterogênea e uma boa resistência à ruptura, apesar de sua leveza excepcional. Neste contexto, é de extrema importância o desenvolvimento de suportes sólidos e métodos adequados de imobilização da lacase que melhorem a estabilidade, além de facilitar sua reutilização na aplicação de interesse (DARONCH *et al.*, 2020). Um aspecto chave da matriz polimérica é que apresente uma resistência mecânica suficiente para suportar as mais variadas condições de processo durante a imobilização enzimática (FATARELLA *et al.*, 2014).

#### 4.4 Imobilização enzimática

Em primeiro lugar, a lacase foi tentativamente imobilizada nas fibras de PET reciclado empregando a abordagem mais simples e direta para a imobilização de enzimas, a imobilização covalente. Uma vez que o PET é um polímero hidrofóbico e tem um número limitado de grupos reativos disponíveis para ligação covalente de enzimas (um grupo carboxílico e um grupo hidroxílico em cada terminal da cadeia), e como pretendíamos imobilizar a lacase através de ligação covalente a grupos carboxílicos, empregamos o glutaraldeído como agente reticulante. As vantagens da reticulação enzimática é que além de ser capaz de colocar grandes quantidades de enzima nas membranas fibrosas, em geral, também pode resultar em maior estabilidade da enzima, provavelmente devido à fixação multiponto da estrutura da enzima (SILVA *et al.*, 2015b). A avaliação da concentração da enzima utilizada para imobilização foi feita com base nas atividades relativas da enzima livre e imobilizada. A Figura 13 mostra o efeito da quantidade de enzima utilizada no procedimento de imobilização. De acordo com os resultados, com 0,3 % de enzima foi obtida a maior atividade. A lacase imobilizada começou com baixa atividade relativa e aumentou com o aumento da concentração de enzima. A atividade da lacase imobilizada está fortemente relacionada à concentração de glutaraldeído. De acordo com os dados obtidos por (MOHD SYUKRI *et al.*, 2021a), a 0,45% (v/v) da concentração de glutaraldeído, o rendimento da imobilização da lacase aumentou de 84,72% para 95,15% à medida em que a concentração da lacase aumentou de 0,1 para 0,3 mg/ml. Assim, adicionando uma concentração mais baixa do agente reticulante à solução pode não ser suficiente para reticular a maior parte da lacase em concentração mais elevada (0,3 mg/ml), causando a diminuição do rendimento da imobilização. Catapane *et al.*, imobilizaram a lacase (3,33 mg) em esferas de poliacrilonitrila (PAN), usando o glutaraldeído para ligar covalentemente os derivados aminoaril úteis para a imobilização enzimática. O biocatalisador foi utilizado em um reator de leito fluidizado para degradar nonilfenol (NP) e octilfenol (OP), apresentando degradação completa após 6 e 5 h, respectivamente. Além disso, o  $K_m$  aumentou ligeiramente para ambos os substratos (CATAPANE *et al.*, 2013).

Figura 13: Avaliação da concentração de lacase no procedimento de imobilização.



## 5 CONCLUSÃO

A lacase (*Trametes versicolor*) foi imobilizada em suportes de fibras de PET reciclado, no entanto, outras análises devem ser consideradas para concluirmos o sucesso da imobilização nas fibras de PET. A partir dos dados de atividade enzimática, foi possível armazenar a lacase nos sítios dos suportes através de ligação covalente utilizando o glutaraldeído como agente reticulante. De modo geral, as matrizes de PET reciclado apresentaram um bom comportamento ao serem produzidas pelo método de electrospinning, pois foi possível produzir fibras mesmo em baixas concentrações de PET reciclado, além de possibilitar a imobilização enzimática em sua estrutura. Este estudo sugeriu que o suporte à base de fibra de PET tem grande potencial para ser usado na imobilização enzimática de lacase, além de ser um material simples, reciclável e de baixo custo, para ser usado em várias aplicações biocatalíticas.

### 5.1 Sugestões futuras

- Realizar testes de biodegradação e degradação enzimática dos suportes de fibras de PET reciclado para descobrir se o material é facilmente degradado;
- Funcionalizar ou modificar a superfície dos suportes de fibras de PET reciclado, visto que este material é fortemente hidrofóbico, com grupos ou blendas que permitam ligações covalentes entre os suportes e as enzimas, e provavelmente melhorando as características da lacase para a biocatálise;

## 6 REFERÊNCIAS

A, G. K. et al. Review on plastic wastes in marine environment – Biodegradation and biotechnological solutions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 150, n. November 2019, p. 110733, 2020.

ABDALA, M. R. W. S. **Ciência e Engenharia de Materiais 2** **Ciência e Engenharia de Materiais 2**, 2018.

AGAG, T.; TSUCHIYA, H.; TAKEICHI, T. Novel organic-inorganic hybrids prepared from polybenzoxazine and titania using sol-gel process. **Polymer**, v. 45, n. 23, p. 7903–7910, 2004.

AHN, B. W.; CHI, Y. S.; KANG, T. J. Preparation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube / Poly ( ethylene terephthalate ) Nanoweb. 2008.

AHN, Y. C. et al. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 6 SPEC. ISS., p. 1030–1035, 2006.

ALEKHINA, M. et al. Physico-chemical properties of fractionated softwood kraft lignin and its potential use as a bio-based component in blends with polyethylene. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 19, p. 6395–6406, 2015.

APPLICATIONS, I. I. et al. Electrospinning and electrically forced jets . v. 2221, n. May, 2001.

BA, S.; VINOTH KUMAR, V. Recent developments in the use of tyrosinase and laccase in environmental applications. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 37, n. 7, p. 819–832, 2017.

BAGADE, C. S.; BHOSALE, P. N. Multinary CdZnIn<sub>2</sub>(SeTe)<sub>5</sub> thin films produced by arrested precipitation technique for photoelectrochemical solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 787, p. 379–389, 2019.

BAGHERI, H.; ROOSTAIE, A. Aniline-silica nanocomposite as a novel solid phase microextraction fiber coating. **Journal of Chromatography A**, v. 1238, p. 22–29, 2012.

BAGHERI, H.; ROOSTAIE, A. Electrospun modified silica-polyamide nanocomposite as a novel fiber coating. **Journal of Chromatography A**, v. 1324, p. 11–20, 2014.

BAGHERI, H.; ROOSTAIE, A. Roles of inorganic oxide nanoparticles on extraction efficiency of electrospun polyethylene terephthalate nanocomposite as an unbreakable fiber coating. **Journal of Chromatography A**, v. 1375, p. 8–16, 2015.

BAGHERI, S.; MUHD JULKAPLI, N.; BEE ABD HAMID, S. Functionalized activated carbon derived from biomass for photocatalysis applications perspective. **International Journal of Photoenergy**, v. 2015, 2015.

- BAGWE, R. P.; HILLIARD, L. R.; TAN, W. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding. **Langmuir**, v. 22, n. 9, p. 4357–4362, 2006.
- BAYRAMOGLU, G.; KARAGOZ, B.; ARICA, M. Y. Cyclic-carbonate functionalized polymer brushes on polymeric microspheres: Immobilized laccase for degradation of endocrine disturbing compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, p. 407–417, 2018.
- BEATRIZ VELEIRINHO, 1 MANUEL F. REI, 2 J. A. LOPES-DA-SILVA1. Solvent and Concentration Effects on the Properties of Electrospun Poly(ethylene terephthalate) Nanofiber Mats. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 2007.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.
- BLANCO, I.; SIRACUSA, V. Kinetic study of the thermal and thermo-oxidative degradations of polylactide-modified films for food packaging. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, n. 3, p. 1171–1177, 2013.
- BROWNING, M. B. et al. Multilayer vascular grafts based on collagen-mimetic proteins. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 1010–1021, 2012.
- BUCHKO, C. J. et al. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, n. 26, p. 7397–7407, 1999.
- BUSCA, G. et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 265–288, 2008.
- BYUNG WOOK AHN, T. J. K. Preparation and Characterization of Magnetic Nanofibers with Iron Oxide Nanoparticles and Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied polymer Science** **125 (2)**, p. 1567–1575, 2012.
- CAI, Y. et al. Effects of nano-SiO<sub>2</sub> on morphology, thermal energy storage, thermal stability, and combustion properties of electrospun lauric acid / PET ultrafine composite fibers as form-stable phase change materials. **Applied Energy**, v. 88, n. 6, p. 2106–2112, 2011a.
- CAI, Y. et al. Effects of nano-SiO<sub>2</sub> on morphology, thermal energy storage, thermal stability, and combustion properties of electrospun lauric acid / PET ultrafine composite fibers as form-stable phase change materials. **Applied Energy**, v. 88, n. 6, p. 2106–2112, 2011b.
- CAI, Y. et al. Preparation, morphology and thermal properties of electrospun fatty acid eutectics / polyethylene terephthalate form-stable phase change ultrafine composite fibers for thermal energy storage. **Energy Conversion and Management**, v. 64, p. 245–255, 2012.

CANETTI, M.; BERTINI, F. Supermolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15–16, p. 3151–3157, 2007.

CASPER, C. L. et al. 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.

CATAPANE, M. et al. Enzymatic removal of estrogenic activity of nonylphenol and octylphenol aqueous solutions by immobilized laccase from *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, n. 1, p. 337–346, 2013.

CHAPARRO, F. J. *et al.* Sintered electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone)–poly(ethylene terephthalate) for drug delivery. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 26, p. 1–14, 2019.

CHEGOONIAN, P., FEIZ, M., RAVANDI, S.A.H., MALLAKPOUR, S. Preparation of Sulfonated Poly(ethylene terephthalate) Submicron Fibrous Membranes for Removal of Basic Dyes. **Journal of Applied Polymer Science** **124 (SUPPL.1)**, p. E190–E198, 2012.

CHEN, C., WANG, L., HUANG, Y. Morphology and thermal properties of electrospun fatty acids/polyethylene terephthalate composite fibers as novel form-stable phase change materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells** **92(11)**, v. 92, p. 1382–1387, 2008.

CHEN, C.; WANG, L.; HUANG, Y. A novel shape-stabilized PCM : Electrospun ultra fine fibers based on lauric acid / polyethylene terephthalate composite. v. 62, p. 3515–3517, 2008.

CHEN, C.; WANG, L.; HUANG, Y. Ultrafine electrospun fibers based on stearyl stearate / polyethylene terephthalate composite as form stable phase change materials. v. 150, p. 269–274, 2009.

CHEN, H.; LIU, Z.; CEBE, P. Chain confinement in electrospun nanofibers of PET with carbon nanotubes. **Polymer**, v. 50, n. 3, p. 872–880, 2009.

CHINCHILLAS-CHINCHILLAS, M. J. et al. Synthesis of Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Polyacrylonitrile/Styrene Composite Nanofibers by Electrospinning and Their Mechanical Properties Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 3, p. 659–669, 2019.

CHOU, S. F.; WOODROW, K. A. Relationships between mechanical properties and drug release from electrospun fibers of PCL and PLGA blends. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 65, p. 724–733, 2017.

COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrofiação de Polímeros em Solução. Fundamentação Teórica. **Polymers**, 2011.



- DARONCH, N. A. *et al.* Elucidating the choice for a precise matrix for laccase immobilization: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, n. December 2019, p. 125506, 2020.
- DATTA, S.; CHRISTENA, L. R.; RAJARAM, Y. R. S. Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials. **3 Biotech**, v. 3, n. 1, p. 1–9, 2013.
- DE CAZES, M. *et al.* Design and optimization of an enzymatic membrane reactor for tetracycline degradation. **Catalysis Today**, v. 236, n. PART A, p. 146–152, 2014.
- DE OLIVEIRA SANTOS, R. P. *et al.* Electrospun recycled PET-based mats: Tuning the properties by addition of cellulose and/or lignin. **Polymer Testing**, v. 60, p. 422–431, 2017.
- DEITZEL, J. M. *et al.* The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. v. 42, p. 261–272, 2001.
- DEMIR, M. M. *et al.* Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3303–3309, 2002.
- DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)**, v. 3, p. 1698–1703, 1993.
- DU, L. *et al.* High performance anti-smog window screens via electrospun nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 19, p. 1–6, 2020.
- DURÁN, N. *et al.* Enzyme and Microbial Technology 31 (2002) 907-931 Review Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 907–931, 2002.
- FAN, F. *et al.* Self-reinforcing nanoscalar polycaprolactone-polyethylene terephthalate electrospun fiber blends. **Polymer**, v. 202, n. March, p. 122573, 2020a.
- FAN, F. *et al.* Self-reinforcing nanoscalar polycaprolactone-polyethylene terephthalate electrospun fiber blends. **Polymer**, v. 202, n. June, p. 122573, 2020b.
- FATARELLA, E. *et al.* Nylon 6 film and nanofiber carriers: Preparation and laccase immobilization performance. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 102, p. 41–47, 2014.
- FIGEYS, D.; PINTO, D. Lab-on-a-Chip: A Revolution in Biological and Medical Sciences. p. 330–335, [s.d.].
- FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. v. 40, p. 4585–4592, 1999.
- FORMHALS, A. PROCESS AND APPARATUS FOR PREPARING ARTIFICIAL THREADS. 1975.

FUJISAWA, M. Degradation of polyethylene and nylon-66 by the laccase-mediator system. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 3, p. 103–108, 2001.

G E O F F R E Y T A Y L O R, F. . R. . S. Electrically driven jets. v. 313, p. 453–475, 1969.

GARCIA-GALAN, C. *et al.* Potential of different enzyme immobilization strategies to improve enzyme performance. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 353, n. 16, p. 2885–2904, 2011.

GARUSINGHE, U. M. *et al.* Water Resistant Cellulose-Titanium Dioxide Composites for Photocatalysis. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2018.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 25–29, 2017.

GHASEMI, A. *et al.* Studying the Potential Application of Electrospun Polyethylene Terephthalate/Graphene Oxide Nanofibers as Electroconductive Cardiac Patch. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 8, p. 1–13, 2019.

GRYNBAUM, M. D. *et al.* Application of polymer based stationary phases in high performance liquid chromatography and capillary high performance liquid chromatography hyphenated to microcoil 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Chromatography A**, v. 1156, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 80–86, 2007.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Eletrofição do Poli (álcool vinílico ) Via Solução Aquosa. v. 16, p. 286–293, 2006.

GUIHE LI, YUMING ZHAO, MENGQING LV, YAN SHI, D. C. Super hydrophilic poly(ethylene terephthalate) (PET)/poly(vinyl alcohol) (PVA) composite fibrous mats with improved mechanical properties prepared via electrospinning process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 417–424, 2013.

GUO, F. *et al.* An electrospun strong PCL/PU composite vascular graft with mechanical anisotropy and cyclic stability. n. i, p. 4782–4787, 2015.

GUO, Y.; HE, W.; LIU, J. Electrospinning polyethylene terephthalate/SiO<sub>2</sub> nanofiber composite needle felt for enhanced filtration performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 2, p. 1–11, 2020.

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

HAGHI, A. K. Trends in electrospinning of natural nanofibers Trends in electrospinning of natural nanofibers. n. February, 2020.

HAGHI, A. K.; AKBARI, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 204, n. 6, p. 1830–1834, 2007.

HAKKARAINEN, M. Aliphatic polyesters: Abiotic and biotic degradation and degradation products. **Advances in Polymer Science**, v. 157, p. 113–138, 2002.

HASAN, A. *et al.* Electrospun PET-PU Scaffolds for Vascular Tissue Engineering. p. 217–221, 2015.

HOMAYON AHMAD PANAHI, 1 MAJID ABDOUSS, 2 FROZAN GHIABI, 1 ELHAM MONIRI, 3; SHOUSHTARI<sup>4</sup>, A. M. Modification and Characterization of Poly (ethylene terephthalate)-Grafted-Acrylic Acid/Acryl Amide Fiber for Removal of Lead from Human Plasma and Environmental Samples. **Journal of Applied Polymer Science**, 2011.

HONG, K. H.; KANG, T. J. Hydraulic permeabilities of PET and nylon 6 electrospun fiber webs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 1, p. 167–177, 2006.

HOU, Y. *et al.* Flexible Fe<sub>3</sub>Si/SiC ultrathin hybrid fiber mats with designable microwave absorption performance. **RSC Advances**, v. 8, n. 59, p. 33574–33582, 2018.

HUANG, C. L. *et al.* Electrospun graphene nanosheet-filled poly(trimethylene terephthalate) composite fibers: Effects of the graphene nanosheet content on morphologies, electrical conductivity, crystallization behavior, and mechanical properties. **Polymers**, v. 11, n. 1, 2019.

HUANG, Z. *et al.* A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. v. 63, p. 2223–2253, 2003.

IKEDA, R. *et al.* Preparation of artificial urushi via an environmentally benign process. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 74, n. 6, p. 1067–1073, 2001.

ISTRATE, O. M. *et al.* Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level. **Carbon**, v. 78, n. 0, p. 243–249, 2014.

JAFARI, S. *et al.* Electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibrous conduit for biomedical application. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 2, p. 284–296, 2020.

JAVAZMI, L.; RAVANDI, S. A. H.; GHAREAGHAJI, A. A. Fabrication and characterization of PET nanofiber hollow yarn. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 5, p. 954–960, 2014.

JIN, X. *et al.* Preparation of keratin/PET nanofiber membrane and its high adsorption performance of Cr(VI). **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 135546, 2020.

JOSEPH, K.; ROBERT, L. Responsive polymeric delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 6, n. 1, p. 19–50, 1991.

JUNG, K.-H., HUH, M.-W., MENG, W., (...), HUDSON, S.M., KANG, I.-K. Preparation and antibacterial activity of PET/chitosan nanofibrous mats using an electrospinning technique. **Journal of Applied Polymer Science** **105(5)**, p. 2816–2823, 2007.

KARAMAN, O.; ŞEN, M.; DEMIRCI, E. A. Electrospun scaffolds for vascular tissue engineering. **Electrospun Materials for Tissue Engineering and Biomedical Applications: Research, Design and Commercialization**, p. 261–287, 2017.

KAWAI, S.; NAKAGAWA, M.; OHASHI, H. Aromatic ring cleavage of a non-phenolic  $\beta$ -O-4 lignin model dimer by laccase of *Trametes versicolor* in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. **FEBS Letters**, v. 446, n. 2–3, p. 355–358, 1999.

KE, H. *et al.* Electrospun ultra fine composite fibers of binary fatty acid eutectics and polyethylene terephthalate as innovative form-stable phase change materials for storage and retrieval of thermal energy. n. February 2012, p. 657–664, 2013a.

KE, H. Electrospun methyl stearate/PET form-stable phase change composite nanofibres for storage and retrieval of thermal energy. **Materials Research Innovations**, v. 22, n. 3, p. 150–158, 2018.

KE, H. Z. *et al.* Electrospun capric acid / polyethylene terephthalate composite nanofibres for storage and retrieval of thermal energy Electrospun capric acid / polyethylene terephthalate composite nanofibres for storage and retrieval of thermal energy. v. 8917, 2013b.

KECHEKYAN, P. A. *et al.* The effect of characteristic self-generated defects on the mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate) fibers and films. **Polymer**, v. 176, n. October 2018, p. 11–19, 2019.

KHORRAM, M.; MOUSAVI, A.; MEHRANBOD, N. Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyethylene terephthalate (PET) with chitosan. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2366–2377, 2017.

KI, C. S. *et al.* Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5094–5102, 2005.

KUNAMNENI, A. *et al.* Engineering and Applications of fungal laccases for organic synthesis. **Microbial Cell Factories**, v. 7, n. December, 2008.

LAW, K. L. *et al.* The United States' contribution of plastic waste to land and ocean. **Science Advances**, v. 6, n. 44, p. 1–8, 2020.

LEE, E. R.; CHO, J. W. Near infrared laser-heated electrospinning and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanofibers. **RSC Advances**, v. 5, n. 96, p. 78476–78482, 2015.

LEE, J. S. *et al.* Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 4, p. 1638–1646, 2004.

- LI, K.; MAO, B.; CEBE, P. Electrospun fibers of poly(ethylene terephthalate) blended with poly(lactic acid). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 3, p. 1351–1359, 2014.
- LI, X., LIU, H., WANG, J., LI, C. Preparation and Properties of PET/SiO<sub>2</sub> Composite Micro/Nanofibers by a Laser Melt-Electrospinning System. **Journal of Applied Polymer Science** **125** (3), p. 2050–2055, 2012.
- LIU, X. *et al.* Functionalization of lignin through ATRP grafting of poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate) for gene delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 125, p. 230–237, 2015.
- LU, X. *et al.* Carbon nanofiber-based composites for the construction of mediator-free biosensors. v. 23, p. 1236–1243, 2008.
- MAHALINGAM, S. *et al.* Solubility-spinnability map and model for the preparation of fibres of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 344–353, 2015.
- MAHAR, F. K. *et al.* Dyeability of recycled electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers: Kinetics and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 911–919, 2017.
- MARTÍN, D. M. *et al.* Aminated Polyethylene Terephthalate (PET) nanofibers for the selective removal of Pb(II) from polluted water. **Materials**, v. 10, n. 12, 2017.
- MATTOSO, R. G. F. C. E. DE O. F. DE P. H. DE S. P. S. DE M. R. H. C. Eletrofição de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. 2012.
- MAZINANI, S.; AJJI, A.; DUBOIS, C. Fundamental Study of Crystallization, Orientation, and Electrical Conductivity of Electrospun PET / Carbon Nanotube Nanofibers. v. 48, p. 2052–2064, 2010.
- MCKEE, M. G. *et al.* Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters. p. 1760–1767, 2004.
- MEHDI, M. *et al.* Preparation of colored recycled polyethylene terephthalate nanofibers from waste bottles: Physicochemical studies. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 8, p. 2820–2827, 2018.
- MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, n. 17, p. 2327–2338, 2004.
- MOHAMED, A. *et al.* Activity of enzymes immobilized on plasma treated polyester. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 134, p. 261–272, 2016.

MOHD SYUKRI, M. S. *et al.* Optimization strategy for laccase immobilization on polyethylene terephthalate grafted with maleic anhydride electrospun nanofiber mat. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 876–883, 2021a.

MOHD SYUKRI, M. S. *et al.* Optimization strategy for laccase immobilization on polyethylene terephthalate grafted with maleic anhydride electrospun nanofiber mat. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 876–883, 2021b.

NAJARZADEGAN, H.; ROOSTAIE, A.; EHTESHAMI, S. Electrospun Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposite as a New Solid-Phase Microextraction Fiber Coating for Enhanced Determination of Organochlorine Compounds. **Chromatographia**, v. 81, n. 10, p. 1413–1420, 2018.

NIU, Y. *et al.* Adsorption of heavy-metal ions from aqueous solution onto chitosan-modified polyethylene terephthalate (PET). **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 7, p. 4213–4225, 2017.

OHKAWA, K. *et al.* Electrospun non-woven fabrics of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and their biodegradation by pure cultures of soil filamentous fungi. **Macromolecular Symposia**, v. 216, p. 301–306, 2004.

OSMAN, M. M. *et al.* Metal Sorption, Solid Phase Extraction and Preconcentration Properties of two Silica Gel Phases Chemically Modified with 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde. **Microchimica Acta**, v. 143, n. 1, p. 25–31, 2003.

ÖZÇAM, A. E. *et al.* Generation of functional PET microfibers through surface-initiated polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 12, p. 5855–5864, 2012a.

ÖZÇAM, A. E. *et al.* Responsive PET nano/microfibers via surface-initiated polymerization. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 1, p. 59–64, 2012b.

ÖZKAHRAMAN, B. *et al.* Adsorption of Brilliant Green from Aqueous Solutions onto Crosslinked Chitosan Graft Copolymers. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 11, p. 1001–1006, 2011.

ÖZKAL, A. E.; ~LU, F. C. Ç. Effect of nanofiber spinning duration on the sound absorption capacity of nonwovens produced from recycled polyethylene terephthalate fibers. v. 169, 2020.

PAREDES, F. U. *et al.* Electrospun PET supported-ionic liquid-stabilized CdS catalyst for the photodegradation of Rhodamine B under visible light. v. 91, p. 96–99, 2013.

PENG, K.; WANG, B.; JI, C. A poly(ethylene terephthalate) nonwoven sandwiched electrospun polysulfonamide fibrous separator for rechargeable lithium ion batteries. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 22, p. 1–7, 2017.

PEREAO, O. *et al.* Synthesis and characterisation of diglycolic acid functionalised polyethylene terephthalate nanofibers for rare earth elements recovery. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105902, 2021.

PEZZOLI, D. *et al.* Biomimetic coating of cross-linked gelatin to improve mechanical and biological properties of electrospun PET: A promising approach for small caliber vascular graft applications. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 105, n. 9, p. 2405–2415, 2017.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. **Série: Conversando sobre ciências em alagoas**, p. 51, 2005.

QIN, D. *et al.* Graphitic Carbon Nitride from Burial to Re-emergence on Polyethylene Terephthalate Nanofibers as an Easily Recycled Photocatalyst for Degrading Antibiotics under Solar Irradiation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 39, p. 25962–25970, 2016.

QU, W. *et al.* Repolymerization of pyrolytic lignin for producing carbon fiber with improved properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 19–26, 2016.

RAHMATI NEJAD, M.; YOUSEFZADEH, M.; SOLOUK, A. Electrospun PET/PCL small diameter nanofibrous conduit for biomedical application. **Materials Science and Engineering C**, v. 110, n. October 2019, p. 110692, 2020.

RANIMOL, G. *et al.* Production of laccase from *Trichoderma harzianum* and its application in dye decolourisation. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 16, n. August, p. 400–404, 2018.

RAO, C. N. R. *et al.* Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 42, p. 7752–7777, 2009.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology** 7 216, 1996.

RICHARD-LACROIX, M.; PELLERIN, C. Orientation and structure of single electrospun nanofibers of poly(ethylene terephthalate) by confocal Raman spectroscopy. **Macromolecules**, v. 45, n. 4, p. 1946–1953, 2012.

RUIZ-ROSAS, R. *et al.* The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 696–705, 2010.

SAFAK, S.; KARACA, E. Production and characterization of poly(ethylene terephthalate) nanofibrous mat including tourmaline additive. **Textile Research Journal**, v. 86, n. 15, p. 1651–1658, 2016.

SALEHI SHAHRABI, S.; BARZIN, J.; SHOKROLLAHI, P. Statistical approach to estimate fiber diameter of PET/PVP blend electrospun using Taguchi method and fitting regression model. **Materials Research Express**, v. 6, n. 2, 2019.

SAVOJI, H. *et al.* Plasma-etching for controlled modification of structural and mechanical properties of electrospun PET scaffolds. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, n. 4, p. 314–327, 2015.

SELATILE, K. *et al.* Morphological, Thermal, and Mechanical Properties of Electrospun Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Graphene Oxide Composite Nanofiber Membranes. **ACS Omega**, v. 6, n. 32, p. 21005–21015, 2021.

SERESHTI, H. *et al.* Electrospun polyethylene terephthalate/graphene oxide nanofibrous membrane followed by HPLC for the separation and determination of tamoxifen in human blood plasma. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 17, p. 3383–3391, 2017.

SERESHTI, H.; AMINI, F.; NAJARZADEKAN, H. Electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers as a new adsorbent for micro-solid phase extraction of chromium(VI) in environmental water samples. **RSC Advances**, v. 5, n. 108, p. 89195–89203, 2015.

SHU, D. *et al.* Morphologies and Properties of PET Nano Porous Luminescence Fiber: Oil Absorption and Fluorescence-Indicating Functions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 3, p. 2828–2836, 2018.

SHU, D. *et al.* Structure and Properties of PET Nano-Porous Luminescence Fibers for Fluorescence-Indicating to Acid Gases. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 12, p. 1–11, 2019a.

SHU, D. *et al.* Structure and Properties of PET Nano-Porous Luminescence Fibers for Fluorescence-Indicating to Acid Gases. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 12, p. 1–11, 2019b.

SILVA, T. R. *et al.* Immobilization of trypsin onto poly ( ethylene terephthalate )/ poly ( lactic acid ) nonwoven nanofiber mats. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 48–56, 2015a.

SILVA, T. R. *et al.* Immobilization of trypsin onto poly(ethylene terephthalate)/poly(lactic acid) nonwoven nanofiber mats. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 48–56, 2015b.

SPINACE, M. A. S. Characterization of Poly ( ethylene terephthalate ) after. p. 20–25, 2001.

STRAIN, I. N. *et al.* Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 4, p. 1632–1640, 2015.

SUDA, T. *et al.* Treatment of tetracycline antibiotics by laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 498–501, 2012.



SUGHANTHY, S. A. P.; ANSARI, M. N. M.; ATIQAHA, A. Dynamic mechanical analysis of polyethylene terephthalate/hydroxyapatite biocomposites for tissue engineering applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 2350–2356, 2020.

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

SULMAN, E. M.; MATVEEVA, V. G.; BRONSTEIN, L. M. Design of biocatalysts for efficient catalytic processes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 26, p. 1–8, 2019.

SUN, H. *et al.* Preparation of uniform polyurea microspheres at high yield by precipitation polymerization and their use for laccase immobilization. **Polymer**, v. 216, n. November 2020, p. 123432, 2021.

SUNG, Y. K.; AHN, B. W.; KANG, T. J. Magnetic nanofibers with core (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle suspension)/sheath (poly ethylene terephthalate) structure fabricated by coaxial electrospinning. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 6, p. 916–922, 2012.

SVINTERIKOS, E.; ZUBURTIKUDIS, I. Carbon nanofibers from renewable bioresources (lignin) and a recycled commodity polymer [poly(ethylene terephthalate)]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 37, p. 1–12, 2016.

SVINTERIKOS, E.; ZUBURTIKUDIS, I. Tailor-Made Electrospun Nanofibers of Biowaste Lignin/Recycled Poly(Ethylene Terephthalate). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 2, p. 465–478, 2017.

SYAHLAN, M. *et al.* Surface and Stability Analysis of Immobilized Laccase on Poly (ethylene terephthalate ) grafted Maleic Anhydride Nanofiber Mat. v. 3, p. 0–3, [s.d.].

TAHERAN, M. *et al.* Degradation of chlortetracycline using immobilized laccase on Polyacrylonitrile-biochar composite nanofibrous membrane. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 315–321, 2017.

TEMOÇIN, Z.; YIĞİTOĞLU, M. Studies on selective uptake behavior of Hg(II) and Pb(II) by functionalized poly(Ethylene Terephthalate) fiber with 4-Vinyl Pyridine/2-Hydroxyethylmethacrylate. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 210, n. 1–4, p. 463–472, 2010.

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

THAKUR, V. K. *et al.* Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072–1092, 2014.

TOKUYAMA, HIDEAKIM. SYUKRI, R. A. R. Laccase Immobilisation on Poly(ethylene) Terephthalate Grafted with Maleic Anhydride (PET-g-MAH) Nanofiber Mat. **Chemical engineering transactions**, 2020.

VALÉRIO, A. *et al.* Are TiO<sub>2</sub> nanoparticles safe for photocatalysis in aqueous media? **Nanoscale Advances**, v. 2, n. 10, p. 4951–4960, 2020.

VASCONCELOS, Y. Planeta plástico. p. 18–24, 2019.

VELEIRINHO, B. Application of electrospun poly ( ethylene terephthalate ) nanofiber mat to apple juice clarification. v. 44, p. 353–356, 2009.

VELEIRINHO, B. *et al.* Manipulation of chemical composition and architecture of non-biodegradable poly ( ethylene terephthalate )/ chitosan fibrous scaffolds and their effects on L929 cell behavior. **Materials Science & Engineering C**, v. 33, n. 1, p. 37–46, 2013.

VELEIRINHO, B. *et al.* Foreign body reaction associated with PET and PET/chitosan electrospun nanofibrous abdominal meshes. **PLoS ONE**, v. 9, n. 4, 2014.

VELEIRINHO, B., REI, M.F., LOPES-DA-SILVA, J. A. Solvent and Concentration Effects on the Properties of Electrospun Poly(ethylene terephthalate) Nanofiber Mats. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics** 46(5), p. 460–471, 2008.

WANG, C.; LEE, M. F.; JAO, C. H. Phase transition of poly(ethylene terephthalate) in nanofibers electrospun from phenol-based solution. **European Polymer Journal**, v. 52, n. 1, p. 127–136, 2014.

WANG, L. N. *et al.* Crystallization behavior and mechanical properties of an electrospun ethanol-mediated poly(ethylene terephthalate) fibrous membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 32, p. 1–5, 2015.

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, 2004a.

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, 2004b.

WEGMANN, J. *et al.* Poly(ethylene-co-acrylic acid) stationary phases for the separation of shape-constrained isomers. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 8, p. 1814–1820, 2001.

WISE, S. G. *et al.* A multilayered synthetic human elastin/polycaprolactone hybrid vascular graft with tailored mechanical properties. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 1, p. 295–303, 2011.

WONG, S. C.; BAJI, A.; LENG, S. Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone). **Polymer**, v. 49, n. 21, p. 4713–4722, 2008.

- WU, Y. S. *et al.* PVDF-HFP/PET/PVDF-HFP composite membrane for lithium-ion power batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 10, p. 6862–6875, 2017.
- XU, G. R. *et al.* Application of electrospun nanofibrous amphiphobic membrane using low-cost poly (ethylene terephthalate) for robust membrane distillation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. February, 2020a.
- XU, G. R. *et al.* Application of electrospun nanofibrous amphiphobic membrane using low-cost poly (ethylene terephthalate) for robust membrane distillation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. June, 2020b.
- XU, H. *et al.* Water-stable three-dimensional ultrafine fibrous scaffolds from keratin for cartilage tissue engineering. **Langmuir**, v. 30, n. 28, p. 8461–8470, 2014.
- XUE, J. *et al.* Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 8, p. 1976–1987, 2017.
- YAHYA, N. *et al.* A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7411–7425, 2018.
- YANG, J. *et al.* Degradation of tetracycline by immobilized laccase and the proposed transformation pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 525–531, 2017.
- YASIN, S. A. *et al.* The application of green synthesis of metal oxide nanoparticles embedded in polyethylene terephthalate nanofibers in the study of the photocatalytic degradation of methylene blue. **Polymer Bulletin**, n. 0123456789, 2019.
- YASIN, S. A. *et al.* Data of characterization of electrospun waste polyethylene terephthalate (PET) nanofibers. **Data in Brief**, v. 30, p. 0–5, 2020a.
- YASIN, S. A. *et al.* Methylene blue photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on PET nanofibres. **Materials Today: Proceedings**, v. 20, p. 482–487, 2020b.
- YASIN, S. A. *et al.* The application of green synthesis of metal oxide nanoparticles embedded in polyethylene terephthalate nanofibers in the study of the photocatalytic degradation of methylene blue. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 7, p. 3473–3484, 2020c.
- YUAN, X. Y. *et al.* Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1704–1710, 2004a.
- YUAN, X. Y. *et al.* Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1704–1710, 2004b.
- ZANDER, N. E.; GILLAN, M.; SWEETSER, D. Recycled PET nanofibers for water filtration applications. **Materials**, v. 9, n. 4, p. 1–10, 2016.

ZDARTA, J. *et al.* Robust biodegradation of naproxen and diclofenac by laccase immobilized using electrospun nanofibers with enhanced stability and reusability. **Materials Science and Engineering C**, v. 103, n. May, 2019a.

ZDARTA, J. *et al.* Multi-faceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: A critical review. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 7, p. 107401, 2019b.

ZELNY, J. THE ELECTRICAL DISCHARGE FROM LIQUID POINTS, AND A HYDROSTATIC METHOD OF MEASURING THE ELECTRIC INTENSITY AT THEIR SURFACES. v. III, 1914.

ZHANG, C. *et al.* Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 3, p. 423–432, 2005.

ZHANG, J. *et al.* In situ synthesis of ZnO nanocrystal/PET hybrid nanofibers via electrospinning. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 19, p. 1360–1368, 2011.

ZHAO, B.; BRITTAIN, W. J. Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 25, n. 5, p. 677–710, 2000.

ZHAO, Z. *et al.* Preparation and properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 2, p. 466–474, 2005.

ZHENG, L.; ZHU, J. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights. v. 54, p. 527–530, 2003.

ZONG, X. *et al.* Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. v. 43, p. 4403–4412, 2002.

ZUO, W. *et al.* Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, n. 5, p. 704–709, 2005.



