



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL - PGETEX

Victor Fischer Missfeld

**Produção de filamentos à base de quitosana com nanopartículas de óxido de zinco para aplicações biomédicas**

Blumenau

2022

Victor Fischer Missfeld

**Produção de filamentos à base de quitosana com nanopartículas de óxido de zinco para aplicações biomédicas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Têxtil.

Orientadora: Prof. Andrea Cristiane Krause Bierhalz Dra.

Coorientador: Prof. Fernando Ribeiro Oliveira Dr. *(in memorian)*

Blumenau

2022

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

Fischer Missfeld, Victor

Produção de filamentos à base de quitosana com nanopartículas de óxido de zinco para aplicações biomédicas / Victor Fischer Missfeld ; orientador, Andrea Cristiane Krause Bierhalz, coorientador, Fernando Ribeiro Oliveira, 2022. 90 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Têxteis médicos. 3. Fios de sutura. 4. Quitosana. I. Cristiane Krause Bierhalz, Andrea. II. Ribeiro Oliveira, Fernando. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em . IV. Título.

Victor Fischer Missfeld

**Produção de filamentos à base de quitosana com nanopartículas de óxido de zinco  
para aplicações biomédicas**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 19 de agosto de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Carlos Rafael Silva de Oliveira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Mariana Altenhofen da Silva, Dr.(a)  
Universidade Federal de São Carlos

Prof.(a) Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr.(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

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 Têxtil.

---

Prof.(a) Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr.(a)  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil

---

Prof.(a) Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr.(a)  
Orientadora

Blumenau, 2022.

Dedico o trabalho às pessoas que caminharam comigo durante esta jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente meus pais, que forneceram a mim tudo que eu poderia precisar independente de qualquer esforço. Agradeço os colegas Renan e Michele, sem eles eu não poderia terminar este processo. Agradeço a professora Andrea por ser paciente com minhas falhas e trilhar este caminho comigo. Agradeço ao professor Fernando por ter sido o mentor que me trouxe até o início desta jornada.

Agradeço à professora Deise Baggio, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelas análises microbiológicas. E à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, pelas análises térmicas, à Universidade Federal de Santa Catarina como um todo e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil pela infraestrutura necessária para a realização do mestrado e à CAPES pela bolsa de estudos que tornou possível minha dedicação integral ao projeto.



Um mestre quero ser.  
(autor desconhecido)



## RESUMO

Fios de sutura são têxteis técnicos amplamente utilizados na área médica para fechar e auxiliar na cicatrização de feridas. No entanto, a busca por fios absorvíveis que tenham propriedades adequadas associadas com elevada biocompatibilidade persiste. A quitosana é um polímero de origem natural que apresenta potencial para utilização como fio de sutura absorvível devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. Sua principal limitação é a baixa resistência mecânica, a qual pode ser melhorada pela formação de nanocompósitos com nanopartículas de ZnO. Além da resistência mecânica, este nanomaterial apresenta elevada atividade antimicrobiana podendo resultar em fios de sutura ativos. Com isso, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de filamentos de quitosana fiados a partir do processo de fiação úmida utilizando diferentes concentrações de quitosana (2 %, 2,5 % e 3 % m/v) e nanopartículas de ZnO (0,1 %, 0,3 % e 0,5 % m/v). Foram realizadas caracterizações em termos de diâmetro, título, capacidade de absorção e estabilidade em meios líquidos, propriedades mecânicas de tração, térmicas (TGA) e morfológicas (MEV). Os filamentos com e sem nanopartículas também foram avaliados em relação à biodegradação e atividade antimicrobiana *in vitro*. Foi verificado que o processo de fiação utilizando bomba de infusão permite a obtenção de filamentos mais uniformes, longos e com menor intumescimento do que filamentos de produção manual. O aumento da concentração de quitosana de 2 % para 2,5 % e 3,0 % resultou no aumento do diâmetro e do título dos filamentos, na redução do grau de intumescimento e da perda de massa. A tensão de ruptura aumentou em 63 % e o módulo de elasticidade em 25 % com o aumento da concentração de quitosana. A análise microscópica revelou coagulação uniforme do interior do filamento, com microestruturas densas. A incorporação das nanopartículas de ZnO contribuiu para o aumento de irregularidades na morfologia do filamento e deformação da seção circular. A capacidade de absorção de fluidos (intumescimento) aumentou com adição de nanopartículas de ZnO, resultado atribuído à maior irregularidade do filamento e a higroscopicidade do óxido de zinco. A formação do nanocompósito melhorou as propriedades mecânicas dos filamentos, sendo a influência maior para a menor concentração de quitosana. Nesse caso, a tensão de ruptura aumentou até 75 % e o módulo de elasticidade aumentou 95 %. A análise antimicrobiana *in vitro* contra *E. coli* indicou atividade para todos os filamentos, com redução entre 20 e 25% da população. O ensaio de biodegradação por 30 dias demonstrou que ocorre a redução da tensão de ruptura de 24 a 39 %. De forma geral, os filamentos de quitosana com nanopartículas de ZnO demonstram potencial para aplicações biomédicas, mas ajustes de parâmetros de fiação, bem como de concentrações de polímero e nanopartículas ainda são necessários para atingir a resistência mecânica adequada para fios de sutura.

**Palavras-chave:** Quitosana. Fio de sutura. Nanopartículas de ZnO. Têxteis médicos.



## ABSTRACT

Surgical sutures are technical textiles used in the medical field to close and help the healing of wounds. However, the search for absorbable sutures with suitable properties associated with high biocompatibility persists. Chitosan is a polymer of natural origin that has potential for use as an absorbable surgical suture due to its biocompatibility and biodegradability. The main limitation of this polymer is related to low tensile strength, which can be improved by forming composites with ZnO nanoparticles. In addition to tensile strength, this nanomaterial presents high antimicrobial activity resulting in active suture threads. Thus, this study aims to obtain filaments from the wet-spinning method using different concentrations of chitosan (2.0, 2.5 and 3.0 wt %) and nano ZnO (0.1, 0.3, and 0.5 wt %). Filaments were characterized regarding diameter, direct yarn count, absorption capacity and stability in liquid media, mechanical properties, thermal properties (TGA), and morphological properties (SEM). Filaments both with and without nanoparticles were also evaluated in relation to *in vitro* biodegradation and antimicrobial activity. It was verified that wet-spinning using an infusion pump allows for the production of more uniform, longer, and with lower water holding capacity than manually produced filaments. Increasing chitosan concentration from 2.0 wt% to 2.5 wt% and 3.0 wt% increased diameter and direct yarn count of the filaments and decreased swelling degree and mass loss. Tensile strength increased by 63 % and elasticity modulus increased by 25 % with higher chitosan concentration. Microscopic analysis showed uniform coagulation on the filaments bulk, with dense microstructures. The incorporation of ZnO nanoparticles lead to more irregularities in the filament morphology and deformation of the circular section. A higher swelling degree in filaments with nano ZnO was attributed to those irregularities. The formation of the nanocomposite improved the filaments' mechanical properties, with a stronger influence on the filament with a 2.0 wt% chitosan concentration. In that case, tensile strength increased to 75 % and Young Modulus increased to 95 %. The *in vitro* antimicrobial analysis against *E. coli* indicated activity for all filaments, reducing 20-25 % of the bacterial population. The biodegradation test was made for 30 days, demonstrating a reduction of 24-39 % of tensile strength. In general, chitosan filaments with ZnO nanoparticles show potential for biomedical applications. However, spinning parameters and polymer and nanoparticle concentration adjustments are still needed to achieve suitable mechanical properties for sutures.

**Keywords:** Chitosan. Surgical Suture. ZnO nanoparticles. Medtech.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos fios de sutura .....	25
Figura 2 – Micrografia de fios de sutura monofilamento e multifilamento .....	26
Figura 3 - Estrutura química da quitina .....	28
Figura 4 - Processo de obtenção da quitosana .....	29
Figura 5 - Estrutura química da quitosana .....	30
Figura 6 – Esquema simplificado da fiação à úmido .....	34
Figura 7 – MEV da seção transversal de filamentos de quitosana com irregularidades provenientes do banho de coagulação.....	35
Figura 8 – Ação antimicrobiana do ZnO.....	37
Figura 9 – Esquema da produção de filamentos de quitosana via fiação úmida.....	45
Figura 10 – Configuração da fiação de quitosana via fiação úmida .....	45
Figura 11 – Fotografia dos filamentos de quitosana produzidos manualmente com concentrações de quitosana de 2,0 %, 2,5 % e 3,0 % em banhos de coagulação de etanol (EtOH) ou metanol (MtOH). .....	50
Figura 12 - Fotografia dos filamentos de quitosana produzidos automaticamente com concentrações de quitosana de 2,0 % e 2,5 % (m/v) puros ou reforçados por 0,1 %, 0,3 % e 0,5 % (m/v) de nanopartículas de ZnO.....	56
Figura 13 - MEV do comprimento ampliado em 25 x, 200 x e da seção transversal de filamentos com composição: (a) 2,0 % Q (b) 2,0 % Q, 0,1% ZnO (c) 2,0 % Q, 0,3 % ZnO (d) 2,0 % Q, 0,5 % ZnO (e) 2,5% Q (f) 2,5 % Q, 0,1% ZnO (g) 2,5 % Q, 0,3 % ZnO (h) 2,5 % Q, 0,5 % ZnO.....	57
Figura 14 – MEV aproximado 1000 x do filamento de 2,5 % m/v de quitosana e 0,1 % m/v de nano ZnO .....	59
Figura 15 - Curvas TG e DTG para os filamentos de quitosana puro (A) e com nanopartículas de ZnO nas concentrações de 0,1 % (B), 0,3 % (C) e 0,5 % (D). .....	71
Figura 16 – Comportamento térmico de filamento de quitosana puro e filamentos de quitosana nanocompósitos.....	71

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificações de têxteis médicos, adaptado de (WANG, 2016; PAUL, 2019; MORRIS; MURRAY, 2020) .....	22
Quadro 2 – Composição do FCS para 1 L de solução. ....	44
Quadro 3 – Comparação de tensão de ruptura com a literatura .....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resistência mínima à tração sobre nó do fio de sutura catégute segundo a ABNT NBR 13904:2003 .....	27
Tabela 2 – Efeitos do processo de desmineralização .....	42
Tabela 3 – Diâmetro e título direto dos filamentos de quitosana produzidos manualmente.....	51
Tabela 4 – Grau de intumescimento (GI) e perda de massa (PM) em filamentos de quitosana produzidos manualmente.....	53
Tabela 5 – Título e diâmetro dos filamentos de quitosana .....	60
Tabela 6 – Número cirúrgico dos filamentos de quitosana nanocompósitos.....	60
Tabela 7 – Grau de intumescimento (GI) dos filamentos de quitosana puros e nanocompósitos. ....	61
Tabela 8 – Perda de massa de filamentos de quitosana nanocompósitos.....	63
Tabela 9 – Biodegradação de filamentos de quitosana nanocompósitos.....	64
Tabela 10 – Propriedades mecânicas de filamentos nanocompósitos de quitosana	65
Tabela 11 – Propriedades mecânicas de filamentos nanocompósitos de quitosana biodegradados.....	67
Tabela 12 – Percentual de redução das propriedades mecânicas dos filamentos biodegradados.....	68
Tabela 13 - Resultados do efeito antimicrobiano contra a <i>E. coli</i> após 1 h de contato. ....	69
Tabela 14 – Dados termogravimétricos de perda de massa, temperatura de decomposição e resíduos para os filamentos de quitosana .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
FCS	Fluido Corpóreo Simulado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBS	<i>Phospate-Buffered Saline</i> (Tampão fosfato-salino)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (análise termogravimétrica)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS .....	18
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>18</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
2.1	TEXTÊIS TÉCNICOS.....	20
2.2	BIOMATERIAIS.....	23
2.3	FIOS DE SUTURA .....	24
2.4	QUITOSANA.....	27
2.5	FIAÇÃO.....	33
2.6	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	35
2.7	FILAMENTOS DE QUITOSANA PARA SUTURA.....	38
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1	MATERIAIS.....	44
3.2	PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS.....	44
<b>3.2.1</b>	<b>Produção dos filamentos nanocompósitos</b> .....	<b>46</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO .....	46
<b>3.3.1</b>	<b>Diâmetro e título</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Intumescimento e perda de massa</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Propriedades mecânicas</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Morfologia</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Análise termogravimétrica – TGA</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Biodegradação <i>in vitro</i></b> .....	<b>48</b>
<b>3.3.7</b>	<b>Análise antimicrobiana</b> .....	<b>48</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>50</b>
4.1	PRODUÇÃO MANUAL DE FILAMENTOS.....	50
<b>4.1.1</b>	<b>Avaliação do aspecto dos filamentos</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Título direto e diâmetro</b> .....	<b>51</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Intumescimento e perda de massa</b> .....	<b>52</b>
4.2	PRODUÇÃO AUTOMÁTICA DOS FILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS...55	
<b>4.2.1</b>	<b>Aspecto visual e morfologia dos filamentos</b> .....	<b>55</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Título direto e diâmetro</b> .....	<b>59</b>

4.2.3	Intumescimento e perda de massa.....	61
4.2.4	Biodegradação .....	63
4.2.5	Propriedades mecânicas .....	64
4.2.6	Análise antimicrobiana <i>in vitro</i> .....	69
4.2.7	Análise termogravimétrica (TGA) .....	70
5	CONCLUSÃO .....	74
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
	REFERÊNCIAS .....	77

## 1 INTRODUÇÃO

Têxteis técnicos são aqueles que, por meio da manipulação de materiais e processos da fiação, estruturação (malharia/tecelagem/nãotecidos), beneficiamento e confecção, apresentam propriedades diferenciadas visando atender necessidades específicas de diversos setores, como automobilístico, construção civil, agricultura, proteção pessoal, esportes e medicina. Nestes produtos, portanto, a funcionalidade e o desempenho são priorizados em relação à estética (FERREIRA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2014; MATSUO, 2008).

Dentre os diferentes tipos de têxteis técnicos, os têxteis médicos são uma das classes que mais crescem, podendo ser materiais não implantáveis, como curativos, vestimentas, produtos descartáveis para higiene, dispositivos extracorpóreos como órgãos artificiais e até mesmo materiais implantáveis, como fios de sutura. Podem ser produzidos de uma grande variedade de fibras naturais, sintéticas e regeneradas (WANG, 2016; BELINO *et al.*, 2019; MORRIS; MURRAY, 2020).

Os fios de sutura começaram a ser utilizados em 3500 a.C no Egito e foram aprimorados ao longo dos séculos, constituindo atualmente um dos maiores grupos de materiais biomédicos, com um mercado global de 1,3 bilhões de dólares e mais de 12 milhões de procedimentos por ano (DE LA HARPE *et al.*, 2021). Estes materiais são amplamente utilizados na rotina médica para unir e reter tecidos seccionados por ferimentos ou cirurgias, contribuindo com o processo de cicatrização, tanto em procedimentos simples, como a sutura de um corte, como em cirurgias complexas (SRINIVASULU; KUMAR, 2014). Os fios de sutura podem ser classificados de várias maneiras de acordo com as suas características e propriedades, como a configuração física (monofilamentar e multifilamentar), origem (natural, sintética, mista) e degradação (absorvíveis e não-absorvíveis). A classificação quanto à degradação é uma das mais importantes e está relacionada com a perda da força tênsil do fio com o tempo e à incorporação ou absorção pelo organismo. Desta forma, os fios absorvíveis biodegradam e são absorvidos pelo organismo e os fios não-absorvíveis são retirados do tecido antes de degradar (BARROS *et al.*, 2011).

As principais características necessárias para um fio de sutura são uniformidade de diâmetro e comprimento, esterilidade, facilidade de manuseio,

resistência à tração e não irritabilidade tecidual (SRINIVASULU; KUMAR, 2014). Além das características já citadas, o perfil de perda de força e massa são fatores importantes a serem considerados para fios absorvíveis, já que estes precisam se manter firmes até cicatrização (CHU, 2013). O principal fio absorvível natural é o catagute, produzido do intestino de animais como boi e a ovelha. Este tipo de fio apresenta limitações, como a baixa resistência mecânica em relação aos fios não absorvíveis, imprevisibilidade do perfil de perda de força e massa e reação tecidual. Estes efeitos podem ser reduzidos, mas não eliminados, quando este fio recebe tratamento com cromo (MEDEIROS *et al.*, 2016). Dentre os fios absorvíveis sintéticos, destacam-se os constituídos pelo copolímero poliglactina 910 e pelo homopolímero ácido poliglicólico. Estes apresentam resistência maior do que os fios de catagute, porém a reação tecidual é notável (GOEL, 2016).

A quitosana é um polímero de origem natural que vem ganhando crescente destaque para o desenvolvimento de biomateriais e constitui uma alternativa promissora como material para fios de sutura absorvível devido a propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade, capacidade filmogênica, estabilidade e atividade antimicrobiana. (KONG, 2010).

Fios de quitosana podem ser obtidos pela técnica de fiação a úmido, em que a quitosana é solubilizada em meio aquoso ácido, passando por uma fieira diretamente em um banho de coagulação, onde o solvente é removido e o filamento solidificado (OZIPEK; KARAKAS, 2014).

Estudos indicam que fios de sutura de quitosana apresentam melhor desempenho em relação à irritabilidade tecidual do que fios de catagute em testes *in vivo* (HUAIXAN *et al.*, 2015), porém a resistência mecânica tende a ser limitada em comparação ao que determina a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (ALVES *et al.*, 2017; SILVA, 2016; CRUZ, 2016). Isto levou pesquisadores a investigarem as propriedades da quitosana quando combinada com outros materiais como alginato, glicerina e poli(óxido de etileno) (CARRETERO *et al.*, 2009; LEITE *et al.*, 2018; CRUZ, 2016).

Nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos têm sido amplamente investigados para a formação de nanocompósitos com matrizes poliméricas. Além do reforço mecânico obtido a partir de pequenas quantidades, funcionalidades podem ser atribuídas às matrizes a depender das propriedades do nanomaterial. Nanopartículas de ZnO, por exemplo, apresentam excelente atividade

antimicrobiana, a qual é muito relevante em aplicações envolvendo fios de sutura. Estudos com filamentos de poliéster, polipropileno, poliamida e álcool polivinílico (PVA) reforçados com nanopartículas de ZnO indicam aumento da atividade antimicrobiana e aceleração na cicatrização de feridas (FIEDOT-TOBOLA *et al.*, 2018; NOROUZI *et al.*, 2021).

Nanocompósitos de nanopartículas de ZnO com quitosana já foram investigados em forma de filme, resultando em aumento de atividade antimicrobiana e resistência mecânica, além de manter alta biocompatibilidade (QIU *et al.*, 2019). No entanto, a literatura ainda não registra estudos envolvendo o desenvolvimento de filamentos de quitosana com nanopartículas de ZnO.

Neste contexto, o presente estudo buscou obter filamentos de quitosana pela técnica de fiação a úmido, avaliando a influência da concentração de polímero, da composição do banho de coagulação e da incorporação de nanopartículas de ZnO nas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas dos filamentos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo geral a obtenção de filamentos de quitosana com incorporação de nanopartículas de ZnO pela técnica de fiação à úmido visando aplicações como fio de sutura.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a viabilidade de produção de filamentos estáveis e uniformes a partir de diferentes concentrações de quitosana pela técnica de fiação a úmido;
- b) Avaliar a influência da composição do banho de coagulação na formação dos filamentos de quitosana e na capacidade de absorção de fluidos e perda de massa dos filamentos;
- c) Investigar o efeito da adição de nanopartículas de ZnO nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação *in vitro* dos filamentos.

d) Determinar a atividade antimicrobiana *in vitro* dos filamentos, investigando o efeito das nanopartículas de ZnO nesta propriedade.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção será apresentada uma revisão da literatura sobre aspectos fundamentais relacionados ao desenvolvimento de fios de sutura obtidos a partir de polímeros naturais. Será feita uma breve explanação sobre os têxteis técnicos e têxteis médicos – classe à qual se enquadram os fios de sutura. Definições e classificações relacionadas aos fios de sutura serão apresentadas, bem como os principais aspectos relacionados à quitosana, ao processo de fiação a úmido e à nanopartículas de ZnO. Por fim, será apresentado o levantamento dos principais avanços já registrados na literatura sobre filamentos de quitosana.

### 2.1 TEXTÊIS TÉCNICOS

O setor têxtil pode ser dividido em duas partes de acordo com a função do produto: têxteis convencionais e têxteis técnicos. De forma generalizada pode se dizer que os têxteis convencionais são aqueles produzidos por processos tradicionais visando produtos que não necessitem de propriedades específicas ou de alto desempenho para seu uso, priorizando características como estética e conforto no lugar de funcionalidade. São chamados têxteis técnicos aqueles que são produzidos visando primordialmente à obtenção de propriedades e funcionalidades específicas, as quais podem ser adquiridas pela utilização de matéria-prima específica ou processos avançados, escolhidos para atingir a função requisitada (PAUL, 2019).

Algumas das propriedades que podem ser destacadas na formação de têxteis técnicos são: resistência à chama, resistência a microrganismos, isolamento acústico, elétrico ou térmico, superhidrofobicidade ou hidrofiliidade, entre outras (HORROCKS; ANAND, 2016). Estas propriedades são obtidas através da manipulação de materiais e processos como: tipo de fibra, construção do fio, tipo de entrelaçamento, beneficiamento químico, físico ou biológico e método de confecção. Geralmente, são realizadas alterações em mais do que um destes fatores para que as funcionalidades desejadas sejam alcançadas (FERREIRA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2014).

Devido a estas propriedades, os têxteis técnicos podem ser utilizados em diversos setores como automobilismo, construção civil, agricultura, proteção pessoal,

esportes e medicina (MATSUO, 2008). A parcela de mercado dos têxteis técnicos em 2021 em escala mundial foi estimada em 180,9 bilhões de dólares americanos. A previsão de crescimento até 2030 é de 4,7 % anuais, o que representaria uma parcela de mercado de 189,4 bilhões de dólares americanos para 2022, e 273,5 bilhões de dólares americanos para 2030 (GRAND VIEW RESEARCH, 2022).

Foi estimado (antes da pandemia do Covid-19) que os têxteis técnicos médicos movimentariam 18,52 bilhões de dólares americanos em 2020, o que representa pouco mais de 10% do valor total que seria movimentado pelos têxteis técnicos (CISION PR NEWSWIRE, 2016). O valor real do mercado foi de 24,70 bilhões de dólares americanos. Este aumento de cerca de 33 % se deu justamente devido a pandemia, que aumentou a necessidade por têxteis de proteção como máscaras. É esperada uma diminuição na parcela de mercado para o ano atual uma vez que os efeitos da pandemia começam a diminuir, assim como a procura por estes têxteis (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

Os têxteis médicos, definidos pelo *Textile Institute* como têxteis produzidos para uso em uma variedade de aplicações médicas, inclusive aplicações implantáveis, representam uma parcela significativa deste mercado (MORRIS; MURRAY, 2020). Importantes periódicos científicos têxteis, tais como *Journal of the Textile Institute* e *Textile Research Journal*, publicaram 494 artigos relacionados a têxteis médicos entre 2000 e 2020, sendo 267 destes (54%) nos últimos 5 anos. Nas bases de dados médicas Pubmed e Medline, 3264 artigos sobre têxteis médicos foram publicados no mesmo período, sendo 1713 destes (52,5%) publicados nos últimos 5 anos. Dentre estes artigos, o principal assunto abordado foi têxteis antimicrobianos.

O Quadro 1 classifica têxteis médicos em diferentes categorias, relacionando-os com as fibras que os compõem e suas principais propriedades no que diz respeito a aplicações médicas. Deve-se levar em consideração o fato de que nem todas as propriedades se encaixam em todas as aplicações de cada categoria e que algumas aplicações precisam de propriedades ainda mais específicas.



Quadro 1: Classificações de têxteis médicos, adaptado de (WANG, 2016; PAUL, 2019; MORRIS; MURRAY, 2020)

Categorias de têxteis médicos	Fibras	Propriedades gerais
Materiais implantáveis: p. ex. sutura e <i>scaffolds</i>	Fibras naturais (lã, seda, kapok, linho), regeneradas (colágeno), fibras de especialidade (quitosana) e fibras sintéticas (poliamida, poliéster, ác. poliglicólico).	Atoxicidade, antimicrobiano, antialérgico, não-cancerígeno, biodegradável (para suturas absorvíveis), não biodegradável (para suturas não absorvíveis).
Materiais não implantáveis: p. ex. curativos	Fibras naturais (seda, algodão, linho, cânhamo), regeneradas (viscose), fibras de especialidade (alginato de cálcio, quitosana).	Antimicrobiano, antialérgico capacidade de transportar fármacos, controle de umectação e drenagem de fluidos.
Funções médicas ou de higiene: p. ex. vestimentas e produtos descartáveis	Fibras naturais (lã, seda, algodão, sisal, abacá), regeneradas (viscose, Lyocell) e fibras sintéticas (poliamida, poliéster, polipropileno, elastano).	Antimicrobiano, antialérgico, propriedades químicas e físicas não alteradas após esterilização, forma física versátil.
Dispositivos extracorpóreos: p. ex. fígado, rim e pâncreas artificial	Fibras naturais (linho, cânhamo), fibras de especialidade (quitosana, carbono) e fibras sintéticas (poliéster).	Atoxicidade, antialérgico, não-cancerígeno, não biodegradável, controle de umectação e drenagem de fluidos.
Têxteis médicos inteligentes	Fibras de especialidade (carbono, grafeno), fibras condutoras (polianilina, polipirrol, politiofeno), fibras sintéticas (poliéster).	Propriedades químicas e físicas não alteradas após esterilização, forma física versátil, capacidade de transportar e entregar fármacos.

Considerando o objetivo do presente trabalho, uma análise mais minuciosa das características e fibras utilizadas como materiais de sutura será apresentada em uma seção subsequente. Uma vez que os fios de sutura são materiais que possuem contato direto com fluidos biológicos, aspectos gerais sobre os biomateriais serão apresentados na próxima seção.

## 2.2 BIOMATERIAIS

Biomateriais podem ser definidos como materiais que tem contato com sistemas biológicos. Podem ter origem metálica, cerâmica e polimérica e podem ser produzidos de forma sólida, em gel, pasta ou até líquido. Suas principais aplicações, de acordo com Poinern *et al.* (2012), são:

- Dispositivos biomédicos (biossensores, tubos de circulação sanguínea);
- Dispositivos para liberação controlada de fármacos;
- Órgãos artificiais;
- Curativos;
- Dispositivos implantáveis (válvulas cardíacas, suturas);

Biomateriais metálicos se destacam pelo excelente desempenho mecânico. Devido a esta característica, os metais têm sido amplamente utilizados como componentes estruturais visando à substituição, reforço ou estabilização de tecidos rígidos, os quais são constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão. Neste âmbito, as aplicações mais comuns incluem fios, parafusos e placas para fixação de fraturas, implantes dentários e próteses para substituição de articulações (POINERN *et al.*, 2012).

Por terem propriedades cristalográficas e alta compatibilidade química com o meio fisiológico, biomateriais cerâmicos podem ser utilizados na composição de órgãos artificiais, como traqueias artificiais e válvulas cardíacas, preenchimentos ósseos e em instrumentos de diagnóstico como termômetros e fibras para endoscopia (PIRES; BIERHALZ; MORAES. 2015).

Produção fácil e versátil, custo relativo baixo e diversidade de propriedades tornam biomateriais poliméricos os mais utilizados em relação a metálicos ou cerâmicos. Podem ser divididos em biomateriais de polímeros sintéticos ou naturais. Os polímeros sintéticos têm síntese altamente controlada e manipulável, sendo possível produzir materiais com diversas formas e propriedades com alta reprodutibilidade (HOFFMAN, 2013), Os polímeros naturais não têm a mesma reprodutibilidade devido a sua origem, porém ainda assim são muito utilizados por serem biocompatíveis, biodegradáveis e atóxicos, além de terem custo relativo baixo

e serem provenientes de fontes renováveis. Estas características os fazem ser utilizados em aplicações como suturas, lente de contato, tubos de drenagem, cateteres, sacos para armazenamento sanguíneo, dispositivos de liberação controlada e curativos (PIRES; BIERHALZ; MORAES. 2015).

Com o passar dos anos, os biomateriais foram mais exigidos em termos de propriedades. No início de sua utilização (com o uso de suturas em 2000 a.C) até um passado recente, a biocompatibilidade era a única característica desejada por biomateriais. Atualmente, propriedades como bioatividade, biodegradabilidade e biomimética também vem sendo investigadas à medida que as exigências de aplicações de biomateriais se tornam mais complexas (HOLZAPFEL *et al.*, 2013).

O processo de obtenção de um biomaterial geralmente consiste nas seguintes etapas: identificação de uma necessidade, desenvolvimento do dispositivo, síntese e teste do material, fabricação e esterilização, testes do dispositivo, regulamentação, uso clínico e análise do *explant* (sistema biológico que esteve em contato com o biomaterial) (RATNER *et al.*, 2013).

### 2.3 FIOS DE SUTURA

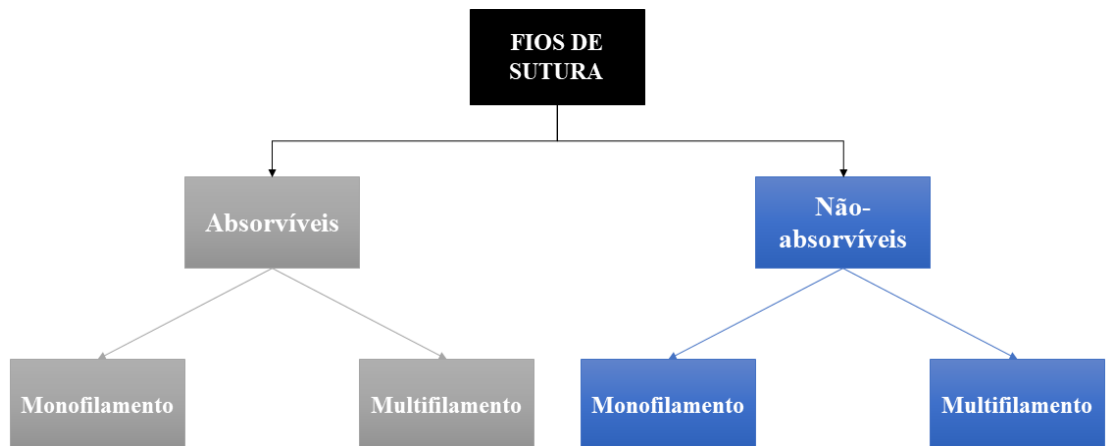
Fios de sutura são utilizados para o fechamento de feridas, unindo e retendo os tecidos em uma determinada posição até que a cicatrização ocorra. Uniformidade de diâmetro e comprimento, esterilidade, facilidade para manuseio, resistência à tração, tamanho de sutura e não irritabilidade do tecido são características essenciais para um fio de sutura (SRINIVASULU; KUMAR, 2014). O diâmetro do fio também tem influência na reação tecidual do mesmo, sendo diretamente proporcional (PETERSON, 2005).

As propriedades de biodegradação dos fios de sutura são examinadas *in vitro* e/ou *in vivo*. São propriedades importantes para suturas absorvíveis, não podendo provocar reações inflamatórias crônicas permanentes. Além de biocompatibilidade, as características do perfil de perda de força e de massa são importantes para fios absorvíveis (CHU, 2013).

A Figura 1 apresenta as classificações de fios de sutura de acordo com Barros *et al.* (2011), onde fios não-absorvíveis são aqueles que não são absorvidos pelo corpo, sendo retirados após a cicatrização. São utilizados para este tipo de fio

materiais como poliamida, linho, algodão, seda e poliéster. Fios absorvíveis são aqueles absorvidos pelo corpo após o tempo de cicatrização enquanto não-absorvíveis tem de ser removidos. Dentre os fios absorvíveis disponíveis comercialmente, destaca-se o catégute, proveniente do intestino de animais como boi ou ovelha. Este fio pode ser simples ou tratado com sais de cromo (cromado), sendo que o fio simples leva de 5 a 7 dias para perder 50% da resistência e 3 a 4 semanas para perder totalmente a resistência. O fio cromado passa pelo mesmo processo em períodos de 17-21 dias e 30 dias respectivamente. As desvantagens do catégute são a imprevisibilidade no tempo de absorção e alta reação tecidual (menor para fio cromado) (MEDEIROS *et al.*, 2016).

Figura 1 – Classificação dos fios de sutura

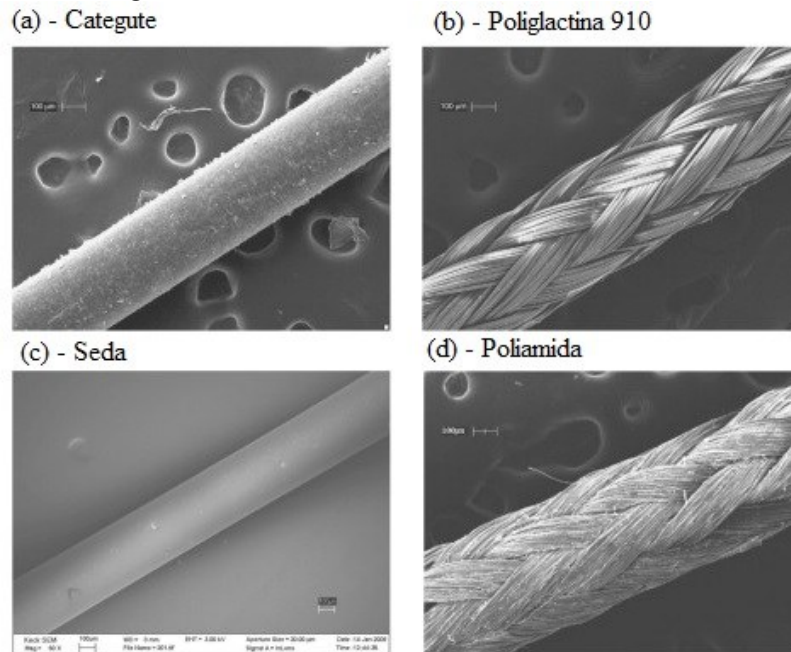


Fonte: elaborado pelo autor (2021)

Exemplos de contrapartidas sintéticas para os fios absorvíveis são os fios de poliglactina 910 e de ácido poliglicólico. O fio de poliglactina 910 tem alta resistência inicial, que segue intacta por 30 dias, sendo absorvido em um período de 60 a 90 dias. Já o fio composto de ácido poliglicólico leva entre 2 a 3 semanas para ser absorvido, tendo resistência alta e consistente durante o período. O fio, entretanto, provoca reação tecidual notável (GOEL, 2016).

Fios monofilamento são compostos por um único filamento enquanto fios multifilamento são compostos por dois ou mais filamentos torcidos com objetivo de aumentar a resistência mecânica. Nas imagens de microscopia da Figura 2 é possível observar as diferenças entre fios monofilamento e multifilamento, exemplificando os fios comerciais mais utilizados em cada caso.

Figura 2 – Micrografia de fios de sutura monofilamento e multifilamento



Fonte: adaptado de Chu (2013)

Os fios de quitosana obtidos por fiação a úmido tendem a ser absorvíveis e podem ser obtidos tanto como monofilamento quanto como multifilamento. Devido ao fato de ser absorvível e natural e de ainda não estar regulamentado comercialmente, as propriedades do fio de quitosana podem ser comparadas às dos fios de categute. Em território nacional, os testes normativos são determinados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A norma, ABNT NBR 13904, determina, por exemplo, que o comprimento do fio absorvível natural não deve ser menor do que 90% do comprimento nominal. A norma também estabelece os requisitos mínimos para a resistência à tração que um fio de categute tem de ter de acordo com seu diâmetro. Estes requisitos, dispostos na Tabela 1, podem ser utilizados para analisar o resultado de pesquisas de fios de sutura de quitosana.

Tabela 1 – Resistência mínima à tração sobre nó do fio de sutura cateegute segundo a ABNT NBR 13904:2003

Número cirúrgico	Número métrico	Diâm. mín. (mm)	Diâm. máx (mm)	Resist. tração média (N)
9-0	0,4	0,040	0,049	-
8-0	0,5	0,050	0,069	0,44
7-0	0,7	0,070	0,099	0,69
6-0	1	0,100	0,149	1,77
5-0	1,5	0,150	0,199	3,73
4-0	2	0,200	0,249	7,55
3-0	3	0,300	0,339	12,26
2-0	3,5	0,350	0,399	19,62
0	4	0,400	0,499	27,17
1	5	0,500	0,599	37,28
2	6	0,600	0,699	44,24
3	7	0,700	0,799	57,88
4	8	0,800	0,899	68,67

Fonte: Adaptado de ABNT (2003)

## 2.4 QUITOSANA

A quitosana é um polímero de origem natural que vem ganhando crescente destaque para aplicação em diversas áreas, como alimentícia, biomédica, farmacêutica, cosmética, agrícola e têxtil. A sua versatilidade pode ser atribuída a características como biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade, capacidade filmogênica, estabilidade, além de atividade antimicrobiana e antioxidante. (KONG, 2010)

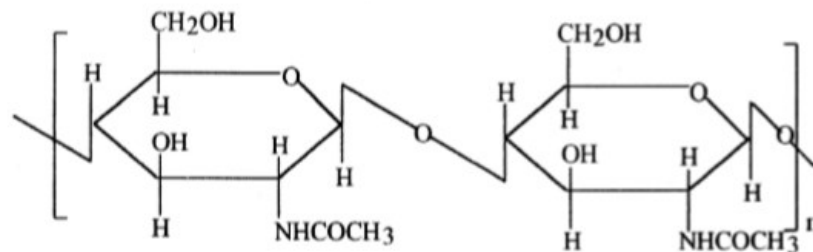
Este polímero é obtido a partir do processo de desacetilação da quitina, um polissacarídeo natural e abundante, presente no exoesqueleto de artrópodes e também em fungos e insetos (KUMAR, 2000). Dentro do grupo dos artrópodes, a casca de crustáceos, como camarão, lagosta e caranguejo, se apresenta como a maior fonte de obtenção da quitina (SPIN NETO *et al.*, 2008). Casca, cabeça e extremidade da cauda destes crustáceos são comumente descartadas como resíduo

da indústria pesqueira e podem constituir de 33 a 85% do peso total do animal, dependendo da espécie (OGAWA *et al.*, 2007). Felipe *et al.* (2017) aponta que esse valor pode ser de cerca de 70% para o camarão.

Considerando a elevada produção mundial de crustáceos, sendo que somente a de camarão cultivado é da ordem de 3,5 milhões de toneladas/ano (GLOBEFISH, 2019); e que de 25 a 35% da composição dos subprodutos sejam constituídos de quitina (ARIAS *et al.*, 2018), há abundância de matéria-prima de baixo custo para a obtenção da quitosana. Estima-se que a produção natural de quitina (vinda do camarão obtido em alto mar) seja de aproximadamente  $10^{11}$  toneladas anualmente (ELIEH-ALI-KOMI; HAMBLIN, 2016).

Quimicamente, a quitina é um polissacarídeo linear cuja estrutura é composta quase que exclusivamente por unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$ . Este polímero é obtido após processos de desproteinização, desmineralização, descoloração e desodorização do resíduo de casca de crustáceos (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007). A Figura 3 apresenta a estrutura molecular da cadeia da quitina.

Figura 3 - Estrutura química da quitina



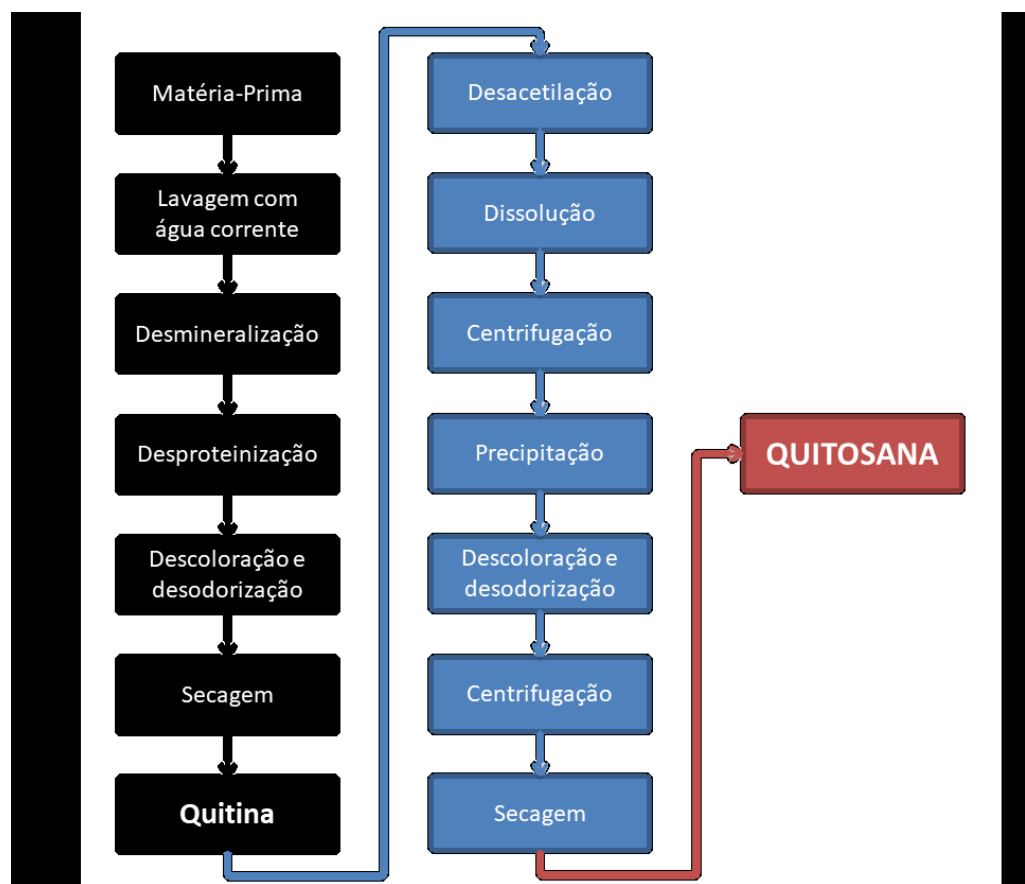
Fonte: Adaptado de Kumar (2000)

Considerando um processo clássico utilizando a casca do camarão como fonte de quitina, inicialmente, o material bruto passa por uma lavagem com água para separar o material grosseiro da matéria prima. O material é submetido a um processo de desmineralização em pH ácido seguido de neutralização. A desproteinização acontece em solução básica, com nova neutralização do pH. Por fim, o material é posto em um tanque de agitação com adição solução de hipoclorito de sódio, para descolorir e desodorizar a quitina. Após a neutralização do pH, a quitina obtida é submetida à secagem (MOURA *et al.*, 2005). As características da

quitina, como pureza e cristalinidade são fortemente influenciadas pelas condições utilizadas nesses tratamentos. Embora seja atóxica, biodegradável e biocompatível, a quitina é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos devido à sua estrutura rígida cristalina, limitando suas aplicações (TAMURA *et al.*, 2011).

A quitosana, portanto, é obtida pela desacetilação parcial da quitina e caracteriza-se por ser solúvel em soluções ácidas diluídas. O processo geral de obtenção da quitina e da quitosana é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Processo de obtenção da quitosana



Fonte: elaborado pelo autor (2021)

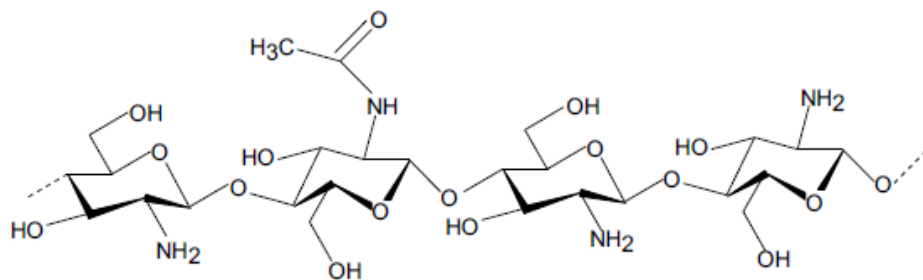
A produção comercial ocorre principalmente por reação alcalina, mas também pode ser obtida por rotas enzimáticas. O processo de desacetilação envolve a remoção dos grupos acetil da cadeia molecular da quitina, resultando em grupamentos amino ( $\text{NH}_2$ ) livres. Esta reação para remoção dos grupos acetil é realizada em meio básico, principalmente com NaOH, e temperaturas em torno de  $130^\circ\text{C}$ . Após o término da reação, o material é dissolvido em solução ácida e centrifugado para precipitação e remoção das impurezas. A solução é levada então



a um pH altamente alcalino para precipitação da quitosana, que é neutralizada e centrifugada para remoção da solução. A quitosana então passa por secagem para terminar o processo de purificação (MOURA *et al.*, 2006; HAMED; ÖZOGUL; REGENSTEIN, 2016)

A quitosana é formada por um copolímero de N-acetil glicosamina ( $\beta$ -(1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose), o qual corresponde à estrutura química da quitina, e D-glicosamina (2-amino-2-desoxi-D-glicose), que corresponde à estrutura química da quitina após a remoção dos grupos acetil. As proporções de quitina regular e desacetilada são representadas no grau de desacetilação da quitosana. A Figura 5 ilustra a estrutura química da quitosana.

Figura 5 - Estrutura química da quitosana



Fonte: Wiegand e Hipler (2010)

As principais características da quitosana são definidas pelo grau de desacetilação e pela massa molecular. O grau de desacetilação representa a proporção de resíduos acetilados ainda presentes na quitosana, após o processo de remoção dos grupos acetil da quitina. A quitosana ideal seria 100% desacetilada, porém, este grau ainda não pode ser obtido (MOHEBBI *et al.*, 2019). A quitosana comercialmente disponível tem grau de desacetilação maior que 85% e massa molecular variando entre 100 a 1000 kDa.; (TAVARIA *et al.*, 2013). O grau de desacetilação depende principalmente do método de purificação e das condições de reação e pode ser aumentado pelo aumento da temperatura e em meios alcalinos mais fortes (HUSSAIN; IMAN; MAJI, 2014).

O grau de desacetilação influencia características físicas, químicas e biológicas, tais como propriedades eletrostáticas, biodegradabilidade, capacidade de sorção e habilidade de quelatar íons metálicos. Em estudos focando no grau de

desacetilação, Hussain, Iman e Maji (2014) avaliaram a sua influência na massa molecular e na taxa de liberação de fármacos presentes em microcápsulas de quitosana. Os autores verificaram que o aumento do grau de desacetilação diminui a massa molecular da quitosana e diminui a taxa de liberação dos fármacos. Lim e Hudson (2003) observaram que a atividade antimicrobiana da quitosana é diretamente proporcional ao grau de desacetilação devido ao aumento de grupos amino. Moura *et al.* (2011) avaliaram biofilmes de quitosana e concluíram que maiores graus de desacetilação resultam em biofilmes com maiores valores de resistência mecânica, alongamento e permeabilidade de vapor de água.

Em relação à massa molecular, é esperado que essa seja inversamente proporcional ao grau de desacetilação, já que a maior perda de grupos acetila resulta na perda de massa da molécula. Consequentemente, a massa molecular é influenciada por condições do processo de desacetilação, como tempo, temperatura e concentração da base. Lim e Hudson (2003) indicam que a massa molecular tem efeito significativo na atividade antimicrobiana da quitosana, sendo que, em geral, a atividade aumenta com a massa molecular até certo nível. Estes autores ressaltam que é difícil determinar a massa molecular ótima para uma máxima atividade antimicrobiana, pois esta depende da aplicação e de outros fatores, como o grau de desacetilação e a distribuição da massa molecular.

A quitosana é prontamente solúvel em ácidos orgânicos diluídos devido à protonação de grupos amino em pH levemente menor que 6,5. Ácidos acético e fórmico são os mais utilizados para pesquisa e aplicações da quitosana, que ainda pode ser solubilizada em ácido láctico, glutâmico e succínico. Outros solventes podem até ser usados, porém acabam por aumentar a citotoxicidade do material, inviabilizando seu uso em materiais biomédicos. A solubilidade da quitosana é dependente de fatores como grau de desacetilação, distribuição de grupos acetil, grau de polimerização e peso molecular (AKPAN *et al.*, 2020; LIM; HUDSON, 2003).

Modificações químicas podem ser realizadas para tornar a quitosana mais solúvel, como a sulfonação, que a torna solúvel em água segundo pesquisa de Engibaryan *et al.* (2005). Outras modificações podem ser realizadas a partir de reações como eterificação, esterificação, reticulação ou copolimerização (AKPAN *et al.*, 2020).

A quitosana vem sendo investigada há várias décadas devido a sua natureza antimicrobiana, atóxica, biodegradável e biocompatível com o corpo

humano (KONG, 2010). Devido a essas propriedades, muitas aplicações da quitosana já foram investigadas na área de alimentos, farmacêutica e biomédica.

O uso de filmes e coberturas para alimentos rapidamente perecíveis vem sendo estudado como forma de prolongar a vida de prateleira bem como possivelmente reduzir o impacto ambiental causado pelo plástico de origem fóssil. A quitosana é um dos materiais mais pesquisados nesta área devido a sua biodegradabilidade, que reduz o impacto ambiental quando descartado, à atoxicidade e biocompatibilidade, que permitem que os filmes possam ser ingeridos junto com o alimento (AIDER, 2010) e, também, à propriedade antimicrobiana, pelo potencial conservante (MUZZARELLI *et al.*, 2012).

Na área farmacêutica, a quitosana pode ser usada de diversas formas, como por exemplo, cápsulas, microesferas, nanopartículas, nanofibras e filmes para a liberação controlada de substâncias. Estes dispositivos podem tanto encapsular como estarem mesclados com os agentes ativos, liberando-as gradativamente de forma mais localizada (ALI; AHMED, 2018).

A quitosana tem como principais aplicações na área biomédica o uso em curativos para feridas, úlceras e queimaduras e o uso para regeneração tecidual. Também se investiga seu uso lente de contatos, terapia dental e como fio de sutura (ZARGAR; ASGHARI; DASHTI, 2015).

Produtos com adição de quitosana são usados também na área cosmética. Para tratamento da pele, é usada em cremes, loções e maquiagem. Para tratamento do cabelo, a quitosana é usada em xampu, tinta e spray de cabelo; e para tratamento oral, tem aplicação em pasta de dente e enxaguantes bucais (HAMED *et al.*, 2016).

A cobertura de sementes na área da agricultura também tem sido investigada. Nesta aplicação, a quitosana atua protegendo as sementes das ações de microorganismos, visando substituir o uso de produtos tóxicos (ZENG *et al.*, 2012).

No setor têxtil, a quitosana vem sendo investigada como material adsorvente de corantes para tratamento de efluentes e como acabamento antimicrobiano em tecidos (SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017; ISLAM; BUTOLA, 2019).

Além disso, a quitosana pode ser fiada através do método de fiação a úmido ou pelo método de eletrofiação. Devido a propriedades mecânicas baixas, a obtenção de blendas com outros materiais tem sido explorada, geralmente buscando

maior resistência (NECHYPORCHUK *et al.*, 2020). A fiação a úmido será discutida mais detalhadamente no próximo item.

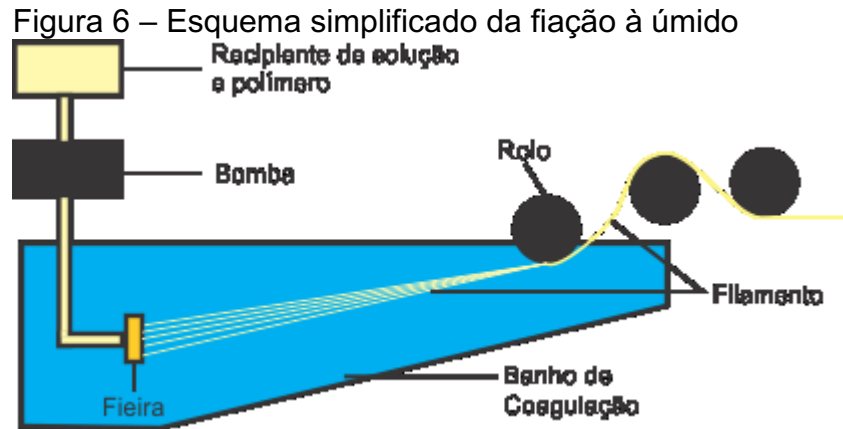
## 2.5 FIAÇÃO

Fiação é o processo têxtil que tem como produto final o fio. Esta fiação pode ser de fibras naturais ou sintéticas. A fiação de fibras curtas é a mais convencional, passando por processos de abertura de fardos, abertura individual das fibras, limpeza, estiragem e torção (LORD, 2003).

Já para obtenção de fios sintéticos, a fiação se baseia na extrusão do material polimérico. Em processos tradicionais de extrusão, o polímero é levado a uma forma fluida através de fusão ou solubilização para que seja feita sua extrusão através de uma fieira (ZHANG, 2014).

A quitosana não pode ser fiada através da fiação por fusão (*melt spinning*), pois sua temperatura de fusão é maior que sua temperatura de degradação. Portanto, ao seguir um processo convencional, a quitosana tem que ser fiada por solubilização. Existem dois métodos de fiação por solubilização: a seco (*dry spinning*) e a úmido (*wet spinning*). Na fiação a seco, o polímero sai da fieira e entra em contato com uma câmara de ar quente. Neste processo, o solvente tem de ser volátil o suficiente para ser retirado durante a extrusão ou evaporado na câmara de ar quente. Como a quitosana é solubilizada em solventes com temperatura de ebulição geralmente maiores que 100 °C, o processo de fiação a seco é considerado inadequado. O processo mais indicado para a fiação da quitosana é o processo de fiação a úmido, que utiliza de um banho de coagulação para ajudar na remoção do solvente, tornando o material sólido (GOPI; THOMAS; PIUS, 2020).

A fiação a úmido, ou *wet spinning*, consiste em solubilizar um polímero em um solvente adequado e fazê-lo passar por pequenos orifícios em uma fieira, sendo constantemente empurrados por uma bomba e puxados através de rolos, de forma a dar diâmetro constante para o filamento sendo formado. A fieira está posicionada em um banho de coagulação, logo, assim que a solução sai dos orifícios, já acontece a remoção do solubilizante e a solidificação do filamento. Um esquema representativo do processo de fiação a úmido é apresentado na Figura 6 (OZIPEK; KARAKAS, 2014).



Fonte: adaptado de Ozipek e Karakas (2014)

O método é muito utilizado para produção de fibras regeneradas. Raiom de viscose, raiom de cupramônio e Lyocell<sup>®</sup> são as principais fibras produzidas (OZIPEK; KARAKAS, 2014).

A fiação a úmido também é usada para o desenvolvimento de fibras técnicas, com funcionalidades como alta condutividade e alta resistência mecânica (OKUZAKI; HARASHINA; YAN, 2009; HE *et al.*, 2012) e, também, para obter fibras com polímeros biodegradáveis, que não podem ser fundidos.

A quitosana (com algum aditivo que pode ou não ser adicionado para alteração de propriedades) é solubilizada em solução ácida e expelida da fieira com uso de pressão (para caráter experimental, pode ser usada uma seringa). A solução passa por um banho de coagulação que geralmente contém uma proporção 70/30 de NaOH com algum álcool, como etanol ou metanol (CRUZ, 2016; SILVA, 2016).

A fibra então passa por um banho de lavagem, o qual pode ser constituído de 100% água destilada ou 50-50 entre água e álcool e um banho de secagem 100% álcool antes de ser deixada para secar, com ou sem o auxílio de uma estufa (CRUZ, 2016; SILVA, 2016).

As propriedades e outros aspectos de fios de quitosana de estudos disponíveis na literatura serão apresentados no item 2.7. Como será visto, muitas limitações ainda são presentes, sobretudo em termos de propriedades mecânicas. Neste sentido, pretende-se avaliar a formação de compósitos com nanopartículas de ZnO, cujos principais aspectos são descritos no próximo item.

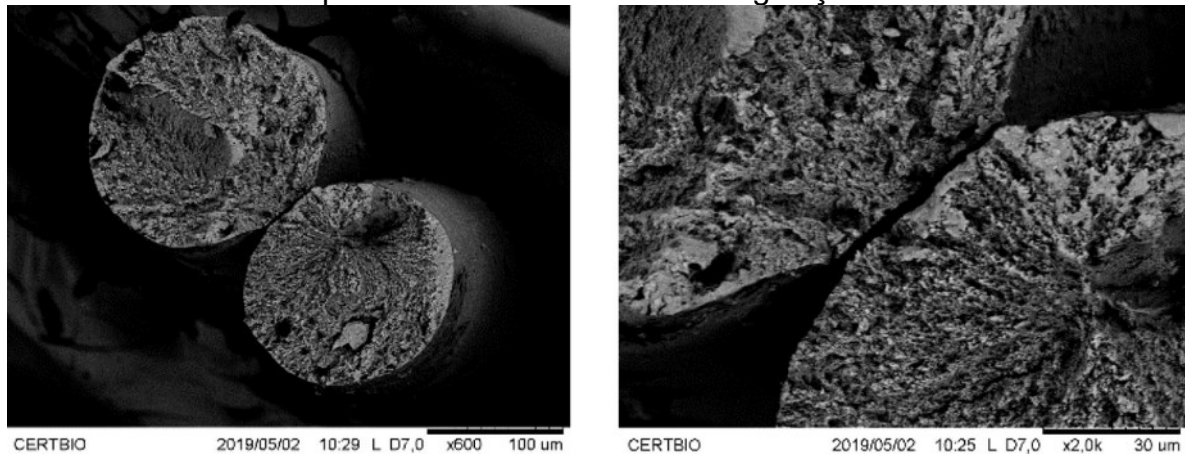
### 2.5.1 Banho de coagulação

Conforme mencionado, em fiação à úmido o banho de coagulação promove a remoção do solvente e conseqüente solidificação do filamento (OZIPEK; KARAKAS, 2014).

O processo de coagulação ocorre em três estados: estado flexível (solução), estado semi-flexível (solução parcialmente coagulada) e estado rígido (solução totalmente coagulada) (UM *et al.*, 2004).

Filamentos que não passam por um tempo de coagulação adequado acabam não coagulando totalmente e permanecem no estado semi-flexível, gerando maior número de falhas no filamento uma vez que este foi seco enquanto ainda não estava rígido. Silva et al. (2020) produziram filamento de quitosana em que a seção transversal apresenta diversos poros/irregularidades que podem ser provenientes da retirada do filamento em estado semi-flexível. A micrografia do filamento está apresentada na Figura 7.

Figura 7 – MEV da seção transversal de filamentos de quitosana com irregularidades provenientes do banho de coagulação.



Fonte: Silva et al. (2020)

## 2.6 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

A nanotecnologia é a ciência e tecnologia de materiais em escala nanométrica. Nanomateriais são aqueles em que ao menos uma dimensão está entre 1-100 nm ( $10^{-9}$  m) (LOOS, 2014). Devido a estas dimensões, os nanomateriais tem grande área superficial, o que eleva suas propriedades físico-químicas e biológicas bem como resulta em fenômenos ou funcionalidades totalmente distintos.

A utilização da nanotecnologia é investigada em diversas áreas, como na agricultura, no setor alimentício, na medicina e na indústria têxtil, onde pode ser utilizada em uma grande variedade de formas (SIRELKHATIM *et al.*, 2015).

As nanopartículas são uma classe de nanomaterial que se destacam por ter todas as suas dimensões em escala nanométrica, sendo dividida em duas categorias principais: nanopartículas orgânicas (poliméricas) ou nanopartículas inorgânicas (metais e óxidos metálicos) (MOHANRAJ; CHEN, 2006). Dentre as nanopartículas inorgânicas, pode-se citar: prata, dióxido de titânio, óxido de alumínio, óxido de zinco, óxido de cobre, sílica e nanoargila. Apesar da similaridade em escala, nanopartículas de diferentes composições possuem diferentes propriedades, sendo que a sua utilização depende dos requisitos de cada aplicação (QIAN; HINESTROZA, 2004).

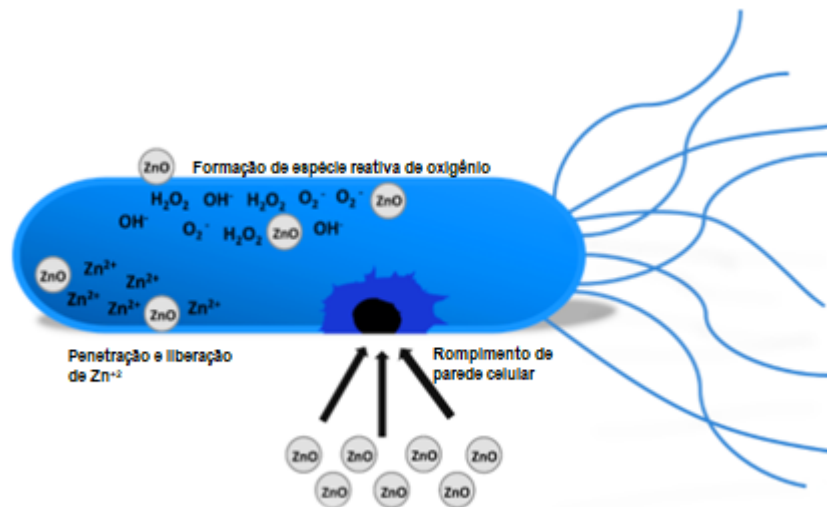
As nanopartículas de ZnO destacam-se principalmente por sua atividade antimicrobiana, propriedade de proteção ultravioleta (UV) e atividade fotocatalítica (VERBIČ; GORJANC; SIMONČIČ, 2019). Outras propriedades observadas são isolamento térmico (WANG *et al.*, 2019), retardação de chama (EL-HADY *et al.*, 2013) e condutividade elétrica (ZHANG; CHEN; GUO, 2019). Vale notar que para as últimas três propriedades citadas, o ZnO apenas contribui, não tendo efeito pronunciado o suficiente para ser usado como aplicação. É importante conhecer estes efeitos, pois quando combinados com outros materiais, o nano ZnO pode contribuir ou ao menos não degradar estas propriedades. Além das propriedades citadas, uso do nano ZnO também é atrativo devido ao seu custo acessível e baixo impacto ambiental,

Como mencionado anteriormente, uma das principais propriedades das nanopartículas de ZnO e de grande interesse na área têxtil é a ação anti UV, proporcionada pela ótima estabilidade química do nano ZnO sob radiação UV. A ação acontece, pois nanopartículas aplicadas em um material absorvem e refletem radiação UV. O aumento de concentração e diminuição do tamanho de partícula aumentam a intensidade do efeito anti UV (VERBIČ; GORJANC; SIMONČIČ, 2019).

A atividade fotocatalítica provida pelo nano ZnO pode promover efeitos autolimpantes em têxteis, isto porque o efeito fotocatalítico quebra compostos orgânicos através de oxidação. Este efeito é mais pronunciado quando o nano ZnO é combinado com outros semicondutores, com aumento de concentração ou diminuição do tamanho de partícula (VERBIČ; GORJANC; SIMONČIČ, 2019).

Ação antimicrobiana é outra ação de destaque do nano ZnO. O mecanismo mais aceito para a ação antimicrobiana envolve a adsorção da nanopartícula na parede celular, rompendo-a em seguida. Dentro do organismo, a nanopartícula de óxido de zinco passa por reação fotocatalítica que provoca ataque ao DNA/RNA, lipídios e inibição da respiração celular, esta ação é representada na Figura 8 (VERBIČ; GORJANC; SIMONČIČ, 2019).

Figura 8 – Ação antimicrobiana do ZnO



Fonte: adaptado de Verbič; Gorjanc; Simončič (2019)

Em têxteis, a ação antimicrobiana das nanopartículas de ZnO foi comprovada em tratamentos de tecidos de algodão (KAR *et al.*, 2018), linho (COSTA *et al.*, 2018), poliéster, poliamida, polipropileno (FIEDOT-TOBOLA *et al.*, 2018) e em tecido feito com nanofibras de álcool polivinílico (NOROUZI *et al.*, 2021). A ação antimicrobiana de nanopartículas de ZnO em têxteis é diretamente influenciada por fatores como a concentração de ZnO, tamanho de partícula, pH da solução, morfologia das partículas e por propriedades químicas e morfológicas da estrutura têxtil. A concentração de nano ZnO é diretamente proporcional ao efeito antimicrobiano enquanto o tamanho de partícula é inversamente proporcional (devido ao aumento de área superficial com a diminuição de tamanho) (VERBIČ; GORJANC; SIMONČIČ, 2019).

Outras informações relevantes encontradas em Norouzi *et al.* (2021) foram os efeitos das nanopartículas de ZnO nas propriedades de citotoxicidade e no tempo de cicatrização de testes *in vivo* em ratos. Apesar do aumento da citotoxicidade com



uso deste nanomaterial, o estudo indica que, em concentrações controladas, o aumento não foi significativo. No que diz respeito a tempo de cicatrização, as nanopartículas apresentaram efeito positivo, diminuindo o tempo requerido para diminuir a área da ferida, possivelmente devido a seu efeito antimicrobiano. O estudo de Qiu *et al.* (2019) levantou que nanopartículas de ZnO não impactam na citotoxicidade, além de comprovar o efeito positivo que o material tem na resistência mecânica quando aplicado em um compósito com quitosana.

## 2.7 FILAMENTOS DE QUITOSANA PARA SUTURA

O uso da quitosana como matéria-prima principal para a confecção de fios de sutura é relativamente recente. A revisão de La Harpe *et al.* (2021) sobre materiais de sutura a base de polissacarídeos aborda a mudança na tendência sobre a aplicação da quitosana em suturas, passando de um material de recobrimento de outros fios para o material do fio em si. No estudo, são mencionadas formas de elevar as propriedades do fio através da otimização do método de produção da quitosana bem como pela combinação do polissacarídeo com outros compostos.

Notario-Pérez *et al.* (2022) notaram que, além das propriedades esperadas de um material a base de quitosana (p. ex. propriedade antimicrobiana, biodegradabilidade e biocompatibilidade), fios de sutura de quitosana também apresentam o potencial para redução do tempo de cicatrização de feridas.

Como já mencionado, de acordo com norma ABNT, os fios de sutura tem sua resistência à tração mínima definida a partir do material do fio e o diâmetro. A Tabela 1 indica a relação entre diâmetro e resistência para fios absorvíveis de catagute, que podem ser utilizados como referência para fios de sutura de quitosana.

O trabalho de Alves *et al.* (2017) investigou a resistência mecânica de um fio de sutura de quitosana. Os pesquisadores não descrevem detalhadamente sobre o procedimento para obtenção do fio, mas os parâmetros estudados foram diâmetro e resistência à tração. O diâmetro médio obtido em 20 fios produzidos foi de 0,343 mm. A resistência máxima obtida foi de 9,84 N. Comparado com um fio 3-0, o valor obtido não foi suficiente para a carga mínima que deveria ter sido suportada, 12,26

N. De acordo com os autores, a baixa resistência à tração pode estar relacionada à variabilidade do diâmetro do fio, uma vez que locais com menor área de seção concentram o estresse, facilitando a ruptura. A elasticidade obtida (deformação de 1,4 mm) também foi considerada baixa, o que exigiria uma maior quantidade de nós para sustentar a sutura podendo provocar uma resposta tecidual acentuada.

Silva (2016) estudou o efeito de diferentes variáveis na resistência à tração do fio de sutura. O pesquisador usou quitosana com 91-97% de grau de desacetilação, dissolvendo-a em ácido láctico 2%. O banho de coagulação teve proporção 70-30 de uma mistura de hidróxido de sódio e álcool metílico. As variáveis investigadas foram a concentração de quitosana utilizada (3 e 4%) e a diferença entre mono e multifilamento (duplo torcido). Os multifilamentos, tanto de 3% quanto de 4%, tiveram diâmetro médio de 0,239 mm, se adequando ao fio de sutura 4-0. Os monofilamentos de 3% e 4% tiveram diâmetros médios de 0,149 mm e 0,136 mm, respectivamente, se adequando ao fio de sutura 6-0. A resistência do multifilamento e monofilamento foi, respectivamente, de 1,989 N e 0,812 N para quitosana 3%; e 3,294 N e 1,867 N para quitosana 4%. Apesar do aumento da resistência dos fios de sutura multifilamento, o diâmetro os classifica como fios 4-0, que precisam resistir cargas de pelo menos 7,55 N, enquanto fios 6-0 precisam resistir cargas de 1,77 N. Foi possível concluir que os monofilamentos tiveram resultados mais próximos do requerido considerando a norma, com o fio monofilamento de quitosana 4% atingindo resistência acima do mínimo estabelecido.

O estudo de Cruz (2016) buscou investigar as propriedades da quitosana em diferentes concentrações (2%, 2,5%, 3%) quando solubilizada por diferentes ácidos (acético, málico e láctico). Foi observada a incapacidade de fiar a quitosana 3% devido à viscosidade muito alta e quantidade de bolhas na solução. A concentração de 2,5% se mostrou a mais indicada no processo de fiação. Além de fios constituídos apenas de quitosana, foram produzidos fios de quitosana com adição de poli(óxido de etileno) em quantidades entre 0,2 e 0,25%, com o objetivo de investigar o efeito do material nas propriedades mecânicas do fio de quitosana. O diâmetro de todas as amostras de quitosana pura se enquadraram no número cirúrgico 6-0, enquanto fios com mistura de quitosana com PEO tiveram resultados variando entre 6-0, 5-0 e 4-0.

O fio com maior resistência absoluta foi a mistura quitosana 2,5% PEO 0,25% quando solubilizados por ácido láctico, com carga de 2,98 N. Entretanto,

justamente este fio se enquadrava no número cirúrgico 4-0, portanto, mesmo sendo o mais resistente, acabou tendo o menor percentual adquirido (relação entre carga atingida e carga desejada segundo a norma). No geral, todos os fios com 2,5% de concentração de quitosana tiveram maior resistência. A conclusão também é verdadeira para a maioria dos fios com adição de PEO, porém só apresentaram percentual adquirido maior aqueles que conseguiram se manter na categoria 6-0. O fio que mais se aproximou do desejado foi de quitosana pura 2,5% dissolvido em ácido acético, com percentual adquirido de 80%.

Leite *et al.* (2018) estudaram as propriedades de resistência e citotoxicidade *in vitro* (toxicidade de uma substância em relação às células do corpo) da quitosana com grau de desacetilação entre 75-85% e concentração de 4,5% pura e misturada com glicerina, em concentrações de 0,45% e 0,90%. O diâmetro médio de todas as amostras se enquadrava no número cirúrgico 5-0, e todas as amostras registraram resistência significativamente maior que a carga desejada, com o pior resultado para a formulação sem glicerina, com percentual adquirido de 157,53%. A adição de glicerina se mostrou positiva no que diz respeito a carga mecânica suportada. O fio com adição de glicerina com concentração de 0,90% teve o melhor resultado, com percentual adquirido de 166,89%. Os ensaios de citotoxicidade foram realizados com células L929 e foi verificado que a presença de glicerina aumentou a viabilidade celular, sendo que somente a formulação com maior concentração de glicerina apresentou viabilidade aceitável, acima de 70%.

Carretero *et al.* (2009) investigaram a resistência mecânica de fibras compostas de alginato com concentração de 1% e a quitosana com concentrações de 0,1% e 0,2%, comparando-as com uma fibra de quitosana de concentração 5%. O trabalho não informa o diâmetro das fibras, tendo em vista que o objetivo do trabalho não era o desenvolvimento de um fio de sutura, porém há de se notar que a fibra híbrida entre alginato e quitosana 0,2% teve carga de ruptura maior ( $1,34 \text{ N} \pm 0,21 \text{ N}$ ) que a fibra de quitosana 5% ( $0,74 \text{ N} \pm 0,08 \text{ N}$ ). Este resultado demonstra que o desenvolvimento de fios a partir da associação do alginato com a quitosana possui elevado potencial.

Silva *et al.* (2019) estudaram a combinação de quitosana com concentração de 4% com N-acetil-D-glucosamina (GlcNAc) 0,2% para a obtenção de fios com propriedades farmacológicas. A solução foi fiada em banho de coagulação com proporção 70-30 de hidróxido de sódio e álcool metílico. Um fio de quitosana puro foi

produzido para comparação. O diâmetro da mistura foi 0,148 mm enquanto o diâmetro do fio com quitosana pura teve 0,145 mm. Em geral, a presença do segundo componente reduziu as propriedades mecânicas do fio, mas as manteve acima dos valores mínimos requeridos para fio 6-0. O trabalho também analisou a biodegradação dos fios, onde foi verificado que o fio de quitosana pura apresentou degradação de aproximadamente 85% após 49 dias, enquanto a blenda se degradou completamente após 35 dias. O ponto positivo da mistura é a liberação de GlcNAc como fármaco, pois a análise dessa liberação mostrou que a mesma ocorreu de forma quase linear durante os primeiros 30 dias da análise, demonstrando o potencial da quitosana para liberação controlada de fármacos. O estudo ainda indica que tanto o fio puro quanto a mistura não apresentaram nenhum vestígio de citotoxicidade *in vitro* às células L929.

Zhu *et al.* (2019) estudaram os efeitos da adição de taninos de galha, um composto natural com atividades terapêuticas, nas propriedades do fio de quitosana. Foram realizadas análises de quitosana pura, e com concentração de tanino de 5%, 7,5%, 10%, 12,5% e 15% m/m. A solução foi fiada, passando por um banho de coagulação contendo proporção 2:1 de hidróxido de sódio e álcool etílico. A adição de tanino de galha em 10% aumentou o valor da tensão de ruptura em 40%, o que os autores atribuíram à reticulação iônica entre a quitosana e o tanino. Também foram investigadas propriedades antibacterianas dos materiais, com destaque para a atividade contra a bactéria *Staphylococcus aureus*, cuja redução microbiana foi de 49,0% para a quitosana pura para 99,7% na blenda com tanino 10%. O estudo não avaliou a citotoxicidade dos fios contendo tanino de galha.

Judawisastra *et al.* (2012) investigaram o impacto causado no fio de quitosana pelo processo de desmineralização, cujos principais resultados observados estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Efeitos do processo de desmineralização

Propriedade	Quitosana 1DD	Quitosana 3DD
Diâmetro (mm)	0,365	0,461
Densidade (g/mL)	1,29	1,23
% de cristalinidade	12,0	9,5
Tensão de ruptura (MPa)	80,4	38,4
Força de ruptura (N)	8,31	5,97
Perda de massa aproximado após 7 dias (%)	21%	35%

Fonte: adaptado de Judawisastra *et al.* (2012)

A desmineralização, uma das etapas da transformação da quitina em quitosana, foi realizada submergindo o exoesqueleto de camarão em ácido clorídrico com concentração de 5% à 50°C. Metade das amostras do material ficou submerso uma vez por duas horas (1DD), a outra metade foi submersa três vezes por duas horas (3DD). A Tabela 2 mostra alguns dos principais resultados obtidos na pesquisa, a partir dos quais é possível concluir que a desmineralização excessiva tem efeitos negativos nas propriedades da quitosana, devido à degradação excessiva do material, indicado também pela redução do percentual de cristalinidade. Não só a resistência à tração é afetada por isso, como também a velocidade superior de degradação, pois com maior concentração de cadeias amorfas, o material permite maior absorção de líquidos, adiantando o processo de perda de massa.

Os estudos envolvendo a aplicação dos fios de quitosana *in vivo* são muito escassos na literatura. Huaixan *et al.* (2015) aplicaram fio de sutura de quitosana e categute em ovelhas Santa Inês para comparar o efeito de cada material no processo de cura. A conclusão dos investigadores foi de que o fio de quitosana apresentou resultados significativamente melhores no processo de cura da ovelha, com menor resposta inflamatória e maior auxílio da taxa de reparação do tecido devido a maior deposição de colágeno tipo 3.

Trabalhos envolvendo nanopartículas de ZnO e quitosana também são escassos na literatura. Qiu *et al.* (2019) investigaram o efeito da incorporação de nanopartículas de ZnO em filmes de quitosana. As propriedades mecânicas e a atividade antimicrobiana aumentaram significativamente na presença do

nanomaterial (tensão de ruptura duas vezes maior e eliminação total de bactérias em menos de duas horas). Os autores também verificaram que as nanopartículas não afetaram significativamente a citotoxicidade do nanocompósito.

Outros trabalhos realizados com nano ZnO e outros materiais têxteis indicam o aumento da propriedade antimicrobiana e até mesmo a diminuição do tempo de cicatrização em testes *in vivo* (COSTA *et al.*, 2019; KAR *et al.*, 2018; FIEDOT-TOBOLA *et al.*, 2018; NOROUZI *et al.*, 2021; QIU *et al.*, 2019).

Conforme visto nesta análise, a quitosana é um material que ainda tem sua aplicação como fio de sutura limitada devido às propriedades mecânicas. Considerando a escassez de trabalhos que produzam nanocompósitos de quitosana com nano ZnO bem como os efeitos positivos encontrados na literatura com a utilização dessa nanopartícula, o presente trabalho procura investigar como esta pode influenciar as propriedades de um fio de sutura de quitosana.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Quitosana da casca de camarão (grau de desacetilação  $\geq 75\%$ , peso molecular 190-375 kDa) da Sigma-Aldrich (EUA) foi usado como biopolímero. Suspensão de nanopartículas de ZnO (20 % m/v em água, distribuição de tamanho médio  $< 40$  nm) foram obtidas da Sigma-Aldrich (EUA). Ácido acético, utilizado para a dissolução da quitosana, e metanol, etanol e hidróxido de sódio utilizados nos banhos de coagulação foram de grau analítico. Os sais descritos no Quadro 2 foram utilizados para produção do fluido corpóreo simulado (FCS).

Quadro 2 – Composição do FCS para 1 L de solução.

Reagente	Quantidade
NaCl	8,036 g
NaHCO <sub>3</sub>	0,352 g
KCl	0,225 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,230 g
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,311 g
HCl (1,0 M)	40,0 mL
CaCl <sub>2</sub>	0,293 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072 g
TRIS	6,063 g

Fonte: Oyane *et al.* (2003)

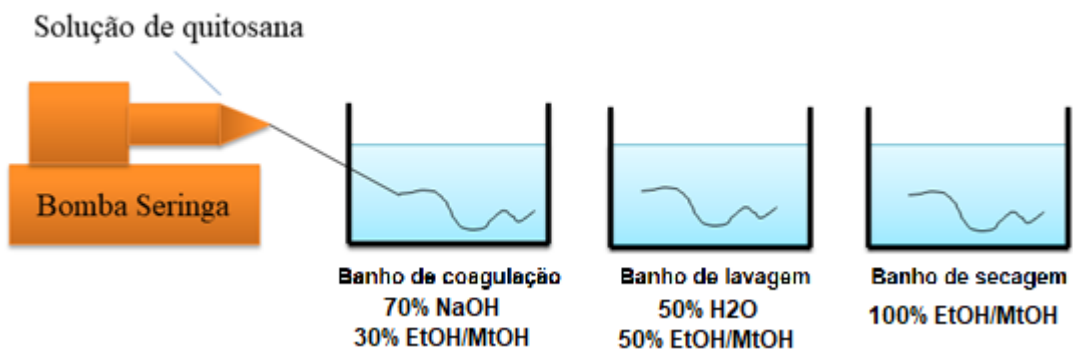
#### 3.2 PRODUÇÃO DOS FILAMENTOS

Para a obtenção dos filamentos, quitosana (2 %, 2,5 % e 3 % m/v) foi solubilizada em solução aquosa de ácido acético (2% v/v) sob agitação magnética a temperatura ambiente (25°C). A extrusão das suspensões de quitosana foi realizada de forma manual, com o auxílio de uma seringa farmacêutica de 20 mL, e de forma automática, com uma bomba infusora Fresenius Kabi (modelo Injectomat Agilia, Alemanha) dotada de seringa farmacêutica de 20 mL acoplada a um capilar flexível (Figura 10). A solidificação dos filamentos foi conduzida em banhos de coagulação

contendo uma mistura de etanol e solução de NaOH 1M (30:70), determinado com base no trabalho de Cruz (2016), e metanol e NaOH 1M (30:70). Este banho de coagulação era renovado ao iniciar um novo ciclo de fiação.

Após 1 h de coagulação, os filamentos foram imersos por 3 h em um banho de lavagem de etanol e água (50:50) seguido por imersão em 100% etanol durante 24 h (banho de secagem). Após este período, o filamento de quitosana foi seco em temperatura ambiente com aplicação de tensão, enrolando o filamento em uma superfície cilíndrica. A Figura 9 ilustra de forma simplificada o processo de produção dos filamentos de quitosana, enquanto a Figura 10 apresenta uma fotografia da configuração de fiação do projeto.

Figura 9 – Esquema da produção de filamentos de quitosana via fiação úmida



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Figura 10 – Configuração da fiação de quitosana via fiação úmida



Fonte: capturado pelo autor (2022)



### 3.2.1 Produção dos filamentos nanocompósitos

Após a etapa de dissolução da quitosana, nanopartículas de ZnO foram inseridas na solução de quitosana ainda sob agitação em três concentrações diferentes (0,1 %, 0,3 % e 0,5 % m/v) para formação de filamentos nanocompósitos.

Antes da extrusão, a suspensão foi mantida por 10 minutos em banho de ultrassom com a finalidade de melhorar a dispersão para obtenção de filamentos com distribuição uniforme de nanopartículas.

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO

### 3.3.1 Diâmetro e título

Os filamentos foram cortados em comprimentos de 5 cm e pesados em balança analítica. O diâmetro dos filamentos foi medido com um micrômetro digital (Digimess, Brasil) em 5 locais diferentes ao longo do comprimento. O título, expresso em Tex, foi determinado seguindo a Equação (1), onde  $K$  é a constante de titulação,  $M$  é a massa em g,  $C$  o comprimento em m e  $T$  o título.

$$K.M = C.T \quad (1)$$

O mesmo procedimento foi realizado para as fibras contendo nanopartículas de ZnO.

### 3.3.2 Intumescimento e perda de massa

As fibras com e sem nanopartículas de ZnO foram submetidas a testes de intumescimento e perda de massa em FCS e água deionizada, seguindo protocolo estabelecido em Bueno e Moraes (2011) com algumas adaptações. O experimento foi realizado em triplicata. Inicialmente, as amostras foram pesadas e inseridas em tubos Falcon contendo 10 mL de FCS ou água deionizada. Após 24 h em temperatura ambiente, as fibras foram retiradas dos tubos e receberam leve pressão entre duas camadas de papel filtro para remover o excesso de líquido e novamente pesados. A Equação (2) foi utilizada para determinar intumescimento onde  $GI$  é o

grau de intumescimento,  $m_m$  é massa da fibra molhada e  $m_s$  é a massa da fibra seca.

$$GI = \frac{(m_m - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

Para determinar a perda de massa (PM), as fibras foram reinsertadas nos seus respectivos tubos, onde ficaram por 7 dias. Após este período, as amostras foram secas até massa constante e pesadas. A Equação (3) foi utilizada para determinar perda de massa onde  $m_i$  é a massa do filamento ao início do experimento e  $m_f$  é a massa do filamento ao final do experimento.

$$PM = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

### 3.3.3 Propriedades mecânicas

Ensaio mecânicos de tração foram realizados utilizando um texturômetro TA.HD Plus (Stable Micro Systems, Reino Unido) com célula de carga de 500 N, velocidade de 120 mm/min seguindo uma adaptação da Norma NBR13904:2003 realizada por Silva (2016). Foram determinados tensão de ruptura, alongamento e módulo de elasticidade de 10 filamentos de cada tipo.

### 3.3.4 Morfologia

A morfologia da superfície longitudinal e da seção transversal dos filamentos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cuja análise foi realizada no Laboratório Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas utilizando o MEV Termofisher Scientific (Quattro S, República Tcheca). O recobrimento com ouro foi realizado com o equipamento Sputter Coater Emitech (Modelo K450, Reino Unido) com uma espessura estimada em 200 Å.

### 3.3.5 Análise termogravimétrica – TGA

O comportamento de perda de massa dos filamentos de quitosana em função da temperatura foi avaliado em um analisador termogravimétrico STA 449 F3

Jupiter (Netzsch, Alemanha). A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio com vazão de 60 mL/min, rampa de aquecimento de 30 a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### **3.3.6 Biodegradação *in vitro***

O ensaio de biodegradação *in vitro* foi realizado de acordo com procedimento descrito por Zulkifli *et al.* (2014). Os filamentos previamente cortados e pesados foram imersos em tampão fosfato salino (PBS) a pH 7,4 por um período de 30 dias em temperatura ambiente. A biodegradação será avaliada pela massa de amostra remanescente na solução ao longo deste período e também pela alteração das propriedades mecânicas.

### **3.3.7 Análise antimicrobiana**

A atividade antimicrobiana dos filamentos de quitosana foi avaliada com base em uma adaptação da norma ASTM E2149 - Método de Teste Padrão para Determinação da Atividade Antimicrobiana de Agentes Antimicrobianos Imobilizados sob Condições Dinâmicas. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Microbiologia de Alimentos II no Centro de Ciências Agrárias da UFSC, utilizando a bactéria *Escherichia coli* ATCC 25922, doado pela Coleção de Culturas de Bactérias de Interesse em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Ministério da Saúde, Rio de Janeiro.

Os microrganismos foram mantidos a -20°C em criotubos (TPP, Suíça) contendo 1 mL de caldo nutriente (Acumedia, Brasil) e glicerol a 10% (v/v) (Labsynth, Brasil). A reativação das cepas em caldo Brain Heart Infusion (Oxoid®, Reino Unido) e incubação por 24 horas a 37± 2°C. As culturas de trabalho foram preparadas pela diluição de uma alíquota do subcultivo em água peptonada 0,1% (Kasvi, Brasil) para obtenção da concentração de 10<sup>5</sup> UFC.mL<sup>-1</sup>, com turbidez equivalente a 0,5 na escala de McFarland. A verificação da concentração do inóculo inicial, utilizado neste experimento, foi realizada a partir da diluição seriada em água peptonada e plaqueamento em ágar padrão de contagem (Kasvi, Brasil), seguido de incubação por 24 horas a 35 ± 1°C.

As amostras de filamentos com 5 cm de comprimento foram esterilizadas por radiação ultravioleta (UV) por 30 min. Os controles laboratoriais utilizados foram

solução de ciprofloxacino 0,01% (EMS, Brazil) e a cultura microbiana, sem a presença de agentes inibidores.

As frascos contendo 50 mL de Caldo Nutriente (Neogen®, EUA) e inóculo inicial de  $10^5$  UFC. mL<sup>-1</sup>, previamente equilibrados na temperatura de 35 °C, foram adicionadas as amostras testes e os controles, seguido de incubação a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  por 1 h e 24 h em incubadora com agitação orbital (Quimis M226M, Brasil). Após o tempo estabelecido, as amostras foram diluídas em série e plaqueadas em meio seletivo e diferencial, ágar Eosina Azul de Metileno (Kasvi, Brasil), pelo método de gota, em duplicata, seguido de incubação a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  por 24 h para a contagem microbiana. Os resultados foram expressos em média de UFC/mL. A porcentagem de redução/aumento bacteriano foi determinado de acordo com a Equação (4).

$$\begin{aligned} \text{Fator de redução|aumento \% (logUFC.mL}^{-1}) & \quad (4) \\ & = \frac{(\log B - \log A)}{\log B} * 100 \end{aligned}$$

Onde logA indica o logaritmo da contagem microbiana em UFC.mL<sup>-1</sup>, após o tempo de contato incubação e B representa o logaritmo da contagem microbiana em UFC mL<sup>-1</sup> para o inóculo no tempo inicial.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

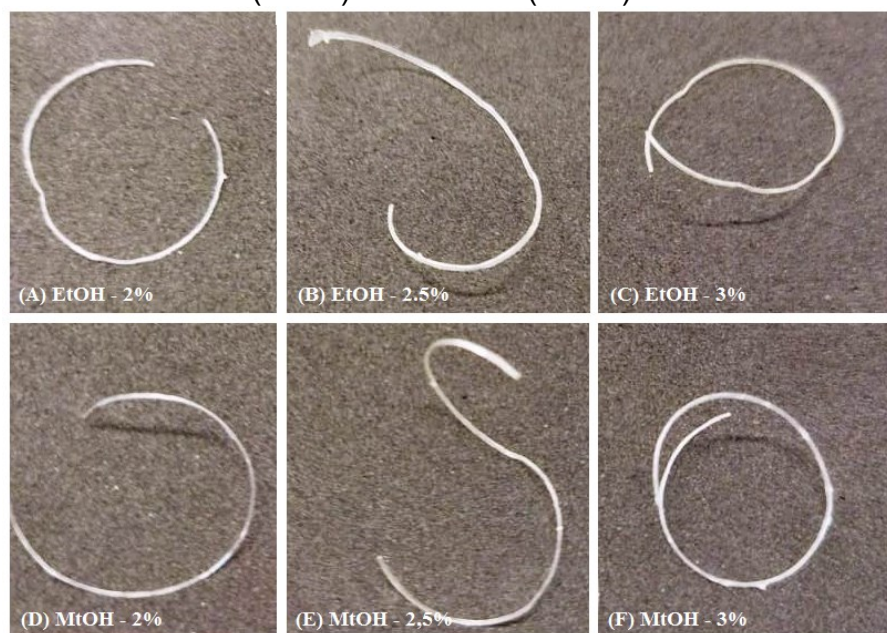
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os diferentes tipos de filamento de quitosana com e sem adição de nanopartículas de ZnO de forma manual e automática.

### 4.1 PRODUÇÃO MANUAL DE FILAMENTOS

#### 4.1.1 Avaliação do aspecto dos filamentos

Os experimentos preliminares utilizando produção com seringa manual tiveram como objetivo determinar as concentrações de quitosana e banho de coagulação que viabilizassem a fiação e resultassem em filamentos uniformes e estáveis. Inicialmente, foram utilizadas concentrações de 2 %, 2,5 % e 3 % (m/v) seguindo valores encontrados na literatura. O aspecto macroscópico dos filamentos obtidos para as fibras produzidas com essas concentrações de quitosana e utilizando etanol ou metanol como banho de coagulação estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Fotografia dos filamentos de quitosana produzidos manualmente com concentrações de quitosana de 2,0 %, 2,5 % e 3,0 % em banhos de coagulação de etanol (EtOH) ou metanol (MtOH).



Fonte: capturado pelo autor (2021)

Não foram observadas diferenças de aparência nas fibras. Enquanto secas, as fibras apresentaram-se relativamente homogêneas e de fácil manuseio. Foi observado que as concentrações das soluções de quitosana de 2,5 % e 3 % resultaram em filamentos mais consistentes em comparação com a concentração de 2 %, que era frágil ao manuseio. Enquanto molhadas, as fibras se desintegravam com facilidade. Devido ao processo manual com a seringa, alguns filamentos apresentaram pontos espessos, não considerados para determinação do diâmetro.

#### 4.1.2 Título direto e diâmetro

Os resultados obtidos para o título direto e o diâmetro para os filamentos estão apresentados na Tabela 3. Conforme o esperado, o aumento da concentração de quitosana resultou no aumento significativo do diâmetro e do título direto dos filamentos. Este fato corrobora com a observação de que o filamento de concentração 2 % era mais frágil, pois de acordo com a literatura o aumento do título direto de uma fibra ou filamento resulta no aumento da resistência à tração desta mesma fibra ou filamento (HANAFY *et al.*, 2020) e também é esperado considerando o aumento na quantidade de sólidos do material.

Tabela 3 – Diâmetro e título direto dos filamentos de quitosana produzidos manualmente.

Concentração (%)	Banho de coagulação	Título (Tex)*	Diâmetro (mm)*
2,0	EtOH	72,2 ± 9,6 <sup>d</sup>	0,248 ± 0,030 <sup>c</sup>
2,0	MtOH	59,4 ± 9,3 <sup>e</sup>	0,207 ± 0,037 <sup>d</sup>
2,5	EtOH	103,4 ± 6,6 <sup>ab</sup>	0,300 ± 0,053 <sup>b</sup>
2,5	MtOH	91,3 ± 6,4 <sup>c</sup>	0,299 ± 0,048 <sup>b</sup>
3,0	EtOH	109,7 ± 9,0 <sup>a</sup>	0,364 ± 0,028 <sup>a</sup>
3,0	MtOH	98,0 ± 15,6 <sup>bc</sup>	0,370 ± 0,042 <sup>a</sup>

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\*Média ± desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

O diâmetro não aumenta obrigatoriamente com o aumento do título, uma vez que o mesmo apresenta uma relação entre comprimento e massa. O aumento

significativo do diâmetro foi relacionado ao proporcional aumento da viscosidade da solução de acordo com a concentração, que tornou necessária alteração na pressão aplicada na seringa. Outra análise que pode ser feita é a de que o aumento do diâmetro sem aumento do título direto pode ser fruto de um filamento mais poroso.

Segundo análise estatística não há diferença significativa no diâmetro dos filamentos produzidos em metanol e etanol nas concentrações de 2,5 % e 3,0 % m/v, o que pode indicar maior resistência mecânica para os filamentos produzidos em etanol (HANAFY *et al.*, 2020).

#### 4.1.3 Intumescimento e perda de massa

Os filamentos produzidos manualmente também foram avaliados em relação ao intumescimento e perda de massa quando em contato com água e fluido corpóreo simulado (FCS). A avaliação de propriedades como intumescimento e perda de massa é fundamental, considerando que a quitosana é altamente hidrofílica (BUENO; MORAIS, 2011) e estas propriedades podem ser correlacionadas tanto com a mudança na resistência e segurança dos nós como a estabilidade física dos fios.

Os resultados obtidos para essas propriedades estão apresentados na Tabela 4. Foi observado que o grau de intumescimento em FCS diminuiu significativamente ( $p < 0,05$ ) com o aumento da concentração de quitosana de 2,0 % para 2,5 %. Para as concentrações de 2,5 % e 3,0 % não houve diferença significativa na capacidade de absorção, sendo que o banho de coagulação também não influenciou esse resultado.

O grau de intumescimento em água seguiu uma tendência semelhante ao observado em FCS, com uma redução significativa de aproximadamente 50% com o aumento da concentração de quitosana de 2,0 % para 2,5 %. A amostra produzida com 3,0 % de quitosana em banho de metanol apresentou intumescimento menor do que a amostra com 2,5 %. Ensaios realizados na água geraram maior grau de intumescimento e perda de massa em relação ao FCS. Estes padrões também foram encontrados na literatura com quitosana em forma de filme, *scaffolds* e fibra. (GOEL, 2016; BUENO; MORAES, 2011; NATARAJ *et al.*, 2018; TYLISZCZAK *et al.*, 2017; ROJAS-MARTÍNEZ *et al.*, 2020)

Segundo Cianca *et al.* (2020), a maior absorção de água pela quitosana pode ser explicada pelo excesso de grupos amino da quitosana que resulta em redes poliméricas mais soltas, capazes de absorver mais água.

Tabela 4 – Grau de intumescimento (GI) e perda de massa (PM) em filamentos de quitosana produzidos manualmente.

Conc. (%)	Banho de Coagulação	GI FCS (%)	GI H <sub>2</sub> O (%)	PM FCS (%)	PM H <sub>2</sub> O (%)
2,0	EtOH	290,5 ± 8,2 <sup>b</sup>	853,6 ± 5,1 <sup>a</sup>	33,2 ± 5,4 <sup>a</sup>	49,7 ± 6,3 <sup>a</sup>
2,0	MtOH	384,2 ± 24,6 <sup>a</sup>	837,0 ± 56,6 <sup>a</sup>	17,7 ± 3,6 <sup>b</sup>	39,1 ± 8,0 <sup>a</sup>
2,5	EtOH	183,8 ± 14,2 <sup>c</sup>	427,9 ± 6,6 <sup>bc</sup>	15,3 ± 4,4 <sup>bc</sup>	24,2 ± 3,1 <sup>b</sup>
2,5	MtOH	189,7 ± 9,0 <sup>c</sup>	498,2 ± 97,3 <sup>b</sup>	3,8 ± 1,2 <sup>d</sup>	16,0 ± 3,1 <sup>bc</sup>
3,0	EtOH	174,8 ± 28,8 <sup>c</sup>	373,4 ± 53,9 <sup>bc</sup>	6,1 ± 2,7 <sup>cd</sup>	10,4 ± 1,0 <sup>c</sup>
3,0	MtOH	174,4 ± 6,3 <sup>c</sup>	330,9 ± 17,7 <sup>c</sup>	5,4 ± 1,4 <sup>d</sup>	13,8 ± 2,3 <sup>bc</sup>

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\*Média ± desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

A perda de massa dos filamentos após 7 dias em contato com os meios líquidos reduziu com o aumento da concentração de quitosana, sobretudo de 2,0 % para 2,5 %. Os elevados valores de perda de massa observados para a concentração de 2,0 % corroboram com o aspecto mais frágil observado para este filamento. Cruz (2016) também realizou experimentos de grau de intumescimento em filamentos de quitosana, notando que maior concentração de material no filamento gera maior densidade da fibra (que pode ser observado pelo título direto) e consequentemente menos espaços intersticiais entre as cadeias poliméricas.

De forma geral, o banho de coagulação exerceu maior influência no filamento produzido com concentração de quitosana de 2 %, com diferenças significativas observadas no grau de intumescimento em ambos fluidos e na perda de massa em FCS. A influência do banho de coagulação teve menor efeito nas maiores concentrações, onde apenas houve diferença significativa na perda de massa em FCS para quitosana com concentração de 2,5 %. Diferenças nas propriedades dos filamentos produzidos com os diferentes banhos de coagulação podem ser resultado da maior polaridade do metanol em relação ao etanol, promovendo a maior desidratação da quitosana. O processo de coagulação consiste em um intercâmbio de difusão entre o filamento recém-formado e o banho, ou seja,



o solvente é transportado do filamento para o banho e, o não solvente, é transportado do banho para o filamento. Para que ocorra a precipitação do polímero, as concentrações de polímero, solvente e não solvente devem superar as condições de equilíbrio de fases (CHEN *et al.*, 2006).

Knaul *et al.* (1998) avaliaram o uso de acetona, metanol, etanol, isopropanol e misturas de acetona/metanol e acetona/isopropanol como agentes desidratantes para a produção de filamentos de quitosana a 6 % por fiação a úmido. Os autores observaram que o metanol resultou no menor diâmetro de filamento, morfologia mais lisa e na maior resistência mecânica. Os autores destacaram que solventes hidrofílicos, como o etanol e o metanol, são capazes de se envolver em ligações de hidrogênio e, assim, proporcionar uma recristalização mais ordenada depois que as fibras deixam o álcool e são finalmente secas e enroladas. Já a acetona, um solvente altamente polar, mas aprótica, produziu filamentos mais frágeis e porosos, pode reduzir a cristalinidade do polímero excessivamente.

Na produção de filamentos de proteína da seda por fiação a úmido, Um *et al.* (2004) também ressaltam que em relação a álcoois (ROH) utilizados como anti-solventes, quando maior o tamanho do grupo R, menor é a força para coagulação e cristalização. Desta forma, metanol e etanol possuem maior capacidade coagulante do que o butanol e propanol, por exemplo. E o metanol, pelo grupo R menor, teria maior capacidade coagulante do que o etanol.

Mohammadkhani *et al.* (2021) avaliaram a produção de filamentos de quitosana utilizando banhos de NaOH:EtOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:EtOH e verificaram que tanto a base quanto o ácido são capazes de coagular a quitosana, porém a base resultou em filamentos com melhores propriedades mecânicas. Esses autores ressaltaram em sua discussão que filamentos de quitosana coaguladas usando metanol apresentam melhor desempenho mecânico do que o etanol, porém não são amplamente estudados devido a toxicidade do metanol, que acaba por invalidar as principais características da quitosana. Considerando esses resultados, análises e disponibilidade de material, o banho a base de etanol foi escolhido para a sequência do estudo.

## 4.2 PRODUÇÃO AUTOMÁTICA DOS FILAMENTOS NANOCOMPÓSITOS

### 4.2.1 Aspecto visual e morfologia dos filamentos

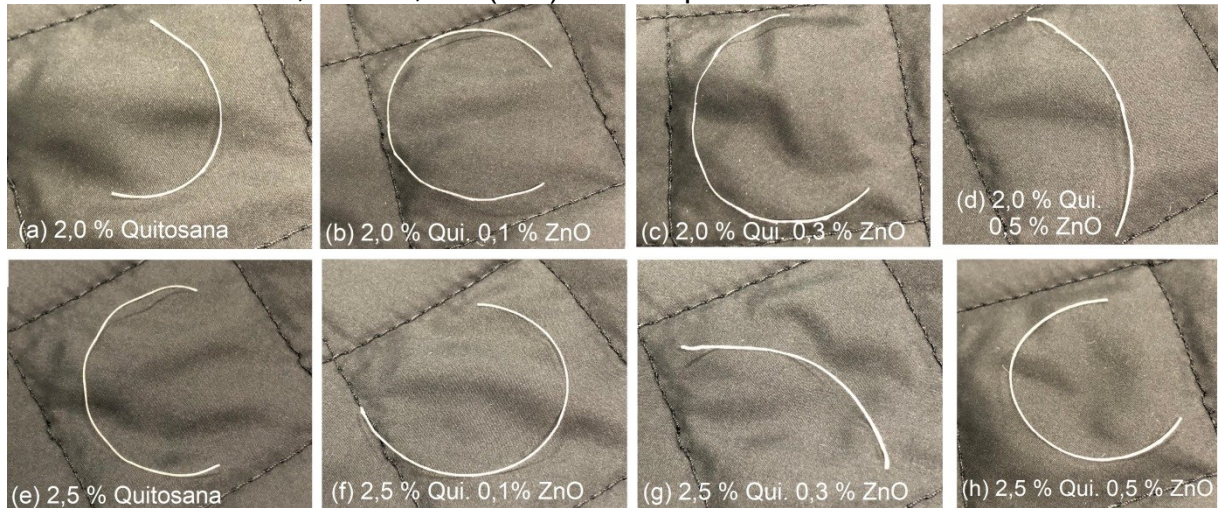
Inicialmente, pela avaliação dos filamentos com produção manual, foi verificado que as concentrações de quitosana 2,5 % e 3,0 % (m/v) eram mais adequadas, com a formação de fibras menos frágeis e mais uniformes. No entanto, com a produção automática por bomba infusora, a solução de concentração 3,0 % demonstrou ser muito viscosa para o novo procedimento, impedindo a produção de filamentos uniformes. Esta diferença é devido à limitação da bomba em relação à pressão máxima de infusão. Por este motivo, as concentrações utilizadas para a etapa de produção dos filamentos nanocompósitos tiveram que ser limitadas a 2,0 % e 2,5 % m/v.

As concentrações de nano ZnO utilizadas (0,1 %, 0,3 % e 0,5 % m/v) não causaram mudanças perceptíveis de viscosidade na solução. Foram realizados testes com concentrações maiores de nanopartículas (0,75 % e 1,0 % m/v) que geraram mudança na viscosidade e tornaram difícil a produção de filamentos contínuos quando combinados com a solução de 2,5 % de quitosana.

A utilização da bomba infusora permitiu a fiação de filamentos mais longos do que os produzidos pelo processo manual, chegando a 70 cm de comprimento. Ao contrário do processo manual, os filamentos apresentaram baixa fragilidade e facilidade de manuseio elevada. No geral, os filamentos foram uniformes, com exceções acontecendo devido ao desgaste da seringa, entupimento do capilar utilizado decorrente de resquícios da solução de quitosana, ou reutilização do banho de coagulação. Estes parâmetros foram ajustados e corrigidos no decorrer da pesquisa para priorizar a produção de filamentos sem defeitos.

Na Figura 12 estão apresentadas as imagens dos filamentos produzidos com a bomba infusora. Não foi possível notar diferenças entre os fios produzidos automaticamente e manualmente em nenhuma concentração fazendo análise macroscópica. No entanto, notou-se uma variação na fragilidade do filamento ao manuseio, filamentos produzidos com a bomba infusora se mostraram mais estáveis, podendo ser manuseadas sem nenhum risco de esfarelamento mesmo na concentração de 2,0 % m/v de quitosana que apresentou este problema nos ensaios manuais.

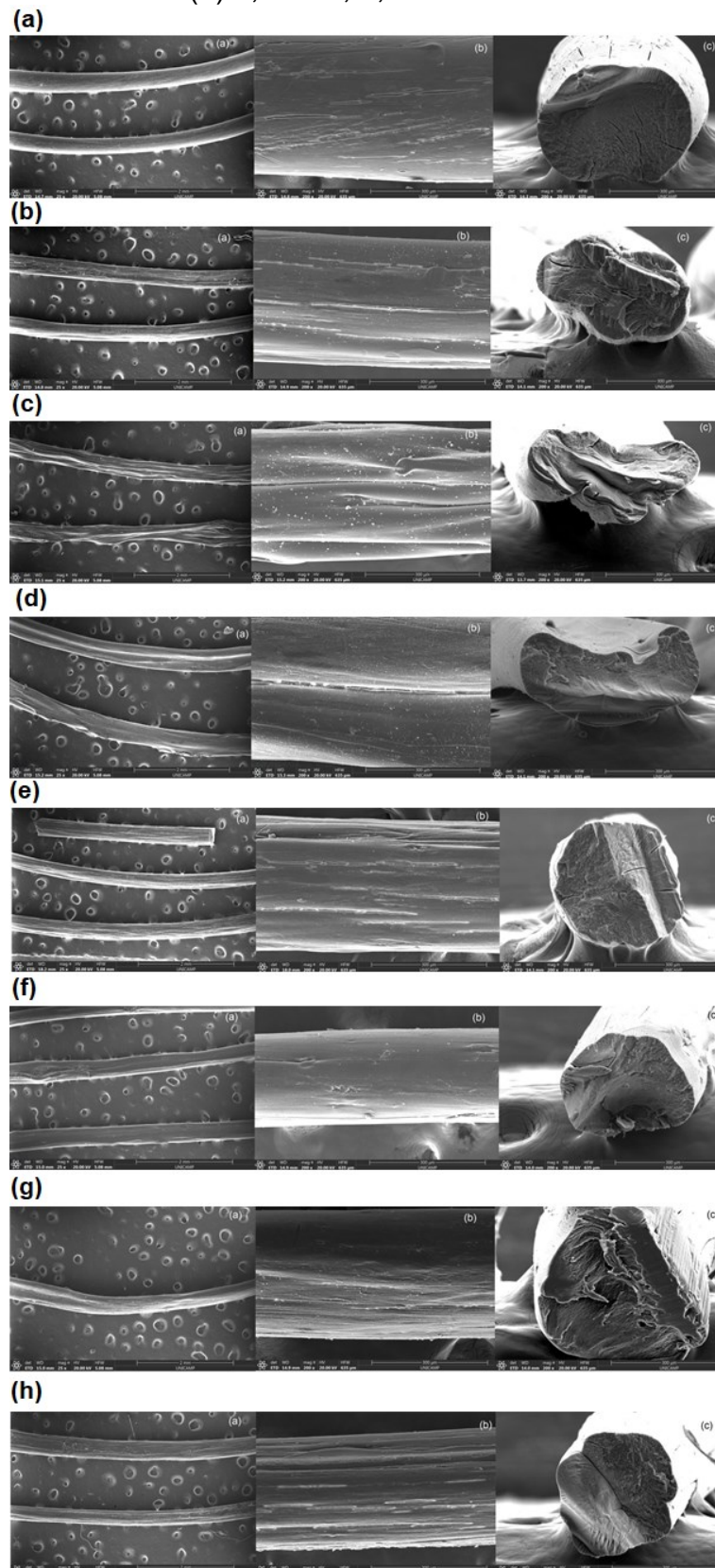
Figura 12 - Fotografia dos filamentos de quitosana produzidos automaticamente com concentrações de quitosana de 2,0 % e 2,5 % (m/v) puros ou reforçados por 0,1 %, 0,3 % e 0,5 % (m/v) de nanopartículas de ZnO.



Fonte: capturado pelo autor (2022)

A análise microscópica foi realizada nos filamentos para avaliação da homogeneidade, da distribuição das nanopartículas ao longo do comprimento do filamento, bem como da presença de possíveis falhas ou poros na estrutura. As micrografias da superfície longitudinal e da seção transversal dos filamentos estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - MEV do comprimento ampliado em 25 x, 200 x e da seção transversal de filamentos com composição: (a) 2,0 % Q (b) 2,0 % Q, 0,1% ZnO (c) 2,0 % Q, 0,3 % ZnO (d) 2,0 % Q, 0,5 % ZnO (e) 2,5% Q (f) 2,5 % Q, 0,1% ZnO (g) 2,5 % Q, 0,3 % ZnO (h) 2,5 % Q, 0,5 % ZnO



Fonte: elaborado pelo autor (2022)

Comparando os filamentos apenas por concentração de quitosana, os filamentos de 2,5 % m/v parecem apresentar menos falhas em relação a sua contraparte de 2,0 %.

As micrografias dos filamentos de 2,0 % apresentam certa tendência dos filamentos de se deformarem com a presença de nanopartículas, demonstrada com mais clareza na imagem da seção transversal, que se tornou menos circular conforme o aumento da presença de nano ZnO. Identifica-se também a maior presença de partículas distribuídas no comprimento do fio conforme o aumento da concentração de nano ZnO.

Comparado com a concentração de quitosana de 2,0 %, filamentos com concentração de 2,5 % m/v tiveram maior resistência à deformação na seção transversal com a presença de partículas, mantendo-a com o formato circular.

Esta deformação da seção transversal pode ser atribuída em parte ao uso de etanol durante o banho de coagulação, uma vez que o álcool desidrata o filamento rapidamente (MOHAMMADKHANI *et al.*, 2021). Esse comportamento de deformação da seção transversal para filamentos coagulados em etanol também são observados na literatura, como o estudo com fibroína da seda (UM *et al.*, 2004)

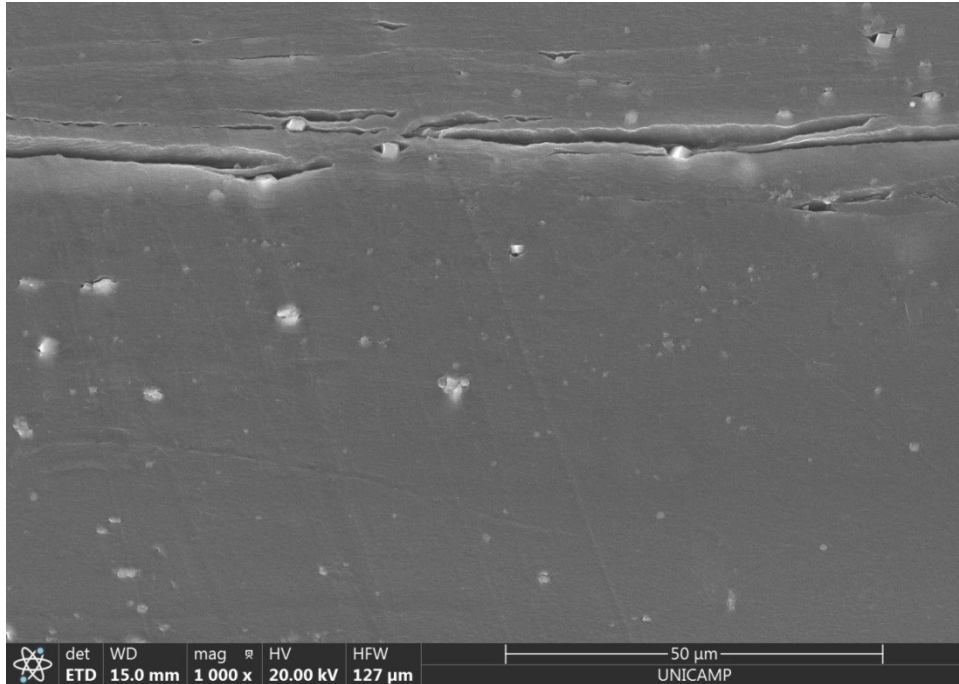
O MEV da seção transversal também demonstra a coagulação uniforme da parte interna e externa da quitosana. O fato da seção transversal apresentar coagulação uniforme demonstra que concentrações e tempo de coagulação escolhidos foram adequados.

Para ambas as concentrações de quitosana, é possível identificar um crescente número de irregularidades no comprimento do filamento com o aumento da concentração de nano ZnO. Este fenômeno foi identificado em nanocompósitos de quitosana com nano ZnO (em forma de filme) por Cesconeto (2009), que notou que a presença das partículas promovia afastamento das cadeias poliméricas da quitosana. Este comportamento também pode ter ocorrido nos filamentos nanocompósitos, como pode ser observado na micrografia do filamento de concentração 2,5 % de quitosana com 0,1 % de nano ZnO (Figura 13), em que partículas podem ser notadas gerando fendas no filamento.

De forma geral, as partículas de ZnO ficaram bem dispersas na estrutura do filamento, o que tende a ser positivo para as propriedades mecânicas e antimicrobianas. No entanto, como pode ser observado na micrografia da Figura 14,

as partículas presentes nas fendas possuem um formato cúbico bem definido e dimensões de ordem micrométrica.

Figura 14 – MEV aproximado 1000 x do filamento de 2,5 % m/v de quitosana e 0,1 % m/v de nano ZnO



Fonte: capturado pelo autor (2022)

#### 4.2.2 Título direto e diâmetro

Os resultados do título direto dos filamentos produzidos de modo automático, apresentados na Tabela 5, seguem o padrão esperado e já observado nos filamentos produzidos manualmente (Tabela 3), com o aumento significativo do título com o aumento da concentração de 2,0 % para 2,5 % m/v. Percebe-se também um aumento no título conforme o aumento da concentração de nano ZnO, o que era esperado devido ao aumento do percentual de sólidos na solução. Nota-se também que, assim como nos experimentos de produção manual (Tabela 3), o diâmetro aumentou conforme o aumento da concentração de quitosana. Uma observação importante é a de que o aumento da concentração de nano ZnO não gerou alterações significativas no diâmetro em todos os casos, como por exemplo no filamento de 2,0 % para concentrações de 0,1 % e 0,3 % m/v de ZnO. Isto demonstra a importância da análise de título, que consegue apresentar as alterações no material mesmo quando este não sofre mudanças visíveis a olho nu como alteração no diâmetro.

Tabela 5 – Título e diâmetro dos filamentos de quitosana

Concentração de quitosana (%)	Concentração de Nano ZnO (%)	Título (Tex)	Diâmetro (mm)
2,0	0	84,0 ± 3,3 <sup>f</sup>	0,243 ± 0,009 <sup>f</sup>
2,0	0,1	112,7 ± 4,9 <sup>de</sup>	0,269 ± 0,020 <sup>e</sup>
2,0	0,3	142,7 ± 5,8 <sup>c</sup>	0,271 ± 0,033 <sup>e</sup>
2,0	0,5	173,3 ± 4,4 <sup>a</sup>	0,289 ± 0,026 <sup>d</sup>
2,5	0	104,7 ± 3,8 <sup>e</sup>	0,312 ± 0,018 <sup>bc</sup>
2,5	0,1	120,3 ± 4,4 <sup>d</sup>	0,300 ± 0,014 <sup>cd</sup>
2,5	0,3	154,0 ± 2,7 <sup>b</sup>	0,327 ± 0,011 <sup>ab</sup>
2,5	0,5	178,3 ± 4,9 <sup>a</sup>	0,317 ± 0,015 <sup>a</sup>

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\*Média ± desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

Uma análise importante após a medição do diâmetro médio do fio é a classificação desses fios enquanto fios de sutura. Como não existe a normatização para fios de quitosana, utilizou-se a classificação dos fios de catgut, da Tabela 1, para a possível correlação dos resultados mecânicos. Esta classificação está apresentada na Tabela 6 e aponta que apenas o filamento de 2 % (m/v) de quitosana sem adição de nanopartículas se encaixa no número cirúrgico 4-0, enquanto todos os outros se encaixam no número cirúrgico 3-0.

Tabela 6 – Número cirúrgico dos filamentos de quitosana nanocompósitos

Concentração de quitosana (%)	Concentração de Nano ZnO (%)	Número cirúrgico
2,0	0	4-0
2,0	0,1	3-0*
2,0	0,3	3-0*
2,0	0,5	3-0*
2,5	0	3-0
2,5	0,1	3-0
2,5	0,3	3-0
2,5	0,5	3-0

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\* Classificação 3-0 fica entre a faixa de 0,300 e 0,339 mm, porém, como a faixa da classificação 4-0 tem limite máximo de 0,249 mm, estes fios receberam esta classificação.

### 4.2.3 Intumescimento e perda de massa

A Tabela 7 apresenta os resultados de intumescimento dos diferentes filamentos produzidos de forma automática em FCS e água.

Tabela 7 – Grau de intumescimento (GI) dos filamentos de quitosana puros e nanocompósitos.

Concentração de quitosana (%)	Concentração de Nano ZnO (%)	GI em FCS (%)	GI em água (%)
2,0	0	201,8 ± 2,3 <sup>cd</sup>	263,6 ± 7,3 <sup>c</sup>
2,0	0,1	222,4 ± 2,9 <sup>b</sup>	286,1 ± 4,8 <sup>ab</sup>
2,0	0,3	252,8 ± 6,9 <sup>a</sup>	301,4 ± 2,0 <sup>a</sup>
2,0	0,5	263,0 ± 4,6 <sup>a</sup>	301,1 ± 9,5 <sup>a</sup>
2,5	0	163,8 ± 6,5 <sup>e</sup>	224,4 ± 6,2 <sup>d</sup>
2,5	0,1	182,7 ± 4,0 <sup>ed</sup>	266,2 ± 7,8 <sup>bc</sup>
2,5	0,3	203,2 ± 4,0 <sup>bc</sup>	263,6 ± 0,6 <sup>c</sup>
2,5	0,5	213,8 ± 6,5 <sup>bc</sup>	282,9 ± 6,9 <sup>abc</sup>

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\*Média ± desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

Conforme esperado, seguindo a literatura e os ensaios de produção manual, os valores de intumescimento para os filamentos de quitosana 2,0 % (m/v) foram significativamente maiores do que para os filamentos 2,5 % (m/v) e os valores em água foram maiores do que para FCS. Observa-se também que a adição de ZnO eleva esta propriedade significativamente em ambas as concentrações. Esta tendência é confirmada em trabalhos na literatura que investigam intumescimento em nanocompósitos com ZnO (HAMEDI; SHOJAOSADATI, 2021; HELMIYATI; HARTINA, 2020; CESCNETO, 2009). No estudo de Cruz (2016), por exemplo, filamentos de quitosana solubilizada em ácido acético com concentração de 2,0 % teve grau de intumescimento em água maior do que do presente trabalho, chegando em valores próximos de 350 %. Para o filamento produzido com 2,5 % de quitosana, o autor observou grau de intumescimento ainda maior, chegando a 550 %. Vega-Cázarez *et al.* (2017) fez uma revisão da literatura onde reporta filamentos de quitosana de 4 % m/v com variações do grau de intumescimento em água de 120 % a 421 %, sendo as diferenças devido à processos de reticulação das cadeias com compostos como o glutaraldeído e tripolifosfato de sódio (TPP), que reduzem a possibilidade da formação de pontes de hidrogênio com a água. Os autores também



analisaram o grau de intumescimento de fios comerciais de catagute e PGA, materiais usados para produção de fios de sutura bioabsorvíveis, e obtiveram 120 % e 45% para o catagute e PGA, respectivamente.

É possível também observar a drástica diminuição do grau de intumescimento entre fios produzidos manualmente e produzidos automaticamente, principalmente para o teste realizado com água. Isto deve ter ocorrido, pois fibras e filamentos produzidos por via úmida de maneira automática apresentam maior cristalinidade do que produzidas manualmente (KAISER *et al.*, 2018), e estruturas mais cristalinas diminuem a capacidade da fibra de quitosana de absorver líquidos. (ALBANNA *et al.*, 2012)

O aumento do intumescimento dos filamentos na presença de ZnO contradiz outros trabalhos da literatura, como o de Vicentini, Smania Jr. e Laranjeira (2010), que apontam que a presença de ZnO em materiais diminui sua capacidade de absorver água. O comportamento observado neste estudo pode estar correlacionado com as imagens de MEV (Figura 13), onde nota-se a formação de irregularidades no comprimento do filamento com a adição de nanopartículas de ZnO, facilitando a absorção e retenção de líquidos. Outro fator que deve ser considerado é de que óxidos são polares e são muitas vezes higroscópicos, tendo boa capacidade de reter água.

Este fenômeno foi observado por Cesconeto (2009), que notou que a presença de ZnO em material polimérico na forma de filme acarreta no afastamento de cadeias poliméricas, que conseqüentemente aumenta o grau de intumescimento do mesmo em até 3 vezes.

Os resultados de perda de massa após 7 dias em contato com água e fluido corpóreo simulado pode ser observada na Tabela 8. Nota-se o mesmo padrão observado nos experimentos de produção manual, em que o aumento de concentração resultou na diminuição do percentual de perda de massa e a perda de massa em água foi maior do que em FCS. Observa-se, também, que analisando valores absolutos, a perda de massa foi menor nos experimentos utilizando a bomba infusora em comparação com os experimentos preliminares manuais. A presença de ZnO gerou perda de massa significativamente menor do que nos filamentos sem as nanopartículas. Este comportamento não era esperado, uma vez que o aumento do intumescimento geralmente acarreta no aumento da perda de massa e espera-se que nanopartículas se desagreguem do filamento contribuindo para maior perda de

massa (VICENTINI, SMANIA JR., LARANJEIRA; 2010). A razão para este resultado inusitado pode ser atribuído a forte queilação entre nanopartículas de ZnO com os grupos hidrofílicos da quitosana ou mesmo uma boa distribuição das partículas na parte interna do filamento, aumentando a dificuldade da partícula de difundir para o exterior. (SOUBHAGYA, MOORTHY, PRABAHARAM; 2020).

De forma geral, todos os filamentos apresentaram elevada estabilidade nos meios líquidos durante os 7 dias de análise, mantendo a integridade física, sem sinais de dissolução ou desintegração.

Tabela 8 – Perda de massa de filamentos de quitosana nanocompósitos

Concentração de quitosana (%)	Concentração de Nano ZnO (%)	Perda de massa em FCS (%)	Perda de massa em água (%)
2,0	0	10,9 ± 0,3 <sup>a</sup>	13,8 ± 0,6 <sup>a</sup>
2,0	0,1	8,4 ± 0,3 <sup>b</sup>	12,8 ± 0,4 <sup>a</sup>
2,0	0,3	8,8 ± 0,2 <sup>b</sup>	10,4 ± 0,5 <sup>bc</sup>
2,0	0,5	8,0 ± 0,2 <sup>bc</sup>	9,8 ± 0,4 <sup>c</sup>
2,5	0	7,3 ± 0,3 <sup>c</sup>	12,4 ± 0,8 <sup>ab</sup>
2,5	0,1	6,2 ± 0,2 <sup>d</sup>	9,5 ± 0,3 <sup>c</sup>
2,5	0,3	7,2 ± 0,3 <sup>cd</sup>	9,1 ± 0,2 <sup>c</sup>
2,5	0,5	5,1 ± 0,2 <sup>e</sup>	8,8 ± 0,5 <sup>c</sup>

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\*Média ± desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

#### 4.2.4 Biodegradação

A Tabela 9 apresenta os valores em percentual da degradação dos filamentos em tampão fosfato salino (PBS) após um período de 30 dias. Observa-se que os filamentos sem presença das nanopartículas tiveram resultado significativamente maior do que os filamentos com a presença de nanopartículas, o que segue a tendência indicada pelo teste de perda de massa em FCS e água. Destaca-se, também, que houve apenas diferença significativa entre os filamentos de quitosana puros e os filamentos com presença de nanopartículas de ZnO, sendo que todos os filamentos que recebem ZnO, independente de concentração, não apresentam diferença significativa entre si.

Tabela 9 – Biodegradação de filamentos de quitosana nanocompósitos

Concentração de quitosana (%)	Concentração de Nano ZnO (%)	Biodegradação em PBS (%)
2,0	0	5,6 ± 0,3 <sup>a</sup>
2,0	0,1	1,8 ± 0,3 <sup>c</sup>
2,0	0,3	1,2 ± 0,4 <sup>c</sup>
2,0	0,5	1,5 ± 0,2 <sup>c</sup>
2,5	0	4,0 ± 0,3 <sup>b</sup>
2,5	0,1	1,0 ± 0,2 <sup>c</sup>
2,5	0,3	1,0 ± 0,2 <sup>c</sup>
2,5	0,5	1,3 ± 0,4 <sup>c</sup>

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\*Média ± desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

A diminuição da degradação de um nanocompósito de quitosana com a presença de nanopartículas de ZnO em PBS já foi observada na literatura em forma de filme, e foi atribuída à forte quelação entre nanopartículas de ZnO com os grupos hidrofílicos de quitosana (SOUBHAGYA, MOORTHI, PRABAHARAM; 2020).

#### 4.2.5 Propriedades mecânicas

Os resultados de tensão de ruptura e módulo de elasticidade dos filamentos de quitosana estão apresentados na Tabela 10.

Percebe-se que a concentração de quitosana de 2,5 % m/v suporta tensão de ruptura significativamente superior em relação à concentração de 2,0 % m/v quando comparados filamentos com a mesma quantidade de ZnO. Nota-se ainda que, apesar de apresentar valor absoluto maior, nem mesmo o filamento de concentração de quitosana de 2,0% com 0,5 % de nano ZnO apresentou aumento significativo em relação ao filamento de concentração de 2,5 % de quitosana puro segundo o Teste de Tukey. Este padrão era esperado conforme trabalhos encontrados na literatura já detalhados na revisão do estado da arte. (SILVA, 2016; CRUZ, 2016)

Tabela 10 – Propriedades mecânicas de filamentos nanocompósitos de quitosana

Quitosana (%)	Nano ZnO (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento (%)
2,0	0	28,5 ± 2,2 <sup>e</sup>	38,9 ± 2,3 <sup>d</sup>	2,2 ± 0,2 <sup>ab</sup>
2,0	0,1	37,4 ± 2,6 <sup>de</sup>	56,9 ± 1,8 <sup>c</sup>	3,4 ± 0,2 <sup>a</sup>
2,0	0,3	44,3 ± 2,0 <sup>cd</sup>	71,4 ± 4,2 <sup>b</sup>	1,8 ± 0,1 <sup>ab</sup>
2,0	0,5	50,1 ± 0,8 <sup>bc</sup>	76,1 ± 2,8 <sup>b</sup>	2,0 ± 0,4 <sup>ab</sup>
2,5	0	46,6 ± 2,6 <sup>cd</sup>	49,0 ± 2,9 <sup>c</sup>	1,8 ± 0,4 <sup>ab</sup>
2,5	0,1	54,2 ± 3,1 <sup>bc</sup>	72,0 ± 1,0 <sup>b</sup>	1,4 ± 0,1 <sup>b</sup>
2,5	0,3	57,3 ± 3,4 <sup>ab</sup>	87,1 ± 1,3 <sup>a</sup>	1,6 ± 0,3 <sup>b</sup>
2,5	0,5	66,4 ± 2,7 <sup>a</sup>	67,8 ± 2,4 <sup>b</sup>	3,5 ± 1,6 <sup>a</sup>

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\*Média ± desvio padrão. Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o Teste de Tukey.

Ao analisar apenas a variação de nano ZnO em filamentos com a mesma concentração de quitosana, percebe-se aumento significativo da tensão de ruptura ao aumentar a concentração das nanopartículas de 0,1 % para 0,3%. A tensão de ruptura dos filamentos com 0,3 % e 0,5 % não apresentou diferença estatisticamente significativa. Este resultado está de acordo com Qiu *et al.* (2019), que observaram que filmes nanocompósitos de quitosana e nano ZnO também tiveram quase o dobro de tensão de ruptura em comparação com quitosana pura.

Trabalhos encontrados na literatura obtiveram resultados de tensão de ruptura superiores ao do presente estudo, como o de Silva *et al.* (2019), que obteve fios de quitosana pura com tensão de ruptura chegando a 261,0 MPa. Judawisastra *et al.* (2012) realizou ensaios em filamentos com concentração 0,5 % m/v de quitosana utilizando diferentes tipos de acetilação de quitosana, alcançando tensão de ruptura de 80,4 MPa utilizando o método otimizado.

O Quadro 3 apresenta valores de tensão de ruptura do presente trabalho, comparando-os com estudos encontrados na literatura.

Observa-se que os filamentos no presente trabalho tiveram desempenho abaixo de outros encontrados na literatura, dentre os motivos que impediram o filamento de chegar ao resultado esperado, pode-se destacar a inerente fragilidade da quitosana, o processo de fiação, que foi realizado utilizando equipamento novo de método operacional ainda não dominado, levando a produção de filamentos utilizando diferentes vazões em condições não ideais bem como o ensaio de tração

em si, que foi realizado utilizando um texturômetro que não tinha garras próprias para ensaios em fio. Acredita-se que o último fator tenha tido grande influência, pois grande parte dos filamentos rompeu próxima a garra justamente porque a pressão necessária para fixar o filamento acabava por criar um ponto fraco onde aconteceu a ruptura, apesar disso, acredita-se que os resultados tenham valor ao indicar a melhora de desempenho do filamento com adição do nano ZnO.

Quadro 3 – Comparação de tensão de ruptura com a literatura

Conc. de quitosana. (%)	Aditivo (%)	Diâmetro (mm)	Tensão de ruptura (MPa)	Referência
2,0	Nenhum	0,243	28,5	Este estudo
2,0	Nano ZnO 0,5	0,289	50,1	Este estudo
2,5	Nenhum	0,312	46,6	Este estudo
2,5	Nano ZnO 0,5	0,317	66,4	Este estudo
4,0	Nenhum	0,145	261,0	Silva <i>et al.</i> , 2019
0,5	Nenhum	0,365	80,4	Judawisastra <i>et al.</i> , 2012
2,0	Nenhum	0,118	106,6 *	Cruz, 2016
4,0	Nenhum	0,165	97	Mohammadkhani, 2021
2,0	Poli(óxido de etileno 0,2	0,128	128,4 *	Cruz, 2016
3,0	Nenhum	0,146	247,6	Silva, 2016
4,0	Nenhum	0,178	364,4	Silva, 2016

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

\* Ensaio realizado utilizando nó

Ao analisar o módulo de elasticidade, os resultados apontam para o aumento significativo do módulo e, portanto, da rigidez dos filamentos nanocompósitos em relação ao filamento de quitosana puro. Apesar disso, não observa-se padrão no que diz respeito aos filamentos nanocompósitos.

Para filamentos com concentração de 2,0 % m/v, o módulo de elasticidade aumentou com a quantidade de nano ZnO até a concentrações de 0,3 %. Entre 0,3 % e 0,5 % (m/v) não foram observadas diferenças significativas. A adição de nano ZnO também promoveu o aumento significativo do módulo de elasticidade dos filamentos 2,5 % m/v até a concentração de nano ZnO de 0,3 %, havendo redução para 0,5 %.

No geral, o aumento da rigidez conforme o aumento das concentrações de quitosana é esperado com base em trabalhos da literatura, que apresentam o

mesmo padrão para nanocompósitos com nano ZnO (ALTAN; YILDIRIM, 2012; CHAKRABORTY *et al.*, 2013; PROKHOROV *et al.*, 2020). Vale notar que no trabalho de Prokhorov *et al.* (2020) existe um ponto médio de concentração de ZnO (15 % m/v) que apresenta maior rigidez em relação a maior concentração avaliada (20 % m/v). Entretanto, considerando que os valores trabalhados são consideravelmente maiores do que as concentrações do presente trabalho, estima-se que a discrepância da amostra 2,5% quitosana 0,5% ZnO seja apenas devido a um erro de procedimento.

Os resultados de alongamento não apresentaram um padrão distinguível. Na literatura são encontrados valores maiores de alongamento como 6,9 % (JUDAWISASTRA *et al.*, 2012) e 8,9 % (SILVA *et al.*, 2019), assim como valores similares como 1,34 % (CARRETERO, 2013). O motivo deste resultado pode ser ligado ao método de produção do filamento. Singh, Ford e King (2021) analisaram o efeito da fiação a úmido em diversas propriedades de um filamento e verificaram que a taxa de infusão tem efeito no alongamento dos filamentos. Considerando o baixo controle desta variável durante a execução do trabalho, este pode ser o motivo da falta de padrão deste resultado em específico.

Os testes de resistência mecânica também foram realizados para os filamentos submetidos ao ensaio de biodegradação em PBS e os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades mecânicas de filamentos nanocompósitos de quitosana biodegradados

Quitosana (%)	Nano ZnO (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento (%)
2	0	20,9 ± 2,5	31,6 ± 0,9	2,8 ± 0,3
2	0,1	28,2 ± 1,6	31,6 ± 0,3	2,8 ± 0,7
2	0,3	33,6 ± 2,8	33,6 ± 2,1	2,4 ± 0,3
2	0,5	33,1 ± 1,3	41,5 ± 0,7	2,0 ± 0,2
2,5	0	28,4 ± 1,5	51,2 ± 1,0	1,2 ± 0,6
2,5	0,1	33,9 ± 1,8	38,6 ± 2,0	1,4 ± 0,2
2,5	0,3	39,5 ± 3,1	38,6 ± 2,1	2,9 ± 0,8
2,5	0,5	43,0 ± 3,2	37,1 ± 1,8	2,0 ± 0,3

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

Os resultados dos filamentos biodegradados não passaram pelo Teste de Tukey. Apesar da realização em triplicata, alguns filamentos acabaram se despedaçando durante o manuseio, impedindo a realização do teste estatístico. Para facilitar na observação do efeito do teste de biodegradação em propriedades mecânicas, a Tabela 12 apresenta os valores percentuais de redução das propriedades.

Tabela 12 – Percentual de redução das propriedades mecânicas dos filamentos biodegradados

Concentração de quitosana (%)	Concentração de Nano ZnO (%)	Percentual de redução da tensão de ruptura (%)	Percentual de redução do módulo de elasticidade (%)
2	0%	26,7	18,8
2	0,1%	24,6	44,4
2	0,3%	24,2	53,0
2	0,5%	33,9	45,4
2,5	0%	39,1	4,4 *
2,5	0,1%	37,4	46,4
2,5	0,3%	31,1	55,7
2,5	0,5%	35,2	45,2

\* Houve um aumento ao invés de redução, portanto o valor é percentual de aumento.

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

Além da degradação de material, a redução de desempenho também pode ser ligado ao relaxamento e afastamento das cadeias devido ao tempo imerso. Analisando a literatura, o percentual de redução foi menor do que para outras fibras utilizadas como sutura, como o PGA<sup>®</sup> que perde 50% de sua tensão de ruptura após 21 dias (VEGA-CÁZARES *et al.*, 2017). Outra análise de perda de força, realizada em um entrançado de fibras quitosana e poliácido lático (PLLA), notou perda de cerca de 28 % de força do entrançado após 1 mês imerso em PBS, vale notar que análise realizada em entrançado apenas de PLLA teve redução de força de cerca de 9 %, tornando possível a análise de que a quitosana em si teve maior contribuição para a degradação (ZHANG *et al.*, 2007).

#### 4.2.6 Análise antimicrobiana *in vitro*

A Tabela 13 apresenta os resultados para a redução da atividade bactéria *E. coli* quando em contato com as amostras de filamento de quitosana (2,5% m/v) sem nano ZnO e com nano ZnO nas concentrações 0,1 %, 0,3 % e 0,5 % (m/v). Também foram analisados o controle positivo e o controle negativo.

Tabela 13 - Resultados do efeito antimicrobiano contra a *E. coli* após 1 h de contato.

Amostra	Log inicial (CFU/mL)	Log 1 h (CFU/mL)	Redução log	Redução (%)
Qui 2,5	5	3,73	1,27	25,4
Qui 2,5 – ZnO 0,1	5	3,85	1,15	23,0
Qui 2,5 – ZnO 0,3	5	3,88	1,12	22,4
Qui 2,5 – ZnO 0,5	5	3,97	1,03	20,6
Controle positivo	5	5,50	-0,5	-10,0
Controle negativo	5	0,00	5	100,0

Os resultados indicam baixa redução microbiana, possivelmente relacionadas a ação bacteriostática. Ou seja, não houve eliminação total das bactérias, porém durante a realização do ensaio o meio não permitiu que estas se desenvolvessem. De acordo com o esperado, o controle positivo permitiu a proliferação bacteriana, enquanto o controle negativo apresentou atividade bactericida, com redução de 100 % da população.

O estudo de Rodrigues (2018) avaliou a atividade antimicrobiana em filmes de quitosana com e sem a adição de nanopartículas de ZnO e obteve resultados similares para ambos os filmes com diferença máxima de 5% de redução bacteriana entre si. Isto pode ser atribuído ao fato da quitosana ter propriedade antimicrobiana própria, já discutida na revisão bibliográfica. Já o estudo de Qiu *et al.* (2019), também com filmes de quitosana contendo nanopartículas de ZnO sintetizadas *in situ*, demonstrou uma redução de praticamente 100% da população de bactérias após 1 h de contato. Os filmes de quitosana sem ZnO apresentaram fraca atividade bacteriana contra *E. coli* e *S. aureus*.

Hipóteses para a baixa atividade antimicrobiana observada podem relacionadas à concentração de ZnO estar abaixo da concentração mínima inibitória

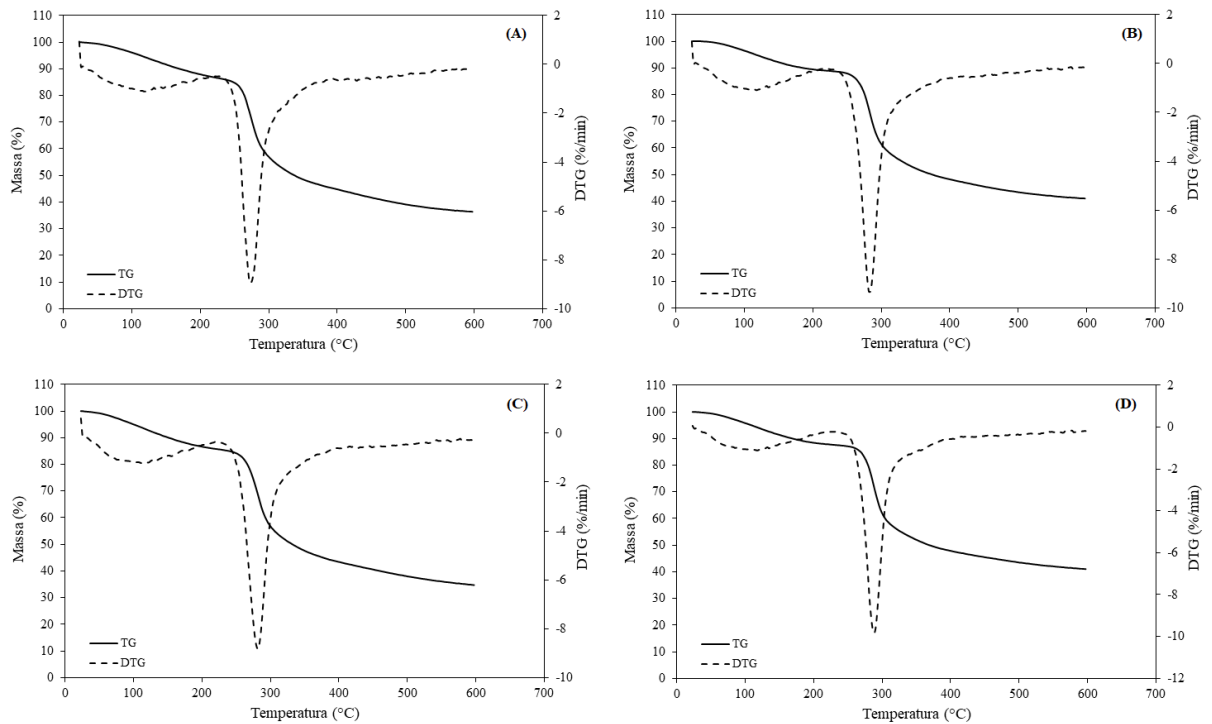


para a bactéria avaliada; ao aprisionamento das nanopartículas nas cavidades (fendas) do filamento observados nos ensaios morfológicos, reduzindo a disponibilidade de espécies ativas de oxigênio para atuar contra a bactéria; ou ainda à aglomeração das partículas, perdendo a característica nano. De acordo com Rajendra *et al.* (2010), por ser necessária uma grande quantidade de nanopartículas para cobrir uma colônia bacteriana (2  $\mu\text{m}$ ), ocorre a geração de um maior número de espécies ativas de oxigênio (liberadas do ZnO na superfície da colônia), que matam as bactérias de forma mais eficaz. Partículas na escala micro, portanto, terão um efeito muito menor na atividade antibacteriana.

#### **4.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)**

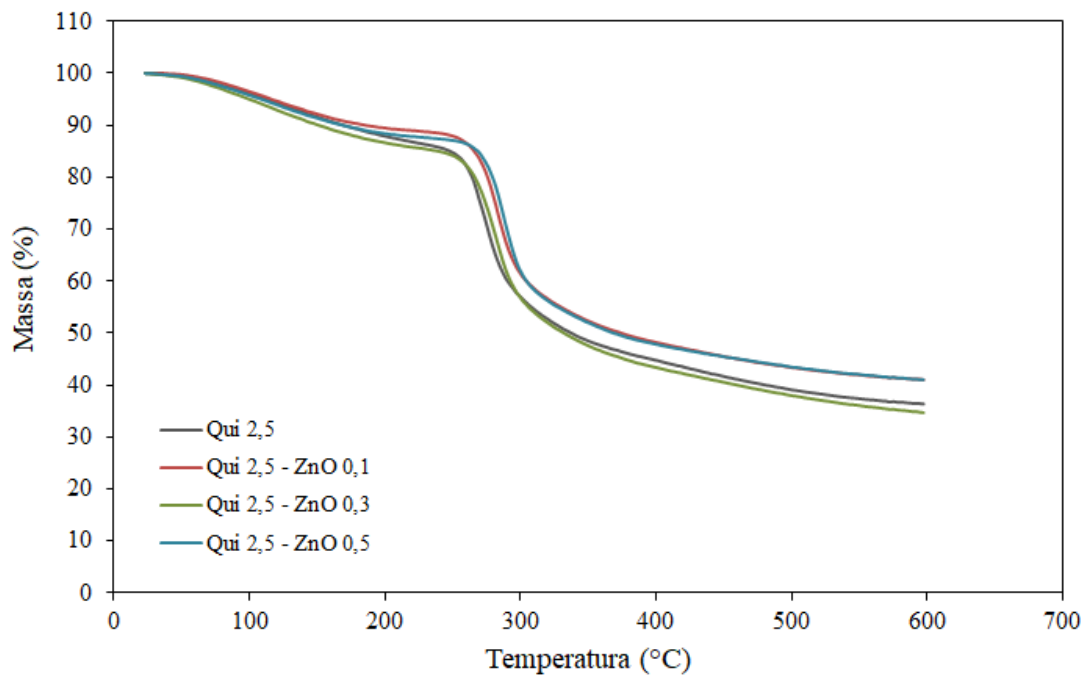
O comportamento térmico dos filamentos de quitosana foi analisado para amostras de 2,5 % m/v de quitosana pura e nos nanocompósitos com 0,1 %, 0,3 % e 0,5 % de nano ZnO em atmosfera de nitrogênio. Os resultados individuais do comportamento térmico dos filamentos, com as curvas termogravimétricas (TG) e as curvas derivadas da perda de massa (DTG) estão apresentados na Figura 15. Os resultados comparativos da perda de massa com a temperatura estão dispostos na Figura 16.

Figura 15 - Curvas TG e DTG para os filamentos de quitosana puro (A) e com nanopartículas de ZnO nas concentrações de 0,1 % (B), 0,3 % (C) e 0,5 % (D).



Fonte: elaborado pelo autor (2022)

Figura 16 – Comportamento térmico de filamento de quitosana puro e filamentos de quitosana nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A análise das curvas de DTG da Figura 16 indica que todos os filamentos apresentam dois eventos térmicos principais, os quais são bem reportados na literatura (LIUDVINAVICIUTE *et al.*, 2019). O primeiro evento ocorre em temperatura próxima a 100 °C, com perda de massa de variando entre 4,4 % a 6,3 %, conforme detalhado na Tabela 14. Esta perda de massa inicial é atribuída à perda de água adsorvida pelos filamentos ou fracamente ligada por ligações de hidrogênio, não ocorrendo a degradação da quitosana. O segundo evento, que é o evento térmico principal, teve início em torno de 230 °C e término em torno de 380 °C e está relacionado com a despolimerização das cadeias de quitosana, decomposição de anéis de piranose por desidratação e desaminação e reações de abertura de anel (ZAWADSKI; KACZMAREK, 2010).

Tabela 14 – Dados termogravimétricos de perda de massa, temperatura de decomposição e resíduos para os filamentos de quitosana

Amostra	1º evento		2º evento		Resíduo a 600°C (%)
	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
Qui 2,5	120	5,7	274	28,4	37
Qui 2,5 – ZnO 0,1	110	4,4	284	27,8	42
Qui 2,5 – ZnO 0,3	112	6,3	281	31,3	34
Qui 2,5 – ZnO 0,5	117	5,8	289	29,1	42

Fonte: elaborado pelo autor (2022)

Verificou-se que a incorporação das nanopartículas de ZnO deslocaram essa temperatura em que ocorre a máxima taxa de perda de massa para valores superiores, sendo 274 °C para a amostra sem ZnO e chegando a 289 °C para a amostra com 0,5 % de nano ZnO. Esse comportamento sugere que as nanopartículas contribuem com o aumento da estabilidade térmica dos filamentos. A perda de massa na degradação principal variou entre 27,8 % a 31,3 %.

O percentual de massa residual aos 600 °C variou entre 34–42 %. Ressalta-se que a análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio, ao contrário da atmosfera de ar, gera um resíduo carbonáceo estável, geralmente na mesma faixa observada (LIUDVINAVICIUTE *et al.*, 2019).

Os valores observados estão similares ao reportado na literatura. Neto *et al.* (2005) realizaram ensaio termogravimétrico em membrana de quitosana (2,0 % m/v) e observaram que a perda de água (primeiro evento) ocorreu em temperatura de 72,7 °C, resultando em 10 % de perda de massa. O segundo evento aconteceu com temperatura de 297,3 °C resultando na perda de 41,5 % da massa. Já o percentual de massa residual aos 500 °C foi de 48,5 %. Também em filmes de quitosana, Zawadski e Kaczmarek (2010), observaram evento térmico principal a 274 °C, mesma temperatura obtida para o filamento de quitosana puro.

De forma geral, verifica-se que o processo de coagulação e secagem com NaOH e etanol não prejudicam a estabilidade térmica da quitosana e a formação dos nanocompósitos contribui para o aumento da temperatura de degradação.

## 5 CONCLUSÃO

A partir do desenvolvimento deste estudo foi possível demonstrar a viabilidade de fiação a úmido da quitosana em diferentes concentrações, bem como o filamento nanocompósito com diferentes concentrações de ZnO.

Tanto o banho de coagulação contendo etanol como metanol permitiram a obtenção de filamentos macroscopicamente uniformes, com diâmetro, grau de intumescimento e perda de massa semelhantes, sobretudo para as maiores concentrações de quitosana. Devido a similaridade e pela menor agressividade química, o etanol se mostrou mais adequado.

Em relação à concentração de quitosana utilizada na solução de fiação, foi verificado que pequenas diferenças, como 0,5 % m/v, são capazes de promover alterações significativas no diâmetro, grau de intumescimento, perda de massa e tensão de ruptura, sendo que as propriedades melhoram com o aumento da concentração. No entanto, a viscosidade se mostrou limitante para o processo de fiação, sobretudo o de modo automático.

A análise morfológica permitiu observar que os filamentos apresentaram uma microestrutura densa e sem poros, indicando a efetividade do processo de coagulação. Também foi observado que o filamento apresentou maior irregularidade e deformações com a adição do nano ZnO.

Análise de perda de massa em FCS e água e biodegradação em PBS verificaram a redução significativa na perda de massa dos filamentos quando em contato com fluidos com a aplicação de nano ZnO.

Apesar de não atingir resultado necessário para aplicação como fio de sutura, a análise de resistência à tração apresentou um aumento significativo de tensão na ruptura para filamentos nanocompósitos, demonstrando o efeito positivo da aplicação de nano ZnO. Módulo de elasticidade e alongamento não apresentaram padrão distinguível, possivelmente devido ao método de fiação pouco controlado.

Os filamentos de quitosana com e sem ZnO apresentaram discreta redução bacteriana, de 20 a 25% para *E. coli*. Baixa concentração, partículas de tamanho micrométrico e o confinamento em fendas do filamento podem ter contribuído para a baixa atividade.

Análise térmica por termogravimetria indicou que as nanopartículas de ZnO contribuíram para o aumento da estabilidade térmica dos filamentos.

De forma geral, o estudo demonstrou o potencial das nanopartículas de ZnO para a maior estabilidade física, mecânica e térmica dos filamentos de quitosana, devendo o processo de fiação ser otimizado e outras variáveis investigadas para que as propriedades compatíveis com uma aplicação de sutura sejam alcançadas.

## 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar a influência da taxa de infusão (vazão) da quitosana no diâmetro do filamento, uma vez que Silva *et al.* (2019) conseguiu filamentos com diâmetro de 0,145 mm em concentração de quitosana de 4,0 % utilizando taxa de infusão de 45 mL/h. O presente trabalho não controlou a taxa de infusão da solução no banho, porém taxas de 45 mL/h não foram atingidas. Taxa de infusão também demonstrou ter efeito no alongamento dos filamentos (SINGHI, FORD, KING; 2020).

Realizar a fiação de forma vertical, com possível investigação na diferença de fiabilidade e propriedades com a fiação realizada no presente trabalho (em que a infusão ocorreu de forma horizontal).

Investigar a influência da reticulação em diferentes propriedades. Vega-Cázar *et al.* (2017) apresentaram em sua revisão a influência positiva a reticulação tem na formação do filamento de quitosana.

Investigar a influência do uso de diferentes concentrações de ZnO, uma vez que o presente trabalho pode ter utilizado concentração insuficiente para provocar ação inibitória.

Investigar o uso de plastificante nas propriedades do filamento.

Realizar ensaios mecânicos em fios com nó para uso como fio de sutura.

## REFERÊNCIAS

- AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: review. **LWT - Food Science and Technology**, [S.L.], v. 43, n. 6, p. 837-842, jul. 2010.
- AKPAN, E.I.; GBENEBOR, O.P.; ADEOSUN, S.O.; CLETUS, O. Solubility, degree of acetylation, and distribution of acetyl groups in chitosan. **Handbook of Chitin and Chitosan**, [S.L.], p. 131-164, 2020.
- ALBANNA, M. Z.; BOU-AKL, T.H.; BLOWYTSKY, O.; WALTER, H.L.; MATTHEW, H. W.T. Chitosan fibers with improved biological and mechanical properties for tissue engineering applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S.L.], v. 20, p. 217-226, jul. 2012.
- ALI, A.; AHMED, S. A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 109, p. 273-286, abr. 2018.
- ALTAN, M.; YILDIRIM, H. Effects of compatibilizers on mechanical and antibacterial properties of injection molded nano-ZnO filled polypropylene. **Journal of Composite Materials**, [S.L.], v. 46, n. 25, p. 3189-3199, 15 fev. 2012.
- ALVES, A.P.; SÁ, M.J.C.; FOOK, M.V.L.; FELIPE, G.C.; HENRIQUE, F.V.; ALBUQUERQUE, E.E.; MEDEIROS, L.K.G.; ALEXANDRE, P.R.S. Avaliação biomecânica e dimensional do fio de sutura à base de quitosana. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, [S.L.], v. 69, n. 4, p. 896-900, ago. 2017.
- ARIAS, J.L.O.; SCHNEIDER, A.; BATISTA-ANDRADE, J.A.; VIEIRA, A.A.; CALDAS, S.S.; PRIMEL, E.G. Chitosan from shrimp shells: a renewable sorbent applied to the clean-up step of the quechers method in order to determine multi-residues of veterinary drugs in different types of milk. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 240, p. 1243-1253, fev. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13904**: Fios para sutura cirúrgica. 1 ed. [S.I.]: Abnt, 2003. 15 p.
- BARROS, M.; GORGAL, R.; MACHADO A.P.; CORREIA, A.; MONTENEGRO, N. Princípios Básicos em Cirurgia: fio de sutura. **Acta Médica Portuguesa**, [S.I.], v. 24, n. 4, p. 1051-1056, jan. 2011.
- BELINO, N.; FANGUEIRO, R.; RANA, S.; GLAMPEDAKI, P; PRINIOTAKIS, G. Medical and Healthcare Textiles. In: PAUL, Roshan. **High Performance Technical Textile**. Chennai, India: John Wiley and Sons, 2019. p. 69-100.
- BUENO, C.Z.; MORAES, A.M. Development of porous lamellar chitosan-alginate membranes: effect of different surfactants on biomaterial properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 122, n. 1, p. 624-631, 4 maio 2011.



CAMPANA-FILHO, S.P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F.R.; CARDOSO, M.B.; BATTISTI, M.V.; SIM, P.C.; GOY, R.C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R.L. Extração, estruturas e propriedades de alfa- e beta-quitina. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 644-650, jun. 2007.

CARRETERO, A.C.; COSTA S.M.; SANCHES, R.A.; RAMOS, J.B.; ARAÚJO, M.C.; PESSOA JR., A.; COSTA, S.A. Desenvolvimento de fibras têxteis a base de alginato, quitosana e alginato/quitosana para aplicações biomédicas. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, v. 1, n. 1, p. 1-10, out. 2009.

CESCONETO, F.R. **Preparação de Membranas de Quitosana/Poli (vinil álcool) / Poli (β- hidroxibutirato) e Aditivos para Aplicação na Engenharia de Tecidos**. 2009. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CIANCA, L.O.A.; NAKASSE, T.S.L.; DAMASCENO, Y.W.; SILVA, T.G.Q.; GORUP, L.F.; SILVA, V.D.; TOFFOLI, L.M.N.; BELLINI, M.Z. Caracterização físico-química de biocurativos dérmico-epidérmicos de Quitosana, Xantana e Beta-Glucana. **Brazilian Journal of Health Review**, [S.L.], v. 3, n. 3, p. 5631-5650, 2020.

CISION PR NEWSWIRE. **Technical Textiles Global Market Outlook**. 2016. Disponível em: <http://www.reportlinker.com/p04917213/Technical-Textiles-Global-Market-Outlook.html>. Acesso em: 18 maio 2020.

CHAKRABORTY, H.; SINHA, A.; MUKHERJEE, N.; RAY, D. CHATTOPADHYAY, Partha Protim. A study on nanoindentation and tribological behaviour of multifunctional ZnO/PMMA nanocomposite. **Materials Letters**, [S.L.], v. 93, p. 137-140, fev. 2013.

Chen, J., Wang, C. G., Dong, X. G., & Liu, H. Z. (2006). Study on the coagulation mechanism of wet-spinning PAN fibers. *Journal of Polymer Research*, 13(6), 515-519

CHU, C.C. Materials for absorbable and nonabsorbable surgical sutures. **Biotextiles as Medical Implants**, [S.L.], p. 275-334, 2013.

COSTA, S.; FERREIRA, D.; FERREIRA, A.; VAZ, F.; FANGUEIRO, R. Multifunctional Flax Fibres Based on the Combined Effect of Silver and Zinc Oxide (Ag/ZnO) Nanostructures. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 8, n. 12, p. 1069, 19 dez. 2018.

CRUZ, R.C.A.L. **Produção de fibras de quitosana pela técnica de fiação úmida para aplicação como biomaterial**. 2016. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L.H.; FRANCISCO, A.; SANTO, M.L.P.E.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, Araraquara, v. 16, n. 2, p. 195-205, jun. 2009.

ELIEH-ALI-KOMI, D.; HAMBLIN, M.R. Chitin and Chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials. **International Journal of Advanced Research**, Tabriz, Irã, v. 4, n. 3, p. 411-427, mar. 2016.

EL-HADY, M.M.A.; FAROUK, A.; SHARAF, S. Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 92, n. 1, p. 400-406, jan. 2013.

FERREIRA, A.J.S.; FERREIRA, F.B.N.; OLIVEIRA, F.R. Têxteis Inteligentes: uma breve revisão da literatura. **Redige**, Natal, Rn, v. 5, n. 1, p. 1-22, abr. 2014.

FIEDOT-TOBOIA, M.; CIESIELSKA, M.; MALISZEWSKA, I.; RAC-RUMIJOWSKA, O.; SUCHORSKA-WOŹNIAK, P.; TETERYCZ, H.; BRYJAK, M. Deposition of Zinc Oxide on Different Polymer Textiles and Their Antibacterial Properties. **Materials**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 707, 30 abr. 2018.

GLOBEFISH. **GLOBEFISH Highlights**. 3. ed. [S.I.]: Globefish, 2019. 76 p.

GOEL, A. Surgical Sutures - A Review. **Delhi Journal of Ophthalmology**, [S.L.], v. 26, n. 3, p. 159-162, 1 mar. 2016.

GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. **Handbook of Chitin and Chitosan**: composites and nanocomposites from chitin, chitosan, manufacturing and characterizations. 2. ed. [S.I.]: Elsevier, 2020.

GRAND VIEW RESEARCH. **Medical Textile Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (Non-woven, Woven), by Application (Healthcare & Hygiene Products, Implantable Goods), by Region, and Segment Forecasts, 2021 - 2028**. 2020. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/medical-textiles-market>. Acesso em: 09 ago. 2022.

GRAND VIEW RESEARCH. **Technical Textile Market Size, Share & Trends Analysis Report by Manufacturing (thermo-forming, 3D weaving, 3D knitting), by end use, by Region (North America, Europa, APAC, CSA, MEA), and Segment Forecasts, 2022 - 2030**. 2022. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/technical-textiles-market>. Acesso em: 09 ago. 2022.

HAMED, I.; ÖZOGUL, F.; REGENSTEIN, J.M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): a review. **Trends in Food Science & Technology**, [S.L.], v. 48, p. 40-50, fev. 2016.

HAMED, S.; SHOJAOSADATI, S.A. Preparation of antibacterial ZnO NP-containing schizophyllan/bacterial cellulose nanocomposite for wound dressing. **Cellulose**, [S.L.], v. 28, n. 14, p. 9269-9282, 11 ago. 2021.

- HANAFY, D.E.; HAMODA, D.M.; KHATTAB, I.M.; ABOAMER, A.A. Investigating the performance of polyester microfibers in situ bags using different weft yarn count and density. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, [S.L.], v. 42, p. 1, 1 abr. 2020.
- HE, Y.; ZHANG, N.; GONG, Q.; QIU, H.; WANG, W.; LIU, Y.; GAO, J. Alginate/graphene oxide fibers with enhanced mechanical strength prepared by wet spinning. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 88, n. 3, p. 1100-1108, abr. 2012.
- HELMİYATI, H; HARTINA, U. NaAlg-PVA-g-AAm/ZnO nanocomposite hydrogel as material of wound dressing: synthesis and characterization. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 763, n. 1, p. 012030, 1 fev. 2020.
- HOFFMAN, A.S. Classes of Materials Used in Medicine: introduction. In: RATNER, Buddy D.; HOFFMAN, Allan S.; SCHOEN, Frederick J.; LEMONS, Jack E. (org.). **Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine**. [S.I.]: Elsevier, 2013. Cap. 2.
- HOLZAPFEL, B.M.; REICHERT, J.C.; SCHANTZ, J.T.; GBURECK, U.; RACKWITZ, L.; NÖTH, U.; JAKOB, F.; RUDERT, M.; GROLL, J.; HUTMACHER, D.W. How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.L.], v. 65, n. 4, p. 581-603, abr. 2013.
- HORROCKS, A.R.; ANAND, S.C. **Handbook of Technical Textiles**: volume 1: technical textile processes. 2. ed. [S.I.]: Woodhead Publishing, 2016.
- HUAIXAN, L.N.; ARRUDA, S.S.B.; LEONARDO, A.S.; VIANA, J.C.; BARRETO-VIANNA, A.R.C.; XIMENES, F.H.B.; AGRESTE, F.R.; GODOY, R.F.; LIMA, E.M.M. Macroscopic, histochemical, and immunohistochemical comparison of hysterorrhaphy using catgut and chitosan suture wires. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, [S.L.], v. 104, n. 1, p. 50-57, 21 jan. 2015.
- HUSSAIN, M.D.R.; IMAN, M.; MAJI, T.K. Etermination of Degree of Deacetylation of Chitosan and Their effect on the Release Behavior of Essential Oil from Chitosan and Chitosan- Gelatin Complex Microcapsules. **Nternational Journal of Advanced Engineering Applications**, [S.I.], v. 2, n. 4, p. 4-12, jan. 2013.
- JUDAWISASTRA, H.; HADYISWANTO, I.O.C.; WINIATI, W. The Effects of Demineralization Process on Diameter, Tensile Properties and Biodegradation of Chitosan Fiber. **Procedia Chemistry**, [S.L.], v. 4, p. 138-145, 2012.
- KAISER, P.; REICH, S.; GREINER, A.; FREITAG, R. Preparation of Biocomposite Microfibers Ready for Processing into Biologically Active Textile Fabrics for Bioremediation. **Macromolecular Bioscience**, [S.L.], v. 18, n. 7, p. 1800046, 12 jun. 2018.

- KAR, T.R.; SAMANTA, A.K.; SAJID, M.; KAWARE, R. UV protection and antimicrobial finish on cotton khadi fabric using a mixture of nanoparticles of zinc oxide and poly-hydroxy-amino methyl silicone. **Textile Research Journal**, [S.L.], v. 89, n. 11, p. 2260-2278, 2 ago. 2018.
- KNAUL, J.; HOOPER, M.; CHANYI, C.; CREBER, K.A.M.. Improvements in the drying process for wet-spun chitosan fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 69, n. 7, p. 1435-1444, 15 ago. 1998. Wiley.  
[http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19980815\)69:73.0.co;2-s](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19980815)69:73.0.co;2-s).
- KONG, M.; CHEN, X.G.; XING, K.; PARK, H.J. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. **International Journal of Food Microbiology**, [S.L.], v. 144, n. 1, p. 51-63, 15 nov. 2010.
- KUMAR, M.N.V R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive And Functional Polymers**, [S.L.], v. 46, n. 1, p. 1-27, nov. 2000.
- LAHARPE, K.M. de; KONDIAH, P.P.D.; MARIMUTHU, T.; CHOONARA, Y.E. Advances in carbohydrate-based polymers for the design of suture materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 261, p. 117860, jun. 2021.
- LEITE, C. E. D. V., SILVA, J. M. A., DA SILVA M. C., FOOK M. V. L., MACIEL, T. S., CRUZ, R. C. A. L. Fios de quitosana para aplicação como fio de sutura. **Revista Campo do Saber**, v. 4, p. 68-81, 2018.
- LIM, S.H.; HUDSON, S.M. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 223-269, 6 jan. 2003.
- LOOS, M. **Nanociência e nanotecnologia**: compósitos termofixos reforçados com nanotubos de carbono. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2014.
- LORD, P.R. **Handbook of Yarn Production**. [S.I.]: The Textile Institute, 2003.
- LIUDVINAVICIUTE, D.; RUTKAITE, R.; BENDORAITIENE, J.; KLIMAVICIUTE, R. Thermogravimetric analysis of caffeic and rosmarinic acid containing chitosan complexes. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 222, p. 115003, 15 oct. 2019.
- MATSUO, T. Fibre materials for advanced technical textiles. **Textile Progress**, [S.L.], v. 40, n. 2, p. 87-121, 13 jun. 2008.
- MEDEIROS, A.C.; ARAÚJO-FILHO, I.; CARVALHO, M.D.F.. Fios de sutura. **Journal of Surgical and Clinical Research**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 74, 2 mar. 2017.
- MOHAMMADKHANI, G.; RAMAMOORTHY, S.K.; ADOLFSSON, K.; MAHBOUBI, A.; HAKKARAINEN, M.; ZAMANI, A. New Solvent and Coagulating Agent for Development of Chitosan Fibers by Wet Spinning. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 13, p. 2121, 28 jun. 2021.

MOHANRAJ, V J; CHEN, Y. Nanoparticles - A review. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 561-573, 31 jul. 2007.

MOHEBBI, S.; NEZHAD, M.; ZARRINTAJ, P.; JAFARI, S.H.; GHOLIZADEH, S.S.; SAEB, M.R.; MOZAFARI, M. Chitosan in Biomedical Engineering: a critical review. **Current Stem Cell Research & Therapy**, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 93-116, 18 fev. 2019.

MORRIS, H.; MURRAY, R. **Medical textiles**. *Textile Progress*, [S.L.], v. 52, n. 1-2, p. 1-127, 2 abr. 2020.

MOURA, C.M.; MOURA, J.M; SOARES, N.M.; PINTO, L.A.A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S.L.], v. 50, n. 4, p. 351-355, abr. 2011.

MOURA, J.M.; FERREIRA, A.F.C.; SILVA, F.M.M.; RIZZI, J.; PINTO, L.A.A. Obtenção de quitina a partir de carapaças de siri (Maia squinado): uso de planejamento experimental na etapa de desmineralização. **Vetor**, [S.I.], v. 15, n. 1, p. 7-15, jan. 2005.

MUZZARELLI, R.A.A.; BOUDRANT, J.; MEYER, D.; MANNO, N.; DEMARCHIS, M.; PAOLETTI, M.G. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: a tribute to henri braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 87, n. 2, p. 995-1012, jan. 2012.

NATARAJ, D.; SAKKARA, S.; MEGHWAL, M.; REDDY, N. Crosslinked chitosan films with controllable properties for commercial applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 120, p. 1256-1264, dez. 2018.

NECHYPORCHUK, O.; NILSSON, T.Y.; ULMEFORS, H.; KÖHNKE, T. Wet Spinning of Chitosan Fibers: effect of sodium dodecyl sulfate adsorption and enhanced dope temperature. **ACS Applied Polymer Materials**, [S.L.], v. 2, n. 9, p. 3867-3875, 29 jul. 2020.

NETO, C.G.T.; GIACOMETTI, J.A.; JOB, A.; FERREIRA, F.C.; FONSECA, J.L.C.; PEREIRA, M.R. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 62, n. 2, p. 97-103, nov. 2005.

NOROUZI, M.A.; MONTAZER, M.; HARIFI, T.; KARIMI, P. Flower buds like PVA/ZnO composite nanofibers assembly: antibacterial, in vivo wound healing, cytotoxicity and histological studies. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 93, p. 106914, jan. 2021.

NOTARIO-PÉREZ, F.; MARTÍN-ILLANA, A.; CAZORLA-LUNA, R.; RUIZ-CARO, R.; VEIGA, M.D. Applications of Chitosan in Surgical and Post-Surgical Materials. **Marine Drugs**, [S.L.], v. 20, n. 6, p. 396, 15 jun. 2022.

- OGAWA, M.; MAIA, E.; FERNANDES, A.; NUNES, M.L.; OLIVEIRA, M.E.B.; FREITAS, S.T. Resíduos do beneficiamento do camarão cultivado: obtenção de pigmentos carotenóides. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 333-337, jun. 2007.
- OKUZAKI, H.; HARASHINA, Y.; YAN, H. Highly conductive PEDOT/PSS microfibers fabricated by wet-spinning and dip-treatment in ethylene glycol. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 256-261, jan. 2009.
- OYANE, A.; KIM, H. M.; FURUYA, T.; KOKUBO, T.; MIYAZAKI, T.; NAKAMURA, T. Preparation and assessment of revised simulated body fluids. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, [S.L.], v. 65, n. 2, p. 188-195, 2003.
- OZIPEK, B.; KARAKAS, H. Wet spinning of synthetic polymer fibers. **Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers**, [S.L.], p. 174-186, 2014.
- PAUL, R. **High Performance Technical Textile**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2019. 487 p.
- PETERSON, L.J. **Cirurgia oral e maxilofacial contemporânea**. 3. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
- PIRES, A.L.R.; BIERHALZ, A.C.K.; MORAES, A.M. BIOMATERIALS: types, applications, and market. **Química Nova**, [S.L.], v. 38, n. 7, p. 957-971, maio 2015.
- POINERN, G.E.J.; BRUNDAVANAM, S.; FAWCETT, D. Biomedical Magnesium Alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant. **American Journal of Biomedical Engineering**, [S.L.], v. 2, n. 6, p. 218-240, 7 jan. 2013.
- PROKHOROV, E.; LUNA-BÁRCENAS, G.; LIMÓN, J.M.Y.; SÁNCHEZ, A.G.; KOVALENKO, Y. Chitosan-ZnO Nanocomposites Assessed by Dielectric, Mechanical, and Piezoelectric Properties. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 9, p. 1991, 1 set. 2020.
- QIAN, L.; HINESTROZA, J.P. Application of Nanotechnology for high performance textiles. **Journal of Textile and Apparel, Technology and Management**, [S.I.], v. 4, n. 1, p. 1-7, set. 2004.
- QIU, B.; XU, X.F.; DENG, R.H.; XIA, G.Q.; SHANG, X.F.; ZHOU, P.H. Construction of chitosan/ZnO nanocomposite film by in situ precipitation. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 122, p. 82-87, fev. 2019.
- RAJENDRA, R; BALAKUMAR, C; AHAMMED, H.; JAYAKUMAR, S; VAIDEKI, K; RAJESH, E. Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 202-208, 6 set. 2010.

RATNER, B.; HOFFMANN, A.S; SCHOEN, F.J; LEMON, J.E. *et al.* **Biomaterials Science**: an introduction to materials in medicine. 3. ed. [S.I.]: Elsevier, 2013.

RODRIGUES, C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de quitosana-argila-ZnO**. 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

ROJAS-MARTÍNEZ, L.; FLORES-HERNANDEZ, C.G.; LÓPEZ-MARÍN, L.M.; MARTINEZ-HERNANDEZ, A.L.; THORAT, S.B.; VASQUEZ, C.D. Reyes; RIO-CASTILLO, A.; VELASCO-SANTOS, C. 3D printing of PLA composites scaffolds reinforced with keratin and chitosan: effect of geometry and structure. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 141, p. 110088, dez. 2020.

SHAHZADI, L.; CHAUDHRY, A.A.; ALEEM, A.R.; MALIK, M.H.; IJAZ, K.; AKHTAR, H.; ALVI, F.; KHAN, A.F.; REHMAN, I.U.; YAR, M. Development of K-doped ZnO nanoparticles encapsulated crosslinked chitosan based new membranes to stimulate angiogenesis in tissue engineered skin grafts. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 120, p. 721-728, dez. 2018.

SILVA, A.R.O. **Produção e avaliação de fios de sutura (simples e duplo torcidos) à base do biopolímero quitosana técnica de fiação úmida**. 2016. 46 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

SILVA, H.N.; SILVA, M.C.; SANTOS, F.S.F.; SILVA JÚNIOR, J.A.C.; BARBOSA, R.C.; FOOK, M.V.L. Chitosan Woven Meshes: influence of threads configuration on mechanical, morphological, and physiological properties. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 47, 25 dez. 2020. MDPI AG.

SILVA, M.C.; SILVA, H.N.; CRUZ, R.C.A.L.; AMOAH, S.K.S.; SILVA, S.M.L.; FOOK, M.V.L. N-Acetyl-D-Glucosamine-Loaded Chitosan Filaments Biodegradable and Biocompatible for Use as Absorbable Surgical Suture Materials. **Materials**, [S.L.], v. 12, n. 11, p. 1807, 4 jun. 2019.

SINGHI, B.; FORD, E.N.; KING, M.W. The effect of wet spinning conditions on the structure and properties of poly-4-hydroxybutyrate fibers. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, [S.L.], v. 109, n. 7, p. 982-989, 25 nov. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.34763>.

SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N.H.M.; ANN, L.C.; BAKHORI, S.K.M.; HASAN, H.; MOHAMAD, D.. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 219-242, 19 abr. 2015.

SPIN-NETO, R.; PAVONE, C.; FREITAS, R.M.; MARCANTONIO, R.A.C.; MARCANTONIO JUNIOR, E. Biomateriais à base de quitosana com aplicação

médica e odontológica: revisão da literatura. **Revista de Odontologia da Unesp**, Araraquara, v. 37, n. 2, p. 155-161, jan. 2008.

SRINAVASULU, K.; KUMAR, N.D. A REVIEW ON PROPERTIES OF SURGICAL SUTURES AND APPLICATIONS IN MEDICAL FIELD. **Impact Journals**, Andhra Pradesh, India, v. 2, n. 2, p. 85-96, fev. 2014.

SUBRAMANI, S.; THINAKARAN, N. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.L.], v. 106, p. 1-10, fev. 2017.

TAMURA, H.; FURUIKE, T.; NAIR, S.V.; JAYAKUMAR, R. Biomedical applications of chitin hydrogel membranes and scaffolds. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 84, n. 2, p. 820-824, 1 mar. 2011.

TAVARIA, F.K.; COSTA, E.M.; PINA-VAZ, I.; CARVALHO, M.F.; PINTADO, M.M. A quitosana como biomaterial odontológico: estado da arte. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 110-120, 2013.

TYLISZCZAK, B.; DRABCZYK, A.; KUDIACIK-KRAMARCZYK, S.; BIALIK, W.S.K.; KIJKOWSKA, R.; SOBCZAK-KUPIEC, A. Preparation and cytotoxicity of chitosan-based hydrogels modified with silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S.L.], v. 160, p. 325-330, dez. 2017.

UM, I.C.; KWEON, H.; LEE, K.G.; IHM, D.W. LEE, J.H.; PARK, Y.H. Wet spinning of silk polymer. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 34, n. 1-2, p. 89-105, abr. 2004. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.03.007>

VEGA-CÁZAREZ, C.A.; LÓPEZ-CERVANTES, J.; SÁNCHEZ-MACHADO, D.I.; MADERA-SANTANA, T.J.; SOTO-COTA, A.; RAMÍREZ-WONG, B. Preparation and Properties of Chitosan–PVA Fibers Produced by Wet Spinning. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.L.], v. 26, n. 3, p. 946-958, 5 abr. 2017.

VERBIČ, A.; GORJANC, M.; SIMONČIČ, B. Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: recent advances. **Coatings**, [S.L.], v. 9, n. 9, p. 550, 27 ago. 2019.

VICENTINI, D.S.; SMANIA, A.; LARANJEIRA, M.C.M. Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. **Materials Science and Engineering: C**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 503-508, maio 2010.

VIJU, S; THILAGAVATHI, G. Effect of chitosan coating on the characteristics of silk-braided sutures. **Journal of Industrial Textiles**, [S.L.], v. 42, n. 3, p. 256-268, 13 jan. 2012.

WANG, L. (ed.). Performance Testing of Textiles: methods, technology and applications (Woodhead Publishing Series in Textiles) (English edition). [S.I.]: Woodhead Publishing, 2016. 246 p.



- WIEGAND, C.; HIPLER, U.C. Polymer-based Biomaterials as Dressings for Chronic Stagnating Wounds. **Macromolecular Symposia**, [S.L.], v. 294, n. 2, p. 1-13, 26 ago. 2010.
- ZARGAR, V.; ASGHARI, M.; DASHTI, A. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. **Chembioeng Reviews**, [S.I.], v. 2, n. 3, p. 204-226, jun. 2015.
- ZAWADZKI, J.; KACZMAREK, H. Thermal treatment of chitosan in various conditions. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 80, n. 2, p. 394-400, 12 abr. 2010.
- ZENG, D.; LUO, X.; TU, R. Application of Bioactive Coatings Based on Chitosan for Soybean Seed Protection. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**, [S.L.], v. 2012, p. 1-5, 31 maio 2012.
- ZHANG, D. **Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers**. [S.I.]: Woodhead Publishing, 2014. 230 p.
- ZHANG, X.; HUA, H.; SHEN, X.; YANG, Q. In vitro degradation and biocompatibility of poly(L-lactic acid)/chitosan fiber composites. **Polymer**, [S.L.], v. 48, n. 4, p. 1005-1011, fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.028>.
- ZHANG, Z.; CHEN, Y.; GUO, J. ZnO nanorods patterned-textile using a novel hydrothermal method for sandwich structured-piezoelectric nanogenerator for human energy harvesting. **Physica e: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, [S.L.], v. 105, p. 212-218, jan. 2019.
- ZHU, X.; HOU, X.; MA, B.; XU, H.; YANG, Y. Chitosan/gallnut tannins composite fiber with improved tensile, antibacterial and fluorescence properties. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 226, p. 115311, dez. 2019.
- ZORNIO, C. **Preparação e caracterização do compelxo de inclusão  $\beta$ -ciclodextrina/(z)-jasmona e da fibra de algodão enxertada com B-ciclodextrina**. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- ZULKIFLI, F.H.; HUSSAIN, F.S.J.; RASAD, M.S.B.A.; YUSOFF, M.M. In vitro degradation study of novel HEC/PVA/collagen nanofibrous scaffold for skin tissue engineering applications. **Polymer Degradation and Stability**, [S.L.], v. 110, p. 473-481, dez. 2014.