

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

DOI: 10.22533/at.ed.5282313122

Luiza A. Mercante

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

Rodrigo Schneider

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

Murilo H.M. Facure

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

Rafaela S. Andre

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

Kelcilene Teodoro

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

Danilo Martins

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

Fernanda L. Migliorini

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

Daniel S. Correa

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

2.1 INTRODUÇÃO

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

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

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

2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ELETROFIÇÃO

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

2.2.1 Parâmetros da solução

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

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

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

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

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

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

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

2.2.2 Parâmetros do processo

2.2.2.1 *Voltagem*

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

2.2.2.2 *Vazão da solução polimérica*

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

2.2.2.3 *Distância de trabalho*

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

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

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

2.2.3 Parâmetros ambientais

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

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

2.3 VARIAÇÕES DO APARATO EXPERIMENTAL

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

2.3.1 Orientação: Horizontal e Vertical

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

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

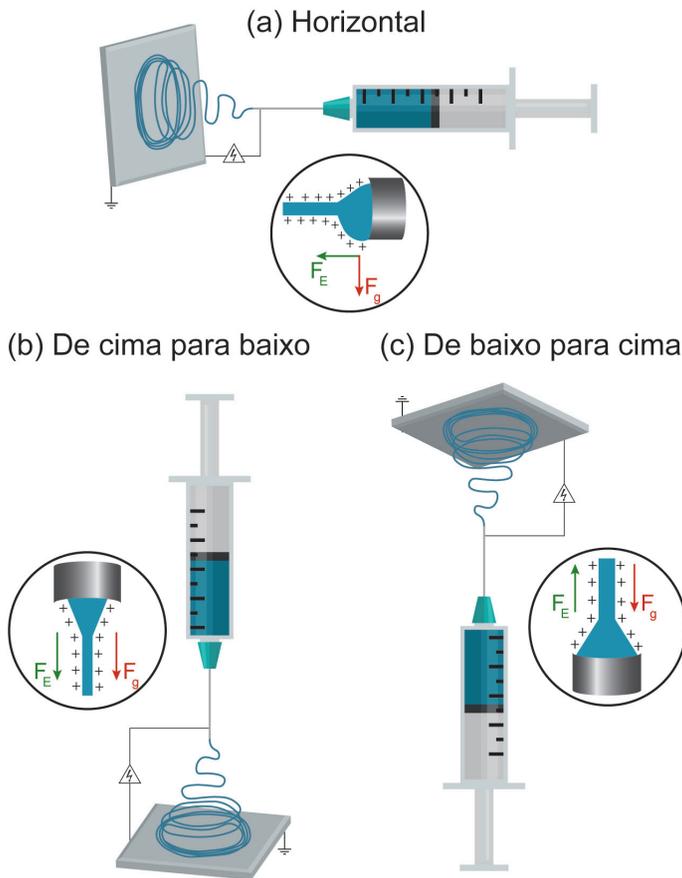


Figura 2.1. Representação esquemática das diferentes orientações de um sistema de eletrofiação: (a) horizontal, (b) vertical de cima para baixo e (c) vertical de baixo para cima. F_E : força eletrostática e F_g : força da gravidade.

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

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

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

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

2.3.2 Tipo do coletor

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

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

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

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

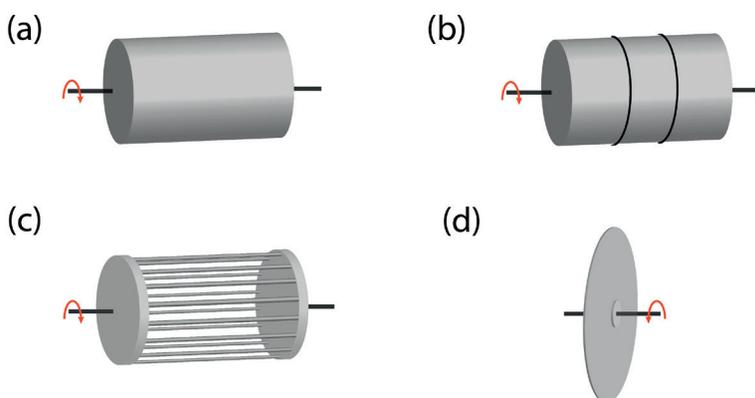


Figura 2.2. Representação esquemática de diferentes coletores rotatórios utilizados em sistemas de eletrofiação. (a) cilindro ou tambor, (b) cilindro envolvido com fios metálicos, (c) cilindro de arame e (d) disco rotatório.

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

Em tese, o formato do coletor pode ser escolhido de acordo com a aplicação desejada para as nanofibras produzidas e, por isso, diversos formatos já foram reportados na literatura. Coletores inclinados,^{48,49} anulares,⁵⁰ em formatos de funil⁵¹ e coletor de pontas,⁵² por exemplo, foram utilizados para aumentar a produtividade, produzir fibras alinhadas^{49,52} ou permitir a obtenção de estruturas 3D a partir das nanofibras produzidas.^{48,52-54}

2.3.3 Configuração do capilar

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

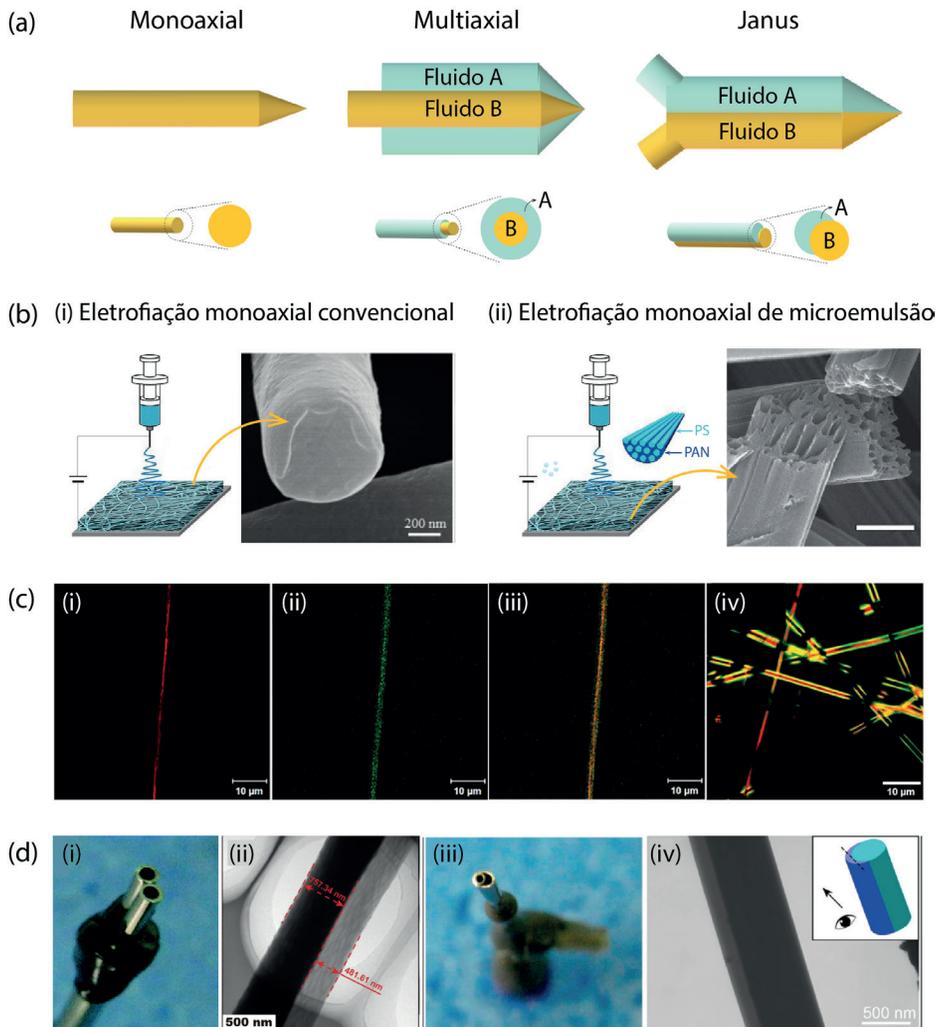


Figura 2.3. (a) Representações esquemáticas das configurações de capilares para obtenção de fibras monoaxiais, multiaxiais e Janus. (b) Exemplos de nanofibras obtidas pela técnica de eletrospinação monoaxial: (i) imagem de MEV da seção transversal de uma nanofibra monolítica de PVDF obtida pela técnica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

2.3.3.1 Monoaxial

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

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

2.3.3.2 Multiaxial

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

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

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

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

2.3.3.3 Side-by-side (Janus)

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

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

2.4 TIPOS DE FIBRAS ELETROFIADAS

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

Tipos de fibras eletrofiadas

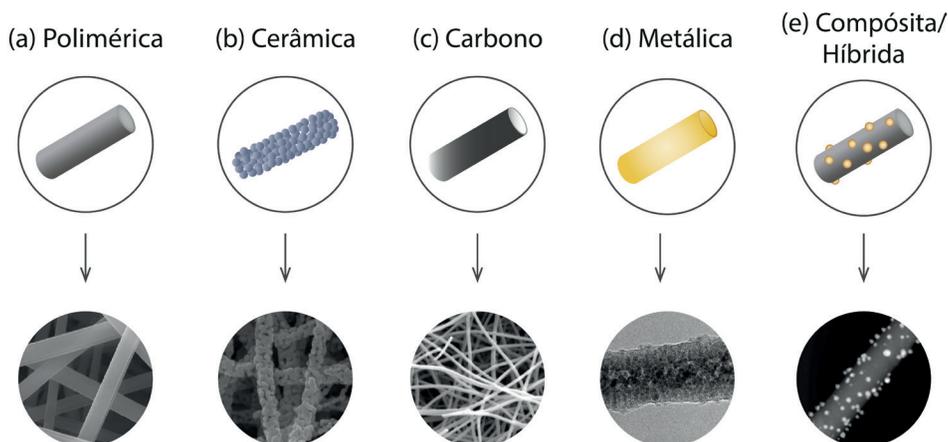


Figura 2.4. Representação esquemática (parte superior) e imagens de microscopia eletrônica (parte inferior) de diferentes tipos de nanofibras eletrofiadas: (a) polimérica. Reimpressa com permissão da referência ⁸⁵. Copyright 2012 American Chemical Society; (b) cerâmica. Reimpressa com permissão da referência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

2.4.1 Nanofibras poliméricas

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

2.4.2 Nanofibras de carbono, cerâmicas e metálicas

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

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

De modo similar, as nanofibras cerâmicas são obtidas a partir da eletrofiação de uma solução polimérica contendo precursores dos íons metálicos de interesse, seguida de tratamento térmico em temperatura adequada.⁷⁹ Neste caso, a solução polimérica vai conferir viscosidade adequada para a formação das fibras, além de atuar como matriz estrutural para manutenção da estrutura 1D após o tratamento térmico. O processo térmico subsequente é responsável pela remoção seletiva da matriz polimérica e cristalização da fase cerâmica. Materiais como ZnO, SnO₂, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Fe₃O₄, NiFe₂O₄ e BaTiO₃ são exemplos de fases que podem ser obtidas na forma de nanofibras por eletrofiação.⁸⁰ A depender da fase cerâmica desejada, a técnica de eletrofiação pode ser combinada ao método sol-gel.^{111,112} Para isso, a solução polimérica (gel) é combinada com uma suspensão coloidal estável do precursor metálico (sol), dando origem a um sistema sol-gel.

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

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

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

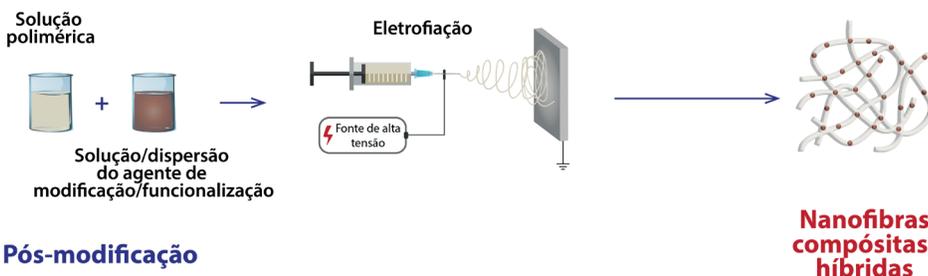
2.4.3 Nanofibras compósitas/híbridas

Nanocompósitos são um dos materiais mais pesquisados atualmente devido às propriedades mecânicas, químicas e elétricas de destaque.^{118,119} Esses nanomateriais são geralmente formados pela combinação de dois ou mais materiais constituintes com características físicas e químicas dissimilares, sendo que pelo menos uma das fases se encontra na escala nanométrica. Deste modo, nanofibras compósitas¹ podem ser obtidas combinando-se materiais distintos que podem ser orgânicos ou inorgânicos.^{84,110,120} Os materiais compósitos geralmente apresentam excelente desempenho devido ao efeito sinérgico dos materiais constituintes, possibilitando aplicações em diversas áreas.^{2,67,121,122}

As nanofibras compósitas/híbridas podem ser fabricadas empregando-se tanto a técnica de eletrofiação sozinha ou combinando-se a técnica com etapas adicionais.^{83,123} Ao empregar duas ou mais soluções precursoras no processo de eletrofiação, por exemplo, são obtidas nanofibras multifásicas, como nanofibras bifásicas do tipo núcleo-casca. Além disso, as nanofibras compósitas/híbridas podem ser preparadas através da incorporação de diferentes compostos e nanomateriais seguindo-se duas abordagens: (i) durante o processo de eletrofiação¹²⁴ e/ou (ii) após a obtenção das nanofibras,¹²⁵ conforme esquematizado na Figura 2.5. A primeira estratégia apresenta desafios, já que requer otimização dos parâmetros experimentais do processo de eletrofiação, bem como da composição da solução/dispersão a ser fiada.^{126,127} Dessa maneira, a mistura de diferentes tipos de materiais à solução polimérica pode, em alguns casos, ser pouco vantajosa para o processo de fabricação da fibra, uma vez que pode influenciar parâmetros experimentais como taxa de evaporação do solvente, viscosidade e condutividade elétrica da solução, impactando diretamente na fiabilidade, morfologia e propriedades das fibras.¹²⁷ Desta forma, a funcionalização após a obtenção das nanofibras vêm se destacando como uma alternativa promissora para explorar os grupos químicos funcionais dos polímeros utilizados na eletrofiação.¹²⁸

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

(a) Pré-modificação



(b) Pós-modificação

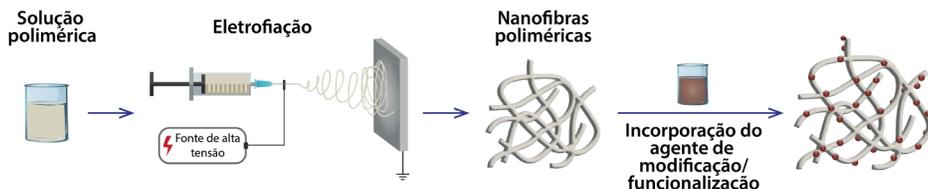


Figura 2.5. Esquema ilustrativo das abordagens de (a) pré-modificação e (b) pós-modificação empregadas para obtenção de nanofibras compostas/híbridas.

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

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

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

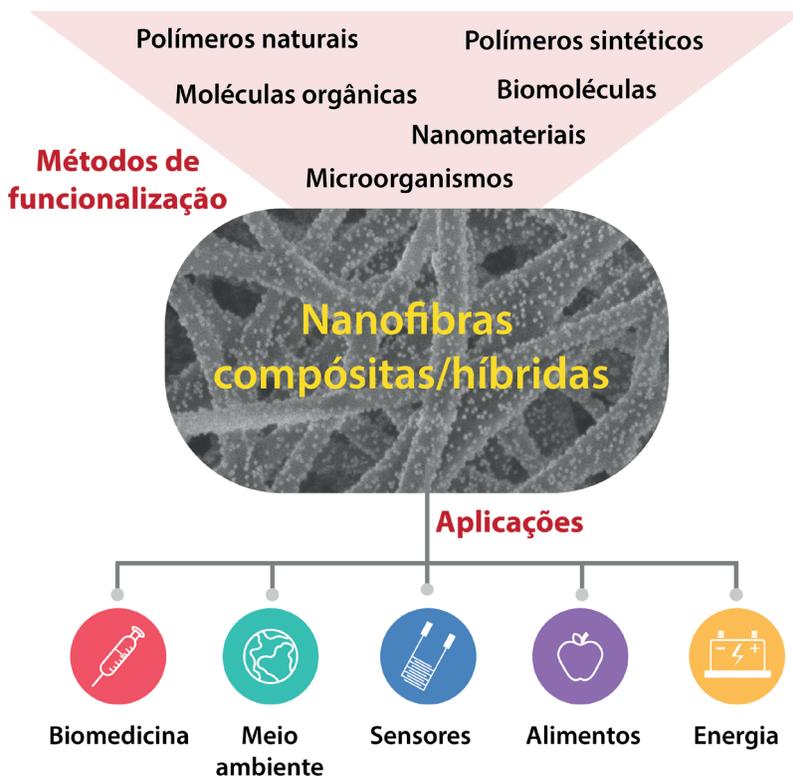


Figura 2.6. Esquema ilustrativo evidenciando os diferentes materiais/compostos que podem ser empregados para obtenção de nanofibras compósitas/híbridas, bem como as diversas aplicações possíveis.

2.5 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOFIBRAS

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

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

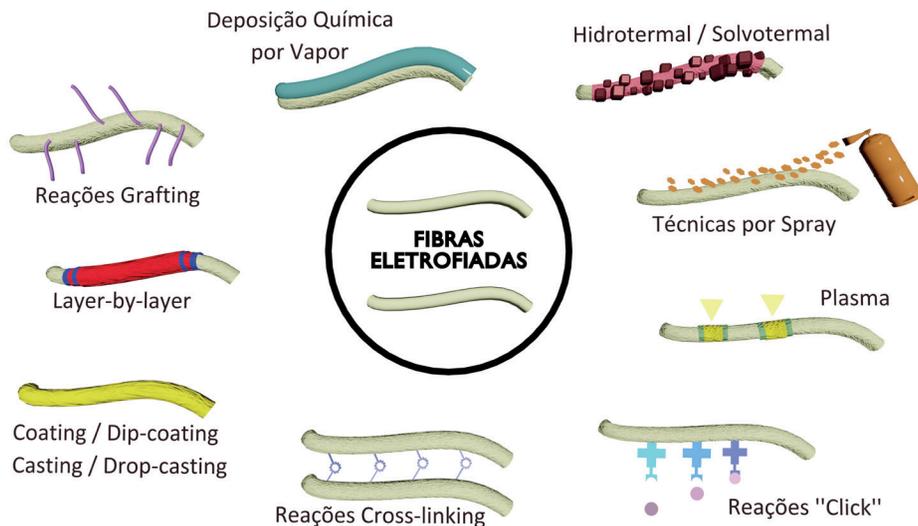


Figura 2.7. Ilustração dos principais métodos de modificações de superfícies de fibras eletrofiadas classificadas em relação às metodologias químicas, físicas e térmicas.

2.5.1 Modificações Químicas

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

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

Entre os agentes para modificação por reticulação, um dos mais utilizados é o glutaraldeído (GA).^{161,162} O GA é capaz de formar ligações covalentes com diferentes grupamentos funcionais (*e.g.*, hidroxila, amina, tiol) devido à alta reatividade dos grupamentos aldeídos presentes na sua estrutura. Além da metodologia de imersão das fibras em solução do agente de reticulação, a modificação por contato com o vapor e foto-indução de iniciador de agentes de reticulação também são descritas na literatura.¹⁶³ A reação de reticulação em vapor de GA de fibras eletrofiadas de PVA contendo nanopartículas de sílica, por exemplo, levou a um aumento na hidrofiliabilidade e na rugosidade superficial da membrana.¹⁶⁴ Dependendo da aplicação de interesse, o uso do GA deve ser evitado devido à sua toxicidade.¹⁶⁵ Nesses casos, outros agentes de reticulação podem ser empregados, como genipina,¹³ 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC)/N-hidroxisuccinamida (NHS),¹⁶⁰ glicose¹⁶⁶ e ácido cítrico.¹⁶⁷

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

As reações *click* pode ser empregadas para inserção de várias moléculas na superfície das fibras eletrofiadas, como peptídeos,¹⁶⁹ polímeros,¹⁷⁰ moléculas fluorescentes¹⁷¹ e ciclodextrinas.^{172,173} No caso das modificações por reações *click*, a especificidade e a velocidade da reação podem evitar reações paralelas e concorrentes, sendo apontada como outra vantagem deste tipo de modificação frente ao processo de grafitação.¹⁷⁴ Entretanto, como nem todas as funções orgânicas são susceptíveis a esse tipo reação, geralmente são necessárias etapas prévias de modificação dos grupamentos funcionais da superfície da fibra, o que pode ser apontado como uma desvantagem deste método.¹⁷⁵

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

2.5.2 Modificações Físicas

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

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

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

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

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

mesmo em superfícies rugosas, como é o caso das mantas eletrofiadas.^{207,208} A técnica de CVD foi, por exemplo, empregada para deposição de filme de carbono amorfo com espessura de 15 nm sobre nanofibras de Si/SiO₂ obtidas após a carbonização de fibras de PVA contendo tetra etil-orto-silicato (TEOS).²⁰⁹ O recobrimento com carbono por CVD foi conduzido por uma hora a 700 °C e 20 torrs utilizando acetileno.

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

Processos de modificação de nanofibras assistida pela temperatura em condições brandas induzem a rearranjos estruturais se forem conduzidos próximo ou acima da temperatura de transição vítrea do polímero²¹⁴, podendo causar alterações das propriedades físico-químicas²¹⁵, mecânicas-estruturais^{215,216} e no histórico térmico do polímero.²¹⁶ Por exemplo, membranas eletrofiadas de polietersulfona (PES) para sistemas de ultrafiltração foram termicamente tratadas a temperatura de 210 °C por 6 horas e demonstraram uma série de alterações nas propriedades das membranas após o tratamento. Foram observados efeitos no diâmetro da fibra, ângulo de contato, FTIR e propriedade mecânica.²¹⁵ Em outro trabalho, foram investigados os efeitos da temperatura, força e tempo de tratamento térmico conduzido com o auxílio de uma seladora a quente (do inglês, *hot-press* ou *heat-press*) sobre nanofibras de PAN.²¹⁷ Mantendo a força de 50 kN e tempo de 5 minutos, o efeito da temperatura foi bastante pronunciável, sendo observado aumento no diâmetro das fibras de 176 para 204 nm, como resultado da fusão e achatamento das fibras. Constatou-se ainda que o fator de qualidade (FQ) da membrana tratada a menor temperatura (110 °C, 5 kN, 5 min) foi superior ao da membrana tratada a maior temperatura (130 °C, 5 kN, 5 min). O FQ é um parâmetro relacionado à eficiência de filtração e queda de pressão para sistemas de filtração de ar, apresentando os valores de $\approx 0,0028$ e $\approx 0,0016$, respectivamente para a membrana modificada na menor temperatura e na maior temperatura.²¹⁷ Ainda com poucos trabalhos publicados na literatura, outra estratégia de modificação é a modificação mecânica das fibras por compressão (do inglês, *cold-press*), sendo que neste caso, a pressão atua compactando a rede tridimensional e diminuindo o volume livre entre as nanofibras.²¹⁸

2.5.3 Modificações Térmicas

Quando as modificações térmicas (ou termoquímicas) são conduzidas em temperaturas não brandas, ocorrem processos de decomposição das cadeias poliméricas, reações de oxidação, e evolução de gás carbônico (CO_2) e outros gases (H_2 , H_2O , CO).^{80,219,220} A decomposição pode ser realizada em duas diferentes atmosferas: na presença de oxigênio (calcinação)⁸⁰ ou na ausência de oxigênio (pirólise).²²⁰ Esses dois tratamentos térmicos em ambientes distintos podem transformar a fibra polimérica em fibra cerâmica¹¹⁰ ou em fibra de carbono,¹⁰⁶ como discutido na seção 2.5.

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

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

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

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

REFERÊNCIAS

1. Rodrigues, B. V. M.; Andre, R. da S.; Mercante, L. A.; Corrêa, D. S.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 197–232.
2. Mercante, L.; Andre, R.; Macedo, J.; Pavinatto, A.; Correa, D.; *Quim. Nova* **2021**, *44*, 717.
3. Haider, A.; Haider, S.; Kang, I.-K.; *Arab. J. Chem.* **2018**, *11*, 1165.
4. Doshi, J.; Reneker, D. H.; In *Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)*; IEEE, 1993; Vol. 3, pp. 1698–1703.
5. Wannatong, L.; Sirivat, A.; Supaphol, P.; *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1851.

6. Lu, C.; Chen, P.; Li, J.; Zhang, Y.; *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 915.
7. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298.
8. dos Santos, D. M.; Leite, I. S.; Bukzem, A. de L.; de Oliveira Santos, R. P.; Frollini, E.; Inada, N. M.; Campana-Filho, S. P.; *Carbohydr. Polym.* **2018**, *186*, 110.
9. Abolghasemzade, S.; Pourmadadi, M.; Rashedi, H.; Yazdian, F.; Kianbakht, S.; Navaei-Nigjeh, M.; *J. Mater. Chem. B* **2021**, *9*, 658.
10. Van Der Schueren, L.; De Schoenmaker, B.; Kalaoglu, Ö. I.; De Clerck, K.; *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1256.
11. Shenoy, S. L.; Bates, W. D.; Frisch, H. L.; Wnek, G. E.; *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 3372.
12. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C.; *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325.
13. dos Santos, D. M.; Chagas, P. A. M.; Leite, I. S.; Inada, N. M.; de Annunzio, S. R.; Fontana, C. R.; Campana-Filho, S. P.; Correa, D. S.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *142*, 521.
14. Sun, B.; Long, Y. Z.; Zhang, H. D.; Li, M. M.; Duvail, J. L.; Jiang, X. Y.; Yin, H. L.; *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 862.
15. Hayati, I.; Bailey, A. I.; Tadros, T. F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *117*, 205.
16. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 2387.
17. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. .; *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40*, 4585.
18. Shi, S.; Si, Y.; Han, Y.; Wu, T.; Iqbal, M. I.; Fei, B.; Li, R. K. Y.; Hu, J.; Qu, J.; *Adv. Mater.* **2022**, *2107938*, 2107938.
19. Veerabhadraiah, A.; Ramakrishna, S.; Angadi, G.; Venkatram, M.; Kanivebagilu Ananthapadmanabha, V.; Hebbale NarayanaRao, N. M.; Munishamaiah, K.; *Appl. Nanosci.* **2017**, *7*, 355.
20. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C.; *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 261.
21. Beachley, V.; Wen, X.; *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 663.
22. Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G.; Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 1197–1211.
23. Pelipenko, J.; Kristl, J.; Janković, B.; Baumgartner, S.; Kocbek, P.; *Int. J. Pharm.* **2013**, *456*, 125.
24. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 91.
25. Geng, X.; Kwon, O. H.; Jang, J.; *Biomaterials* **2005**, *26*, 5427.

26. Park, Y.-S.; Kim, J.; Oh, J. M.; Park, S.; Cho, S.; Ko, H.; Cho, Y.-K.; *Nano Lett.* **2020**, *20*, 441.
27. De Vrieze, S.; Van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagström, B.; Westbroek, P.; De Clerck, K.; *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1357.
28. Brown, T. D.; Dalton, P. D.; Hutmacher, D. W.; *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *56*, 116.
29. Fashandi, H.; Karimi, M.; *Polymer (Guildf)*. **2012**, *53*, 5832.
30. Ibrahim, H. M.; Klingner, A.; *Polym. Test.* **2020**, *90*, 106647.
31. Long, Y.-Z.; Yan, X.; Wang, X.-X.; Zhang, J.; Yu, M.; In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*; Ding, B.; Wang, X.; Yu, J. B. T.-E. N. and A., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 21–52.
32. Yang, C.; Jia, Z.; Xu, Z.; Wang, K.; Guan, Z.; Wang, L.; In *2009 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*; IEEE, 2009; pp. 204–207.
33. Suresh, S.; Becker, A.; Glasmacher, B.; *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 2448.
34. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H.; *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4836.
35. Taylor, G. I.; *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **1983**, *387*, 133.
36. Adomavičiute, E.; Stanys, S.; *Fibres Text. East. Eur.* **2011**, *87*, 34.
37. Stanger, J.; Tucker, N.; Wallace, A.; Larsen, N.; Staiger, M.; Reeves, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 1729.
38. Thenmozhi, S.; Dharmaraj, N.; Kadirvelu, K.; Kim, H. Y.; *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *217*, 36.
39. Islam, M. S.; Ang, B. C.; Andriyana, A.; Afifi, A. M.; *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1248.
40. Katta, P.; Alessandro, M.; Ramsier, R. D.; Chase, G. G.; *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2215.
41. Matthews, J. A.; Wnek, G. E.; Simpson, D. G.; Bowlin, G. L.; *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 232.
42. Becker, A.; Zernetsch, H.; Mueller, M.; Glasmacher, B.; *Curr. Dir. Biomed. Eng.* **2015**, *1*, 104.
43. Yuan, H.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; *Improving fiber alignment during electrospinning*; Afshari, M., Ed.; Elsevier Ltd., 2017.
44. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y.; *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1167.
45. Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y.; *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 361.
46. Secasanu, V. P.; Giardina, C. K.; Wang, Y.; *Biotechnol. Prog.* **2009**, *25*, 1169.
47. Teo, W. E.; Ramakrishna, S.; *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1878.

48. Zhou, Y.; Hu, Z.; Du, D.; Tan, G. Z.; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *100*, 3045.
49. Park, S. H.; Yang, D.-Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 1800.
50. Liu, C.-K.; Sun, R.-J.; Lai, K.; Sun, C.-Q.; Wang, Y.-W.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4467.
51. Li, N.; Hui, Q.; Xue, H.; Xiong, J.; *Mater. Lett.* **2012**, *79*, 245.
52. Rafique, J.; Yu, J.; Yu, J.; Fang, G.; Wong, K. W.; Zheng, Z.; Ong, H. C.; Lau, W. M.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063126.
53. Mi, S.; Kong, B.; Wu, Z.; Sun, W.; Xu, Y.; Su, X.; *Mater. Lett.* **2015**, *160*, 343.
54. Stocco, T. D.; Rodrigues, B. V. M.; Marciano, F. R.; Lobo, A. O.; *Mater. Lett.* **2017**, *196*, 221.
55. Macossay, J.; Marruffo, A.; Rincon, R.; Eubanks, T.; Kuang, A.; *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 180.
56. Hekmati, A. H.; Rashidi, A.; Ghazisaeidi, R.; Drean, J. Y.; *Text. Res. J.* **2013**, *83*, 1452.
57. Zaarour, B.; Zhu, L.; Huang, C.; Jin, X.; *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*, 285.
58. Li, Z.; Zhang, J. T.; Chen, Y. M.; Li, J.; Lou, X. W.; *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8850.
59. Xu, R.; Zhao, H.; Muhammad, H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Chen, M.; *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8509.
60. Yu, D. G.; Li, J. J.; Zhang, M.; Williams, G. R.; *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4542.
61. Wang, M.; Yu, D. G.; Williams, G. R.; Bligh, S. W. A.; *Pharmaceutics* **2022**, *14*.
62. Wang, K.; Liu, X. K.; Chen, X. H.; Yu, D. G.; Yang, Y. Y.; Liu, P.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2859.
63. Yarin, A. L.; *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 310.
64. Wendorff, J. H.; Agarwal, S.; Greiner, A.; *Electrospinning: Materials, Processing and Applications*; Wiley, 2012.
65. Ding, B.; Wang, X.; Yu, J.; *Electrospinning: nanofabrication and applications*; Elsevier, 2019.
66. Cavaliere, S.; *Electrospinning for advanced energy and environmental applications*; Cavaliere, S., Ed.; Taylor & Francis Group, LLC, 2016.
67. dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 45673.
68. Qin, X.; In *Electrospun Nanofibers*; Elsevier, 2017; pp. 41–71.
69. Kajekar, A. J.; Dodamani, B. M.; Isloor, A. M.; Karim, Z. A.; Cheer, N. B.; Ismail, A. F.; Shilton, S. J.; *Desalination* **2015**, *365*, 117.

70. Khalf, A.; Madihally, S. V.; *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2017**, *112*, 1.
71. Lv, H.; Yu, D.; Wang, M.; Ning, T.; *Mater. Highlights* **2021**, *2*, 18.
72. Wang, M. L.; Yu, D. G.; Bligh, S. W. A.; *Appl. Mater. Today* **2023**, *31*, 101766.
73. Wu, Z.; Li, L.; Liao, T.; Chen, X.; Jiang, W.; Luo, W.; Yang, J.; Sun, Z.; *Nano Today* **2018**, *22*, 62.
74. Yang, J.; Wang, K.; Yu, D.; Yang, Y.; Bligh, S. W. A.; Williams, G. R.; *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *111*, 110805.
75. Gupta, P.; Wilkes, G. L.; *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44*, 6353.
76. Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y.; *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1976.
77. Hu, X.; Liu, S.; Zhou, G.; Huang, Y.; Xie, Z.; Jing, X.; *J. Control. Release* **2014**, *185*, 12.
78. Panda, P. K.; *Trans. Indian Ceram. Soc.* **2007**, *66*, 65.
79. Wu, H.; Pan, W.; Lin, D.; Li, H.; *J. Adv. Ceram.* **2012**, *1*, 2.
80. Esfahani, H.; Jose, R.; Ramakrishna, S.; *Materials (Basel)*. **2017**, *10*, 1238.
81. Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S.; *Handbook of Nanomaterials*; Vajtai, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, Heidelberg, 2013.
82. Inagaki, M.; Yang, Y.; Kang, F.; *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2547.
83. Manjumeena, R.; Elakkiya, T.; Duraibabu, D.; Feroze Ahamed, A.; Kalaichelvan, P. T.; Venkatesan, R.; *J. Biomater. Appl.* **2015**, *29*, 1039.
84. Sawicka, K. M.; Gouma, P.; *J. Nanoparticle Res.* **2006**, *8*, 769.
85. Wold, K. A.; Damodaran, V. B.; Suazo, L. A.; Bowen, R. A.; Reynolds, M. M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3022.
86. Kim, S. J.; Jung, H.; Lee, C.; Kim, M. H.; Lee, Y.; *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8613.
87. Khalily, M. A.; Yurderi, M.; Haider, A.; Bulut, A.; Patil, B.; Zahmakiran, M.; Uyar, T.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 26162.
88. Wu, H.; Zhang, R.; Liu, X.; Lin, D.; Pan, W.; *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3506.
89. Wen, Y.; Zhu, H.; Zhang, L.; Hao, J.; Wang, C.; Zhang, S.; Lu, S.; Zhang, M.; Du, M.; *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 2013.
90. Li, Y.; Yin, X.; Yu, J.; Ding, B.; *Compos. Commun.* **2019**, *15*, 6.

91. de Faria, A. F.; Perreault, F.; Shaulsky, E.; Arias Chavez, L. H.; Elimelech, M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12751.
92. Abideen, Z. U.; Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Kim, J.-Y.; Mirzaei, A.; Kim, H. W.; Kim, S. S.; *J. Korean Ceram. Soc.* **2017**, *54*, 366.
93. Liao, S.; Li, B.; Ma, Z.; Wei, H.; Chan, C.; Ramakrishna, S.; *Biomed. Mater.* **2006**, *1*, R45.
94. Ji, X.; Wang, P.; Su, Z.; Ma, G.; Zhang, S.; *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 181.
95. Mishra, R. K.; Mishra, P.; Verma, K.; Mondal, A.; Chaudhary, R. G.; Abolhasani, M. M.; Loganathan, S.; *Electrospinning production of nanofibrous membranes*; Springer International Publishing, 2019; Vol. 17.
96. Rather, A. H.; Khan, R. S.; Wani, T. U.; Beigh, M. A.; Sheikh, F. A.; *Biotechnol. Bioeng.* **2022**, *119*, 9.
97. Liu, Z.; Ramakrishna, S.; Liu, X.; *APL Bioeng.* **2020**, *4*, 030901.
98. Dziemidowicz, K.; Sang, Q.; Wu, J.; Zhang, Z.; Zhou, F.; Lagaron, J. M.; Mo, X.; Parker, G. J. M.; Yu, D.-G.; Zhu, L.-M.; Williams, G. R.; *J. Mater. Chem. B* **2021**, *9*, 939.
99. Eatemadi, A.; Daraee, H.; Zarghami, N.; Yar, H. M.; Akbarzadeh, A.; *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* **2016**, *44*, 111.
100. Chinnappan, A.; Baskar, C.; Baskar, S.; Ratheesh, G.; Ramakrishna, S.; *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 12657.
101. Wang, C.; Wang, J.; Zeng, L.; Qiao, Z.; Liu, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Ding, J.; *Molecules* **2019**, *24*, 834.
102. Valizadeh, A.; Bakhtiari, M.; Akbarzadeh, A.; Salehi, R.; Frakhani, S. M.; Ebrahimi, O.; Rahmatiyamchi, M.; Davaran, S.; *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.* **2016**, *44*, 504.
103. Sigmund, W.; Yuh, J.; Park, H.; Maneeratana, V.; Pyrgiotakis, G.; Daga, A.; Taylor, J.; Nino, J. C.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 395.
104. Zhang, B.; Yu, Y.; Xu, Z.-L.; Abouali, S.; Akbari, M.; He, Y.-B.; Kang, F.; Kim, J.-K.; *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301448.
105. Ali, A. B.; Slawig, D.; Schlosser, A.; Koch, J.; Bigall, N. C.; Renz, F.; Tegenkamp, C.; Sindelar, R.; *Carbon N. Y.* **2021**, *172*, 283.
106. Nie, G.; Zhao, X.; Luan, Y.; Jiang, J.; Kou, Z.; Wang, J.; *Nanoscale* **2020**, *12*, 13225.
107. Faccini, M.; Borja, G.; Boerrigter, M.; Morillo Martín, D.; Martínez Crespiera, S.; Vázquez-Campos, S.; Aubouy, L.; Amantia, D.; *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1.
108. Agyemang, F. O.; Tomboc, G. M.; Kwofie, S.; Kim, H.; *Electrochim. Acta* **2018**, *259*, 1110.
109. Weng, W.; Kurihara, R.; Wang, J.; Shiratori, S.; *Compos. Commun.* **2019**, *15*, 135.

110. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4026.
111. Katoch, A.; Choi, S.-W.; Kim, S. S.; *Met. Mater. Int.* **2015**, *21*, 213.
112. Silva, A. dos S. da; Santos, J. H. Z. dos; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 459–496.
113. Albetran, H.; O'Connor, B. H.; Low, I. M.; *Mater. Des.* **2016**, *92*, 480.
114. Szilágyi, I. M.; Santala, E.; Heikkilä, M.; Kemell, M.; Nikitin, T.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Ritala, M.; Leskelä, M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 73.
115. Khalil, A.; Singh Lalia, B.; Hashaikeh, R.; Khraisheh, M.; *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 171301.
116. Hansen, N. S.; Cho, D.; Joo, Y. L.; *Small* **2012**, *8*, 1510.
117. Barakat, N. A. M.; Khalil, K. A.; Mahmoud, I. H.; Kanjwal, M. A.; Sheikh, F. A.; Kim, H. Y.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15589.
118. Singh, N. B.; Agarwal, S.; *Emerg. Mater. Res.* **2016**, *5*, 5.
119. Martins, D.; Migliorini, F. L.; Teodoro, K. B. R.; Facure, M. H. M.; Corrêa, D. S.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 133–170.
120. Mohammadalizadeh, Z.; Bahremandi-Toloue, E.; Karbasi, S.; *React. Funct. Polym.* **2022**, *172*, 105202.
121. Andre, R. S.; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Mater. Des.* **2018**, *156*, 154.
122. Terra, I.; Mercante, L.; Andre, R.; Correa, D.; *Biosensors* **2017**, *7*, 61.
123. Sahay, R.; Kumar, P. S.; Sridhar, R.; Sundaramurthy, J.; Venugopal, J.; Mhaisalkar, S. G.; Ramakrishna, S.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12953.
124. Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Pena, R. B.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 431.
125. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *443*, 18.
126. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Pereira, T. S.; Migliorini, F. L.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; *Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, 100048.
127. Schneider, R.; Facure, M. H. M.; Chagas, P. A. M.; Andre, R. S.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100430.
128. Chen, H.; Huang, M.; Liu, Y.; Meng, L.; Ma, M.; *Sci. Total Environ.* **2020**, *739*, 139944.

129. Karagoz, S.; Burak Kiremitler, N.; Sarp, G.; Pekdemir, S.; Salem, S.; Goksu, A. G.; Serdar Onses, M.; Sozdutmaz, I.; Sahmetlioglu, E.; Ozkara, E. S.; Ceylan, A.; Yilmaz, E.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 5678.
130. Huang, C.; Dong, J.; Zhang, Y.; Chai, S.; Wang, X.; Kang, S.; Yu, D.; Wang, P.; Jiang, Q.; *Mater. Des.* **2021**, *212*, 110240.
131. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Facure, M. H. M.; Fugikawa-Santos, L.; Correa, D. S.; *Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, 100050.
132. Zhang, P.; Zhao, X.; Ji, Y.; Ouyang, Z.; Wen, X.; Li, J.; Su, Z.; Wei, G.; *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2487.
133. Yang, L.; Zhang, L.; Li, C.; *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *200*, 108429.
134. Liu, Y.; Wang, S.; Lan, W.; Qin, W.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *121*, 1329.
135. Tambakoozadeh, N.; Youssefi, M.; Semnani, D.; *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30*, 2819.
136. Al-Dhahebi, A. M.; Gopinath, S. C. B.; Saheed, M. S. M.; *Nano Converg.* **2020**, *7*, 27.
137. Neibolts, N.; Platnieks, O.; Gaidukovs, S.; Barkane, A.; Thakur, V. K.; Filipova, I.; Mihai, G.; Zelca, Z.; Yamaguchi, K.; Enachescu, M.; *Mater. Today Chem.* **2020**, *17*, 100301.
138. Rossin, A.; de Oliveira, É.; de Moraes, F.; da S. Júnior, R.; Scheidt, D.; Caetano, W.; Hioka, N.; Dragunski, D.; *Quim. Nova* **2020**, *43*, 613.
139. Su, Z.; Ding, J.; Wei, G.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52598.
140. Zhang, M.; Zhao, X.; Zhang, G.; Wei, G.; Su, Z.; *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 1699.
141. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; *Carbohydr. Polym.* **2019**, *207*, 747.
142. Teodoro, K. B. R.; Sanfelice, R. C.; Migliorini, F. L.; Pavinatto, A.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; *ACS Sensors* **2021**, *6*, 2473.
143. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Christinelli, W. A.; Correa, D. S.; *Carbohydr. Polym.* **2019**, *212*, 235.
144. Teodoro, K. B. R.; Shimizu, F. M.; Scagion, V. P.; Correa, D. S.; *Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *290*, 387.
145. Liu, Y.; Hao, M.; Chen, Z.; Liu, L.; Liu, Y.; Yang, W.; Ramakrishna, S.; *Curr. Opin. Biomed. Eng.* **2020**, *13*, 174.
146. Soares, J. C.; Iwaki, L. E. O.; Soares, A. C.; Rodrigues, V. C.; Melendez, M. E.; Fregnani, J. H. T. G.; Reis, R. M.; Carvalho, A. L.; Corrêa, D. S.; Oliveira, O. N.; *ACS Omega* **2017**, *2*, 6975.

147. Baek, J.; Lee, E.; Lotz, M. K.; D'Lima, D. D.; *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2020**, *23*, 102090.
148. Bonani, W.; Motta, A.; Migliaresi, C.; Tan, W.; *Langmuir* **2012**, *28*, 13675.
149. Agarwal, S.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1317.
150. Sagitha, P.; Reshmi, C. R.; Sundaran, S. P.; Sujith, A.; *Eur. Polym. J.* **2018**, *105*, 227.
151. Lim, D.-J.; *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5444.
152. Bhattacharya, A.; Misra, B. N.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 767.
153. Moses, J. E.; Moorhouse, A. D.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249.
154. Guebitz, G. M.; Cavaco-Paulo, A.; *Trends Biotechnol.* **2008**, *26*, 32.
155. Roghani-Mamaqani, H.; Haddadi-Asl, V.; Salami-Kalajahi, M.; *Polym. Rev.* **2012**, *52*, 142.
156. Jassal, M.; Bhowmick, S.; Sengupta, S.; Patra, P. K.; Walker, D. I.; *Environ. Eng. Sci.* **2014**, *31*, 288.
157. Luickx, N.; Van den Vreken, N.; D'Oosterlinck, W.; Van der Schueren, L.; Declercq, H.; De Clerck, K.; Cornelissen, M.; Verbeeck, R.; *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2015**, *103*, 511.
158. Chen, J.; Chu, B.; Hsiao, B. S.; *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *79A*, 307.
159. Khaliliazar, S.; Akbari, S.; Kish, M. H.; *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 593.
160. Sadeghi, A. R.; Nokhasteh, S.; Molavi, A. M.; Khorsand-Ghayeni, M.; Naderi-Meshkin, H.; Mahdizadeh, A.; *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *66*, 130.
161. Rahmani, F.; Ziyadi, H.; Baghali, M.; Luo, H.; Ramakrishna, S.; *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 2779.
162. Mirzaeei, S.; Taghe, S.; Asare-Addo, K.; Nokhodchi, A.; *AAPS PharmSciTech* **2021**, *22*, 170.
163. Campiglio, C. E.; Contessi Negrini, N.; Farè, S.; Draghi, L.; *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 2476.
164. Hou, D.; Ding, C.; Li, K.; Lin, D.; Wang, D.; Wang, J.; *Desalination* **2018**, *428*, 240.
165. Beauchamp, R. O.; St Clair, M. B. G.; Fennell, T. R.; Clarke, D. O.; Morgan, K. T.; Karl, F. W.; *Crit. Rev. Toxicol.* **1992**, *22*, 143.
166. Deng, L.; Li, Y.; Feng, F.; Zhang, H.; *Food Hydrocoll.* **2019**, *87*, 1.
167. Ding, J.; Lai, R.; Chen, W.; He, M.; Zhu, G.; Huang, S.; Yin, G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 1.
168. Imani, F.; Karimi-Soflou, R.; Shabani, I.; Karkhaneh, A.; *Polymer (Guildf)*. **2021**, *218*, 123487.

169. Fang, J.; Ye, S.-H.; Wang, J.; Zhao, T.; Mo, X.; Wagner, W. R.; *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1622.
170. Yin, G.; Chen, G.; Zhou, Z.; Li, Q.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 33356.
171. Lancuški, A.; Fort, S.; Bossard, F.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6499.
172. Celebioglu, A.; Demirci, S.; Uyar, T.; *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 581.
173. Fu, G.-D.; Xu, L.-Q.; Yao, F.; Li, G.-L.; Kang, E.-T.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2424.
174. Goodge, K.; Frey, M.; *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1.
175. Chang, Z.; Xu, Y.; Zhao, X.; Zhang, Q.; Chen, D.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2804.
176. Atram, R. R.; Bhuse, V. M.; Atram, R. G.; Wu, C.; Koinkar, P.; Kondawar, S. B.; *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *262*, 124253.
177. Atram, R. R.; Bhuse, D. V.; Bhuse, V. M.; Atram, R. G.; Kondawar, S. B.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32*, 13787.
178. Sonwane, N. D.; Kondawar, S. B.; *Mater. Lett.* **2021**, *303*, 130566.
179. Yanilmaz, M.; Dirican, M.; Asiri, A. M.; Zhang, X.; *J. Energy Storage* **2019**, *24*, 100766.
180. Tian, D.; Lu, X.; Nie, G.; Gao, M.; Song, N.; Wang, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 389.
181. Pavinatto, A.; Soares, A. C.; Torres, B. B. M.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 303–326.
182. Barros, A. de; Soares, J. C.; Cruz, V. R. da; Jr., A. R.; In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 275–302.
183. Aziz, F.; Ismail, A. F.; *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *39*, 416.
184. Vahlas, C.; Caussat, B.; Serp, P.; Angelopoulos, G. N.; *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2006**, *53*, 1.
185. Vandenabeele, C. R.; Lucas, S.; *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2020**, *139*, 100521.
186. Gali, K. K.; Soundararajan, N.; Katiyar, V.; Sivaprakasam, S.; *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *13*, 686.
187. Qian, Y.; Zhou, X.; Zhang, F.; Diekwisch, T. G. H.; Luan, X.; Yang, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 37381.
188. Nilebäck, L.; Chouhan, D.; Jansson, R.; Widhe, M.; Mandal, B. B.; Hedhammar, M.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 31634.
189. Chooi, W. H.; Ong, W.; Murray, A.; Lin, J.; Nizetic, D.; Chew, S. Y.; *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 3019.

190. Zhao, L.; Duan, G.; Zhang, G.; Yang, H.; He, S.; Jiang, S.; *Nanomaterials* **2020**, *10*, 150.
191. Mushtaq, M.; Wasim, M.; Naeem, M.; Khan, M.; Yue, S.; Saba, H.; Hussain, T.; Siddiqui, M.; Farooq, A.; Wei, Q.; *Coatings* **2020**, *10*, 484.
192. Contreras-Martínez, J.; Mohsenpour, S.; Ameen, A. W.; Budd, P. M.; García-Payo, C.; Khayet, M.; Gorgojo, P.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 42635.
193. Liang, T.; Liang, W. H.; Cao, J. H.; Wu, D. Y.; *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 2578.
194. Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Rydzek, G.; Ji, Q.; Yonamine, Y.; Wu, K. C.-W.; Hill, J. P.; *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 36.
195. Wang, D.-P.; Jin, K.-Y.; Zhao, P.; Lin, Q.; Kang, K.; Hai, J.; *Int. J. Nanomedicine* **2021**, *Volume 16*, 3661.
196. Wu, K.; Zhang, X.; Yang, W.; Liu, X.; Jiao, Y.; Zhou, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *390*, 838.
197. Dai, F.; Yu, J.; Yuan, M.; Deng, Z.; Wang, Y.; Fan, Y.; Deng, H.; Cheng, Y.; *Mater. Des.* **2021**, *205*, 109717.
198. Zhou, Z.; Panatdasirisuk, W.; Mathis, T. S.; Anasori, B.; Lu, C.; Zhang, X.; Liao, Z.; Gogotsi, Y.; Yang, S.; *Nanoscale* **2018**, *10*, 6005.
199. Xiao, W.; Song, J.; Huang, L.; Yang, Z.; Qiao, Q.; *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 29212.
200. Atangana Etogo, C.; Huang, H.; Hong, H.; Liu, G.; Zhang, L.; *Energy Storage Mater.* **2020**, *24*, 167.
201. Schneider, R.; Facure, M. H. M.; Alvarenga, A. D.; Chagas, P. A. M.; Dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 4881.
202. Su, J.; Yang, G.; Cheng, C.; Huang, C.; Xu, H.; Ke, Q.; *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *507*, 386.
203. Liu, H. Y.; Hsieh, H. C.; Chen, J. Y.; Shih, C. C.; Lee, W. Y.; Chiang, Y. C.; Chen, W. C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1.
204. Ge, J.; Zong, D.; Jin, Q.; Yu, J.; Ding, B.; *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705051.
205. Ge, J.; Jin, Q.; Zong, D.; Yu, J.; Ding, B.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 16183.
206. Jiang, D. H.; Chiu, P. C.; Cho, C. J.; Veeramuthu, L.; Tung, S. H.; Satoh, T.; Chiang, W. H.; Cai, X.; Kuo, C. C.; *Nanomaterials* **2019**, *9*.
207. Chen, C.; Li, G.; Lu, Y.; Zhu, J.; Jiang, M.; Hu, Y.; Cao, L.; Zhang, X.; *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 1751.
208. Manikandan, M.; Manimuthu, P.; Venkateswaran, C.; *AIP Conf. Proc.* **2014**, *1576*, 194.
209. Dirican, M.; Yanilmaz, M.; Fu, K.; Yildiz, O.; Kizil, H.; Hu, Y.; Zhang, X.; *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A2197.

210. Yoo, H. S.; Kim, T. G.; Park, T. G.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2009**, *61*, 1033.
211. Ma, Z.; Kotaki, M.; Yong, T.; He, W.; Ramakrishna, S.; *Biomaterials* **2005**, *26*, 2527.
212. Hawker, M. J.; Pegalajar-Jurado, A.; Fisher, E. R.; *Plasma Process. Polym.* **2015**, *12*, 846.
213. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H.; *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24*, 1.
214. Wang, Z.; Sahadevan, R.; Crandall, C.; Menkhaus, T. J.; Fong, H.; *J. Memb. Sci.* **2020**, *611*, 118327.
215. Al-Husaini, I. S.; Yusoff, A. R. M.; Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Al-Abri, M. Z.; Al-Ghafri, B. N.; Wirzal, M. D. H.; *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *212*, 205.
216. Ma, Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S.; *J. Memb. Sci.* **2006**, *272*, 179.
217. Roche, R.; Yalcinkaya, F.; *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 97.
218. Zhao, G.; Gong, S.; Wang, H.; Ren, J.; Wang, N.; Yang, Y.; Gao, G.; Chen, S.; Li, L.; *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **2021**, *8*, 855.
219. Chen, W.; Wang, H.; Lan, W.; Li, D.; Zhang, A.; Liu, C.; *Ind. Crops Prod.* **2021**, *170*, 113700.
220. Harussani, M. M.; Sapuan, S. M.; Rashid, U.; Khalina, A.; Ilyas, R. A.; *Sci. Total Environ.* **2022**, *803*, 149911.
221. Chen, Y. M.; Yu, X. Y.; Li, Z.; Paik, U.; Lou, X. W. (David); *Sci. Adv.* **2016**, *2*, 1.
222. Jia, B.-B.; Wang, J.-N.; Wu, J.; Li, C.-J.; *Chem. Eng. J.* **2014**, *254*, 98.
223. Zhang, C. L.; Jiang, Z. H.; Lu, B. R.; Liu, J. T.; Cao, F. H.; Li, H.; Yu, Z. L.; Yu, S. H.; *Nano Energy* **2019**, *61*, 104.
224. Petrović, Ž.; Ristić, M.; Marciuš, M.; Ivanda, M.; Đurina, V.; Musić, S.; *Mater. Lett.* **2016**, *176*, 278.
225. Wang, J.; Huang, F.; Wang, X.; Wan, Y.; Xue, Y.; Cai, N.; Chen, W.; Yu, F.; *Process Biochem.* **2019**, *83*, 35.
226. Mosaad, K. E.; Shoueir, K. R.; Saied, A. H.; Dewidar, M. M.; *Ann. Biomed. Eng.* **2021**, *49*, 2006.
227. Avossa, J.; Herwig, G.; Toncelli, C.; Itel, F.; Rossi, R. M.; *Green Chem.* **2022**, *24*, 2347.

SOBRE OS AUTORES



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

<http://lattes.cnpq.br/4746829076971556>



RODRIGO SCHNEIDER: Recebeu seu diploma de Bacharel em Química em 2016 pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNOESTE), o título de Mestre em Química em 2018 pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e o título de Doutor em Química pela UFSCar onde desenvolve seu projeto no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação, sob orientação do Dr. Daniel S. Correa. Durante o Doutorado ele realizou estágio no State University of New York, Buffalo/NY (EUA), sob orientação do Dr. Haiqing Lin. Atualmente é Pós-Doutor na Embrapa Instrumentação. Suas áreas de pesquisa de interesse incluem a síntese e caracterização de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) e síntese e caracterização de nanofibras compósitas para aplicações ambientais.

<http://lattes.cnpq.br/8667292843233423>



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

<http://lattes.cnpq.br/4173216607463824>



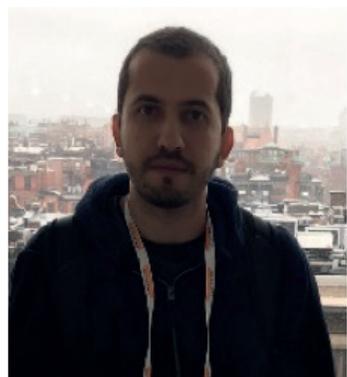
RAFAELA DA SILVEIRA ANDRE: Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade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

<http://lattes.cnpq.br/4843978824084924>



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

<http://lattes.cnpq.br/3203774759570089>



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

<http://lattes.cnpq.br/3932323253589858>



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



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