UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Artes, Ciências e Humanidades

AGATHA CRISTINE CARRETERO

Desenvolvimento de fibras têxteis à base de polímeros
naturais para aplicações médicas

São Paulo

2013

AGATHA CRISTINE CARRETERO

Desenvolvimento de fibras têxteis à base de polímeros
naturais para aplicações médicas

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Têxtil e Moda da
Escola de Artes, Ciências e
Humanidades da Universidade de São
Paulo, como requisito para a obtenção
do título de Mestre.

Orientadora: Prof. Dr^a Silgia Aparecida
da Costa

São Paulo

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

Biblioteca

Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo

Carretero, Agatha Cristine

Desenvolvimento de fibras têxteis à base de polímeros naturais para aplicações médicas / Agatha Cristine Carretero ; orientadora Silgia Aparecida da Costa. – São Paulo, 2013.

93 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo.

Versão original.

1. Fibras têxteis. 2. Fibras têxteis – Análise físico-química. 3. Quitosana. 4. Alginatos. 5. Biomateriais poliméricos. 6. Tecnologia têxtil. I. Costa, Silgia Aparecida da, orient. II. Título.

CDD 22.ed. – 677.02832

Agatha Cristine Carretero

Prof. Dr^a Silgia Aparecida da Costa

São Paulo

2013

Nome: CARRETERO, Agatha Cristine

Título: Desenvolvimento de fibras têxteis à base de polímeros naturais para aplicações médicas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- graduação em Têxtil e Moda da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____
Julgamento: _____

Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Julgamento: _____

Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Julgamento: _____

Instituição: _____
Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do mestrado.

À Escola de Artes, Ciências e Humanidades (EACH – USP) pelo apoio e infraestrutura oferecida para realização dos experimentos.

À Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF – USP) pela parceria.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Prof. Dra. Silgia Costa por sua orientação, por sua transferência de conhecimento, contribuindo para meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

À Prof. Dra. Sirlene Costa por sua ajuda fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos, Daniela Furuya, Carol Lima, Thais Gonzalez, Mariana Brites e Giovana Melin, e funcionários, Ervin Sriubas e Kelliton Francisco, do Grupo de Pesquisa em Têxteis Técnicos pela amizade e companheirismo durante o desenvolvimento prático deste trabalho.

À Amanda Carretero e Pamela Gambarra, por colaborarem nos longos dias e noites, durante o trabalho escrito.

Ao Fernando Cobo, por sempre me incentivar, não me deixar abater, e saber o real significado e dificuldade de uma carreira acadêmica, meu muito obrigado!

Ao meu avô, Miguel Carretero, responsável por colaborar pelo início da minha vida acadêmica na Universidade de São Paulo.

Aos meus pais, Bernadete e Miguel, que nunca mediram esforços para a conclusão desta etapa, por seu orgulho, e por sempre me fazerem dar o melhor de mim.

CARRETERO, A.C. **Desenvolvimento de fibras têxteis à base de polímeros naturais para aplicações médicas.** 2012. Qualificação (Mestrado) – Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Dentre a grande variedade de polímeros naturais que podem ser aplicados na área médica, a quitosana e o alginato têm sido amplamente destacados. A quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina que é extraída do exoesqueleto de crustáceos, ou seja, de rejeitos da indústria pesqueira. O alginato é um polissacarídeo obtido de algas, muito utilizado na indústria farmacêutica. O objetivo deste trabalho foi a produção de fibras têxteis à base de quitosana, alginato e híbrida (alginato/quitosana) para aplicação na área médica, devido as propriedades de biocompatibilidade, antimicrobiana, cicatrizante, entre outras, presente nesses polímeros. As fibras de quitosana foram preparadas por um gel, dissolvendo a quitosana 2,5% (m/v) em ácido acético 2% (v/v), após a preparação do gel foram extrudadas em uma solução de precipitação contendo sulfato de sódio 0,5M e hidróxido de sódio 1M. As fibras foram produzidas com um gel de alginato a 5% (m/v) através da extrusão em solução de cloreto de cálcio 2% (m/v). As híbridas foram produzidas através da extrusão do gel de alginato em uma solução 0,2% (m/v) de quitosana. Algumas fibras foram produzidas com 2,5 % de glicerol, adicionado diretamente ao gel. As microcopias eletrônicas de varredura (MEV) mostram regularidades ao longo do comprimento e ranhuras laterais nas fibras produzidas. As amostras foram testadas e obtiveram bons valores de absorção de água, chegando a 215% em 30 dias para a fibra híbrida. Quanto a perda de massa, as fibras produzidas com glicerol obtiveram maior degradação. As amostras também foram submetidas a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para análise do comportamento térmico. O glicerol foi responsável por deslocar os picos endotérmicos para a direita em relação aquelas sem glicerol, ou seja, em uma temperatura maior, enquanto os picos exotérmicos ocorreram em uma temperatura menor. Nos testes físicos, foi obtido baixos valores de tenacidade e alto título. As fibras são atóxicas e os resultados mostraram a potencialidade do uso desses polímeros na produção de fibras têxteis.

Palavras chave: Quitosana, Alginato, Fibras têxteis, Têxteis técnicos.

CARRETERO, A.C. **Development of textile fibers made of natural polymers to be applied in medical area.** 2012. Qualificação (Mestrado) – Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Among the wide variety of natural polymers that can be applied in medical area, chitosan and alginate have been widely deployed. Chitosan is obtained from the deacetylation of chitin, which is extracted from the exoskeleton of shellfish, and is characterized as a reject of fishing industry. The alginate is polysaccharides obtained from algae and have common use in pharmaceutical industry. The objective of this work is the production of textile fibers based on chitosan, alginate, and hybrid (alginate/chitosan) for application in medical field, because of the properties of biocompatibility, antimicrobial, wound healing capability, among others, present in these polymers. The fibers of chitosan were prepared by a gel, by dissolving the chitosan 2.5% (w/v) in acetic acid 2% (v/v), after preparation of the gel, it was made an extrusion in a precipitating solution containing sodium sulfate 0.5 M and sodium hydroxide 1 M. Other fiber was produced using an alginate gel 5% (w/v) by extrusion in calcium chloride solution 2% (w/v). Hybrid fibers were made by extruding the same alginate gel in a chitosan solution 0.2 % (w/v). Some fibers have been produced with 2.5% (w/v) glycerol added directly to the gel. The electronic microscopy shows regularities along the length of lateral. The samples were tested and showed good values of water absorption, reaching 215% in 30 days for the hybrid fiber. As for weight loss, the fibers produced with glycerol had higher degradation. The samples were also subjected to differential scanning calorimetry (DSC) to analyze thermal behavior. Glycerol was responsible for the endothermic peaks shift to the right in relation of the one without glycerol, occurring in a higher temperature, while the exothermic peaks occurred at a lower temperature. In the physical tests, was obtained low values of tenacity and high yarn number. The fibers are nontoxic and the results showed the potential use of these polymers in the production of textile fibers.

Keywords: Chitosan, Alginate, Textile Fibers, Technical textiles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Classificação das fibras têxteis quanto a matéria-prima (SALEM, 2010; BORLIDO, 2006).....	17
Figura 2.	Consumo e produção de têxteis técnicos, em tonelada, por ano (Baseado em: ABINT, 2011).....	20
Figura 3.	Comparação entre as fórmulas da celulose e da quitina (AZEVEDO et al., 2007).....	25
Figura 4.	Processo de isolamento da quitina a partir de cascas/ carapaças de crustáceos (Baseado em: AZEVEDO et al., 2007).....	26
Figura 5.	Derivados obtidos a partir da quitina (DESBRIÈRES, 2002).....	26
Figura 6.	Ilustração do processo de obtenção da quitosana a partir da quitina (N-desacetilação).....	27
Figura 7.	Fórmula da unidade estrutural da quitosana (AZEVEDO et al., 2007).....	28
Figura 8.	Diferença estrutural das unidades manurônicas (M) e gulurônicas (G) (CHAPLIN, 2012).....	33
Figura 9.	Imagem das principais algas fontes de alginato (Fonte: ALGAEBASE, 2013).....	35
Figura 10.	Distribuição global das principais fontes de alginato, por espécie (Baseado em: KELCO Inc., 1987).....	35
Figura 11.	Esquema de produção de alginato de sódio a partir de algas (Baseado em: NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).....	36
Figura 12.	Estrutura de ligação dos blocos (a) diaxial, (b) diequatorial, (c) equatorial – axial (Fonte: NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).....	38
Figura 13.	Demonstração da estrutura de fibras têxteis produzidas com a técnica de coating.....	41

Figura 14.	Polímeros utilizados para produção das fibras (a) quitosana em flocos, (b) alginato em pó.....	46
Figura 15.	Aspecto do gel de quitosana.....	47
Figura 16.	Cones de polipropileno de alta densidade com 3cm de diâmetro inferior, 0,3cm de diâmetro superior e 27cm de altura.....	47
Figura 17.	Aspecto do gel de alginato.....	48
Figura 18.	Ensaio de absorção de água e perda de massa; (a) banho com agitação (60 rpm) a 37°C e (b) frascos com as amostras, selados com parafilme.....	50
Figura 19.	Aspecto das fibras produzidas: (1) quitosana, (2) alginato, (3) híbrida, (4) quitosana com glicerol, (5) alginato com glicerol e (6) híbrida com glicerol.	55
Figura 20.	Microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas: (a) quitosana, (b) quitosana com glicerol, ampliação de 30x. (c) quitosana, (d) quitosana com glicerol, ampliação de 500x.....	56
Figura 21.	Microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas: (a) alginato, (b) alginato com glicerol, ampliação de 30x. (c) alginato, (d) alginato com glicerol, ampliação de 500x.....	57
Figura 22.	Microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas: (a) híbrida, (b) híbrida com glicerol, ampliação de 30x. (c) híbrida, (d) híbrida com glicerol, ampliação de 500x. (e) híbrida, (f) híbrida com glicerol, ampliação de 1000x.....	58
Figura 23.	Gráficos dos testes de absorção de água: a) quitosana, alginato e híbrida; (b) quitosana, alginato e híbrida, com glicerol; (c) quitosana sem e com glicerol; (d) alginato sem e com glicerol; (e) híbrida sem e com glicerol.....	61
Figura 24.	Gráficos dos testes de perda de massa: a) quitosana, alginato e híbrida; (b) quitosana, alginato e híbrida, com glicerol; (c) quitosana sem e com glicerol; (d) alginato com e sem glicerol; (e) híbrida sem e com glicerol.....	63
Figura 25.	Curva de DSC dos polímeros de alginato [AP] e quitosana [QP].....	66
Figura 26.	Curva de DSC do glicerol [GL].....	67

Figura 27	Comparação das curvas de DSC das fibras de quitosana [Q], alginato [A] e híbridas [H].....	67
Figura 28.	Comparação das curvas de DSC da fibra de quitosana [Q] e quitosana com glicerol [QGL].....	68
Figura 29.	Comparação das curvas de DSC da fibra de alginato [A] e alginato com glicerol [AGL].	69
Figura 30.	Comparação das curvas de DSC da fibra híbrida [H] e híbrida com glicerol [HGL].....	70
Figura 31.	Curva de viabilidade celular pelo método de incorporação do vermelho neutro das fibras SEM glicerol.	74
Figura 32.	Curva de viabilidade celular pelo método de incorporação do vermelho neutro das fibras produzidas COM glicerol.	74

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1.	Aplicação dos têxteis técnicos por área de atuação.....	19
Quadro 2.	Características gerais de alguns biopolímeros presentes na biomassa.....	24
Quadro 3.	Exemplos de aplicações da quitosana.....	29
Quadro 4.	Microrganismos em que a quitosana tem ação antimicrobiana efetiva.....	32
Quadro 5.	Classificação das fibras produzidas.....	55
Quadro 6.	Efeito do glicerol, nos testes físicos (quando comparado as fibras produzidas sem o mesmo)	73
Tabela 1.	Proporção entre unidades manurônicas e gulurônicas de acordo com a alga fonte do alginato.....	37
Tabela 2.	Dados da curva de DSC.....	70
Tabela 3.	Dados dos testes físicos das fibras.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABINT:	Associação Brasileira das Indústrias de Nãotecidos e Tecidos Técnicos
PLA:	Poliácido láctico
PHA:	Polihidroxialcanoato
DSC:	Calorimetria exploratória diferencial
T _g :	Transição vítrea
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
LCT:	Laboratório de Caracterização Tecnológica
POLI:	Escola Politécnica
USP:	Universidade de São Paulo
FCF:	Faculdade de Ciências Farmacêuticas
CETIM:	Centro Tecnológico da Indústria da Moda
IPT:	Instituto de Pesquisas tecnológicas
ASTM:	American Standard Test Methods
IPEN:	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CGL:	Com glicerol
[QP] :	Polímero quitosana
[Q] :	Fibra de quitosana
[QG] :	Fibra de quitosana com glicerol
[AP] :	Polímero alginato
[A] :	Fibra de alginato
[AG] :	Fibra de alginato com glicerol
[H] :	Fibra híbrida
[HG] :	Fibra híbrida com glicerol
T _{onset} :	Temperatura do início do pico de DSC
T _{end} :	Temperatura do fim do pico de DSC

ΔH : Entalpia

N: Newton (unidade de medida)

cN: Centinewton (unidade de medida)

Tex: Unidade que expressa o número de gramas em 1000 m de fio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. Indústria Têxtil	15
2.2. Têxteis Técnicos.....	19
2.2.1. Têxteis técnicos para aplicação médica.....	21
2.3. Biomateriais.....	22
2.4. Quitina.....	25
2.5. Quitosana.....	27
2.6. Alginato.....	33
2.6.1. Aplicações.....	39
2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
2.8. Glicerol.....	44
3. OBJETIVO.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1. Materiais.....	46
4.2. Preparo das fibras.....	46
4.2.1. Fibras de quitosana, com e sem glicerol.....	46
4.2.2. Fibras de alginato, com e sem glicerol.....	48
4.2.3 Fibras híbridas (alginato/quitosana), com e sem glicerol.....	48
4.3. Ensaios.....	49
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4.3.2. Teste de absorção de água.....	49

4.3.3. Teste de perda de massa.....	50
4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
4.3.5. Avaliação das propriedades físicas.....	52
4.3.5.1. Títulos de fibras.....	52
4.3.5.2. Ensaios de tração e alongamento.....	52
4.3.5.3. Tenacidade de fios.....	53
4.3.6. Citotoxicidade.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1. Produção das fibras.....	55
5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
5.3. Teste de absorção.....	59
5.4. Teste de perda de massa.....	63
5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	65
5.6. Avaliação das propriedades físicas.....	71
5.7. Citotoxicidade.....	73
6. CONCLUSÃO.....	76
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	78
8. REFERÊNCIAS.....	79
9. ANEXOS.....	90

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O mercado dos têxteis técnicos ocupa uma posição de importância no cenário têxtil mundial, pois são passíveis de ser aplicados nas mais diversas áreas da economia. Cada vez mais este tipo de material têxtil desempenha um papel importante no domínio médico, sendo assim a proposta de trabalho foi elaborada pensando nas questões de inovação tecnológica, no desenvolvimento da pesquisa no setor têxtil e nos benefícios que serão oferecidos a sociedade com a produção de novos materiais com propriedades medicinais para tratamentos de feridas, queimaduras etc.

O presente projeto visa o desenvolvimento de novas fibras têxteis à base de quitosana, alginato e híbridas (alginato/quitosana) para potencial aplicação na área médica devido as propriedades terapêuticas presentes nesses dois polímeros. Além da produção destas fibras o trabalho visa analisar a possibilidade de utilizar o plastificante glicerol como forma de melhorar as propriedades físicas das fibras.

A quitosana é um polímero natural derivado da quitina, encontrada principalmente no exoesqueleto de crustáceos, é biodegradável e apresenta propriedade cicatrizante, antiinflamatória e bactericida. O alginato consiste em um polissacarídeo natural obtido de algas marrons, sendo comumente usado na indústria farmacêutica por suas propriedades que proporcionam rápida cicatrização e redução significativa da dor.

As fibras produzidas foram analisadas em termos químicos, físicos e principalmente em termos de biodegradabilidade e capacidade de absorção de água. Espera-se com este estudo não somente desenvolver um novo tipo de fibra têxtil com propriedades medicinais, mas também gerar um material com valor agregado utilizando um resíduo da indústria pesqueira.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Indústria Têxtil

A indústria têxtil sempre foi muito importante na economia mundial. Entre os séculos XIV e XVIII, foi responsável por empregar uma grande parcela dos habitantes das grandes cidades européias. Leis gerenciavam quais tecidos podiam ou não ser produzidos ou comercializados nos territórios. O grande crescimento da indústria foi a partir de 1550, devido ao desenvolvimento tecnológico de equipamentos de tecelagem e beneficiamento, além do aumento do mercado consumidor tanto quanto da população (GINZBURG, 1993).

Os tecidos manufaturados na Europa foram distribuídos para diversas partes do mundo através do contato bélico ou comercial. A partir do século XVI, muitos tecidos foram trazidos para o Brasil pelos portugueses, logo se tornaram artigos de luxo cobiçados pela população local, principalmente pela população da região aurífera mineira (OLIVEIRA, 2011).

A produção têxtil no Brasil se iniciou no período colonial. Portugal estimulava ou restringia o mercado, como por exemplo, em 1785, quando as fábricas de tecidos de algodão foram fechadas a mando da metrópole. Com isso a produção brasileira ficou limitada a vestimenta de escravos e fardas. Esse cenário só mudou com a chegada da família real portuguesa em 1808 (TEIXEIRA, 2007).

Durante a passagem do século XVIII para o século XIX, o desenvolvimento da máquina à vapor interferiu diretamente no design, rapidez na concepção e produção dos artigos, sendo responsável pelo grande impulso da indústria têxtil, que tem sido considerada um exemplo clássico de desenvolvimento fabril na Revolução Industrial (GINZBURG, 1993). Com isso a Inglaterra se destacou no cenário mundial quanto sua oferta de tecidos.

No Brasil, em 1810, Dom João VI assinou tratados de aliança comercial e navegação com a Inglaterra, resultando na abertura dos portos brasileiros. O aumento de produtos manufaturados ingleses no país foi responsável por retardar o desenvolvimento industrial brasileiro (SILVA, 2010).

A partir de 1844 a criação de leis protecionistas, sendo a mais importante delas o aumento das taxas alfandegárias entre 30% e 60%, fez com que o Brasil iniciasse a implementação de seu parque têxtil. Porém a indústria teve maior desenvolvimento e destaque somente a partir do início do século XX. O início da I Guerra Mundial limitou ainda mais a capacidade de importação, aumentando o crescimento da produção interna, consolidando assim essa indústria (IEMI, 2010).

O crescimento da indústria têxtil colaborou diretamente para o desenvolvimento da indústria de confecção, que é responsável pela transformação dos tecidos em peças de vestuário, passando da produção artesanal para a produção em massa (MONTEIRO, 2007).

A II Guerra Mundial também impulsionou a indústria têxtil nacional, uma vez que o país foi responsável por exportar para grande parte dos países em guerra, alcançando a posição de segundo lugar na produção mundial, sendo considerada um setor industrial dinâmico (KON e COAN, 2005).

Nos dias de hoje, é um dos mais importantes setores da economia nacional, tanto na geração de empregos, quanto no valor de sua produção. Com 200 anos no país, é a última cadeia têxtil completa no ocidente pois possui desde plantações de algodão, produtores de fibras, tecelagens, beneficiadoras, confecções e desfiles de moda, posicionado entre os 10 principais mercados mundiais no setor (ABIT, 2011).

É muito expressiva quanto seu faturamento, com 30 mil empresas formais gerando R\$ 63 bilhões, ou seja, 5,5% do faturamento da indústria de transformação nacional. Internacionalmente é o quinto maior produtor têxtil, o quarto parque produtivo de confecção e o segundo em produção de denim (ABIT, 2011).

Muito significativa socialmente, é o segundo maior empregador da indústria de transformação, com 1,7 milhões de empregados diretos e 8 milhões indiretos, responde a 16,4% dos empregos nacionais. Nesse setor 75% do total é mão de obra feminina, além de ser grande responsável por gerar o primeiro emprego (ABIT, 2011).

Atualmente, a indústria têxtil é definida como a responsável pela produção de fibras, que são o elemento básico da constituição de qualquer produto têxtil, tal qual a posterior transformação destas em fios, tecidos, não tecidos, peças de vestuário, etc.

Fibras são caracterizadas por possuírem comprimento de no mínimo 100 vezes superior a sua largura. Uma fibra têxtil satisfatória deve além da relação comprimento-largura, possuir algumas propriedades como resistência, uniformidade, elasticidade e brilho (DENTON e DANIELS, 2002).

A matéria-prima empregada exerce influência direta nas propriedades físicas e químicas das fibras, as quais são classificadas como naturais ou químicas. Fibras naturais são aquelas encontradas em animais (proteicas ou lãs/ pelos), vegetais extraídas de sementes, caules e folhas, ou minerais. As fibras químicas são sintéticas, produzidas a partir de polímeros sintéticos, ou artificiais, com base em polímeros naturais (SALEM, 2010; BORLIDO, 2006). A figura 1 apresenta a configuração das fibras têxteis segundo a classificação de sua matéria-prima.

Figura 1. Classificação das fibras têxteis quanto a matéria-prima (SALEM, 2010; BORLIDO, 2006).

Essas diversas fibras são posteriormente transformadas em um material têxtil através de vários processos, sendo três deles mais destacados. O processo inicial é a fiação, ou seja, transformação das fibras em fio. Estes podem ser produzidos por fibras cortadas, através da combinação de estiragem e torção, ou de filamentos contínuos resultantes da extrusão de um polímero (DENTON e DANIELS, 2002).

O segundo é a formação de estruturas planas ou de malha. Tecelagem é o processo de formação de tecidos planos por um tear, através de ângulos retos em um sistema de fios paralelos, constituídos por trama e urdume, responsáveis pela largura e comprimento do tecido, respectivamente. Já a malharia produz através do entrelaçamento dos fios em série, no mesmo sentido, conferindo a malha flexibilidade e elasticidade (PEZZOLO, 2007).

A finalização é feita através do processo de acabamento, que pode ser químico ou mecânico. É através dos acabamentos que podemos melhorar o aspecto dos materiais têxteis como toque, caimento, resistência, estabilidade dimensional. Também são responsáveis agregar inovação e qualidade como, por exemplo, acabamentos capazes de neutralizar odores, oferecer proteção à radiação ultravioleta ou com ação antimicrobiana (BORDOLIDO, 2006).

As fibras também podem ser aplicadas diretamente na produção de não tecidos. Não tecido, segundo a norma NBR – 13370, é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras, ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processos: mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) ou combinação destes. São muito utilizados na indústria no revestimento interno de automóveis, como entreteia para confecção, e principalmente em materiais descartáveis como lenços umedecidos, máscaras e toucas cirúrgicas, etc. Devido as suas mais diversas aplicações, o mercado de não tecidos tem se destacado pelo potencial de crescimento dentro da indústria têxtil (GUIATÊXTIL, 2008).

Mesmo com toda a capacidade produtiva do país, potencial e incentivos, produtores têxteis têm enfrentado problemas, a forte concorrência com os países asiáticos, tanto com países exportadores tradicionais como a Índia e Turquia quanto pelo surgimento de novos entrantes como China e Vietnã. Estes países estão dominando o mercado mundial devido a grandes investimentos realizados nos

últimos anos, além da utilização de mão de obra barata e abundante, conseguindo assim expandir globalmente seus negócios (RANGEL et al., 2010).

Diante do aumento da importação de produtos asiáticos, para tentar manter a participação no mercado, as empresas têxteis estão sendo obrigadas a se tornarem ágeis, flexíveis e principalmente inovadoras (RANGEL et al., 2010). Para driblar essa difícil concorrência, países desenvolvidos como Alemanha, França, Inglaterra e Estados Unidos, vêm procurando investir em pesquisa e desenvolvimento para diversificar os seus produtos, investindo em têxteis de alta tecnologia, os chamados têxteis técnicos ou “tecidos de alto desempenho”, diferenciando-se pela qualidade e tecnologia de seus produtos têxteis e não somente pelo preço.

2.2. Têxteis Técnicos

Os têxteis técnicos são materiais produzidos com um propósito funcional, destacando-se por seu desempenho e não por sua estética. O mercado dos têxteis técnicos ocupa um lugar muito importante no cenário têxtil mundial, representando atualmente, na Europa Ocidental, cerca de 22% do consumo de todas as fibras têxteis. Esse volume ocorre, pois os têxteis técnicos são empregados nos mais diversos setores como: aeronáutica, automobilística, construção civil, materiais esportivo, meio ambiente, roupas de proteção, nas ciências biomédicas, etc (RAMESHKUMAR, 2011). O quadro 1 lista algumas das principais aplicações dos têxteis técnicos por área de atuação.

Quadro 1. Aplicação dos têxteis técnicos por área de atuação.

Área de atuação	Principais aplicações
Transportes	Revestimento, filtros, airbags, isolamento e decoração.
Construção civil	Geotêxteis com funções de separação, reforço, filtros, drenagem e proteção para construção de edifícios de grandes dimensões como estádios, aeroportos, ginásios para prática de esportes e centros de exposições.
Meio ambiente	Geotêxteis responsáveis por evitar erosão de encostas.

Vestuário de proteção	Proteção mecânica (corte, penetração e impactos), térmica (calor, frio, chama, intempéries), química (líquidos, gases e pó), elétrica, (acumulação de cargas eletrostáticas), contra radiações e microrganismos.
Artigos esportivos	Peças de vestuário que visam o conforto dos atletas, permitindo a passagem do suor através dos tecidos, no desenvolvimento de quadros de bicicletas, raquetes de tênis, esquis, pranchas de surfe.
Artigos militares	Desenvolvimento de tecidos capazes de anularem as manifestações térmicas do corpo humano.
Agroindústria	Estufas, coberturas para proteção solar, redes de proteção contra insetos, sacos permeáveis para frutas.
Área médica	Vestuário de proteção dos médicos e pacientes, vasos sanguíneos artificiais, intervenções cirúrgicas, na engenharia de tecidos humanos, regeneração óssea e tratamento de queimaduras.

(Baseado em: ARAÚJO et. al., 2001; ANAND, 2000)

O consumo e a produção de têxteis técnicos no Brasil também vêm aumentando, segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Não tecidos e Tecidos Técnicos (ABINT). Os dados mostram que a capacidade de consumo do país vem crescendo mais do que sua de produção, como ilustrado na figura 2.

Figura 2. Consumo e produção de têxteis técnicos, em tonelada, por ano (Baseado em: ABINT, 2011).

O setor dos têxteis técnicos para aplicação em embalagens e na construção civil são os mais significativos, no mercado brasileiro correspondem a aproximadamente 60% das aplicações (ABINT, 2011). No setor de higiene e medicina, esses materiais possuem taxa de crescimento acima da média, oferecendo têxteis sofisticados com maior valor agregado (CENESTAP, 2004)

2.2.1. Têxteis técnicos para aplicação médica

Na área médica, os têxteis técnicos têm adquirido um papel cada vez mais fundamental, já que possuem um amplo campo quanto a possibilidade de aplicação dos mesmos, sendo utilizados muito além do que para o vestuário de proteção médico (ANAND, 2000). Classificados pela sua área de atuação, podem ser definidos como:

- Têxteis de proteção: utilizados por profissionais e pacientes para protegê-los de fluídos possivelmente contaminados, como exemplo batas, gorros, máscaras, etc.
- Têxteis cirúrgicos: são os utilizados nos mais diversos procedimentos cirúrgicos, sendo subdivididos em:
 - 1) Implantáveis: suturas, ligamentos artificiais, redes de reforço cirúrgico, etc.
 - 2) Não-implantáveis: para aplicações externas no corpo humano, como emplastos, gazes, etc.
- Têxteis extra-corporais: rins, fígados e pulmões artificiais (ANAND, 2000).

As matérias-primas naturais mais utilizadas são o algodão e a seda. O algodão possui boas características como maciez, boa capacidade de absorção e é não alergênico, ideal para ser aplicado em materiais não-implantáveis. A seda é utilizada em forma de fio como sutura não-absorvível, principalmente no fechamento de paredes teciduais (MIRAFTAB et al., 2010).

Os polímeros são muito aplicados na produção dos têxteis técnicos. Os sintéticos, como por exemplo, o poliéster, são muito utilizados por serem inertes, flexíveis, resilientes e poderem ser esterilizados por diversos métodos. O interesse pelos polímeros de origem natural, tais como caseína, colágeno, soja, glúten e algas têm aumentado ao longo dos anos (SASTRE e ROMÁN, 2004).

Têxteis produzidos através desses biopolímeros possuem boas características de biocompatibilidade e baixa toxicidade, ideais para a aplicação na área de biomateriais (MACÊDO et al., 2010).

2.3. Biomateriais

Biomateriais são destinados a possuir uma interface com os sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo (GIL e FERREIRA, 2006). Em 2008, o mercado mundial de biomateriais gerou 25,6 bilhões de dólares, sendo 550 milhões somente no Brasil. As previsões para o ano de 2015 são de que o mercado atinja o patamar de 64 bilhões de dólares mundialmente e 1,7 bilhões de dólares no mercado nacional, ou seja, a área de biomateriais tende a se valorizar muito nos próximos anos (MARKETSANDMARKETS, 2011).

Um dos principais objetivos dos pesquisadores da área de biomateriais é a produção destes, capazes de substituir tecidos danificados por um período de tempo durante o qual, o processo de reparo natural da área afetada estaria sendo promovido. O material ideal para esta função, além de biodegradável, deve estimular a regeneração do tecido matriz (PEREIRA et al., 1999). Outro grande desafio da pesquisa na área de biomateriais é o desenvolvimento destes a partir de matérias-primas de baixo custo e fácil acesso (MATSUI, 2007).

Um fator essencial nos biomateriais é a biocompatibilidade, que pode ser definida como a capacidade do material ter uma resposta apropriada em uma aplicação específica, minimizando as reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contato com os tecidos vivos ou fluidos orgânicos. Inicialmente os biomateriais eram somente inertes, ou seja, não provocavam reações inflamatórias ou infecciosas. Posteriormente introduziram o princípio da bioatividade, a

capacidade de provocar a ligação com tecidos vivos, sem formar a camada fibrosa que o separa do tecido. Este novo conceito deu origem a classe de biomateriais bioativos, onde se destacam os curativos bioativos (MAGALHÃES, 2000).

Curativos bioativos são aqueles que liberam substâncias ativas na cicatrização de tecidos. Estes são mais efetivos no tratamento de feridas e queimaduras que os curativos convencionais, pois possuem a capacidade de reduzir o tempo de internação dos pacientes, diminuindo o custo total da terapia (NICOLOSI e MORAES, 2005). Logo, os materiais bioativos vêm se tornando muito atrativos uma vez que além de substituir tecidos traumatizados, podem propiciar a recuperação através da atuação em metabolismos intra e extracelulares responsáveis pela reprodução celular e propagação dos tecidos em crescimento (PEREIRA et al., 1999).

São três as principais classes de materiais utilizados para a produção de biomateriais, os metais, as cerâmicas e os polímeros, sendo este último o que apresenta o maior potencial para aplicações biomédicas, principalmente quando são de origem natural e biodegradável (MATSUI, 2007).

Os polímeros naturais, ou biopolímeros, são classificados em três categorias por sua origem: polímeros sintetizados de biomônômeros renováveis como o poliácido láctico (PLA); polímeros produzidos através de microrganismos como o polihidroxialcanoatos (PHA's); e polímeros diretamente extraídos da biomassa, como exemplo as proteínas e os polissacarídeos, são muito abundantes e por isso o interesse do mercado em aplicá-los nas mais diversas áreas (RODRIGUES, 2008). O quadro 2 exemplifica alguns desses polímeros presentes na biomassa.

Quadro 2: Características gerais de alguns biopolímeros presentes na biomassa.

Biopolímero	Extração	Função Fisiológica
Proteínas		
Seda	Artrópodes (síntese)	Proteção
Queratina	Cabelo	Isolamento térmico
Colágeno	Tecidos conectivos	Suporte mecânico
Gelatina	Colágeno parcialmente amorfo	Produto industrial
Elastina	Ligamentos do pescoço, vasos, artérias	Suporte mecânico
Polissacarídeos		
Celulose	Plantas	Suporte mecânico
Amilose	Plantas	Reservatório energético
Dextrana	Bactérias (síntese)	Matriz para crescimento de organismos
Quitina, Quitosana	Insetos e crustáceos	Morfologia adequada

(Fonte: SASTRE E ROMÁN, 2004)

O mercado de biopolímeros tem um crescimento anual de 20%. Eles são utilizados no recobrimento de alimentos, enchimento para embalagens, sacos de lixo, além de aplicações na indústria automobilística e cosmética. São muito aplicados na produção de implantes, fios para sutura, enxerto ósseo e tendões artificiais na área de biomateriais (PRADELLA, 2006).

Dentre a grande variedade de biopolímeros que podem ser utilizados para a produção de biomateriais, visando o aproveitamento de suas propriedades terapêuticas, a quitina, a quitosana e o alginato têm sido amplamente utilizados (SASTRE e ROMÁN, 2004). Ao se trabalhar com esses polímeros na forma de materiais têxteis, como em fibras, fios, tecidos, não tecidos e malhas para a produção de biomateriais, pode-se agregar propriedades ao material como tenacidade, flexibilidade, maciez e em alguns casos oferecer bioestabilidade ou biodegradabilidade (RAMOS, 2003).

2.4. Quitina

A quitina é um polímero, caracterizado em 1811 por Henri Braconnot, com fórmula β -(1-4)2-acetamido-2-deoxi-D-glicose e foi inicialmente chamada de fungina (AZEVEDO et al., 2007). É considerada o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza a seguir à celulose. As estruturas químicas da celulose e da quitina (Figura 3) são muito similares provavelmente por terem mesma função estrutural nos organismos (HORN, 2008; BERGER, et al., 2004).

Figura 3. Comparação entre as fórmulas da celulose e da quitina (AZEVEDO et al., 2007).

Como citado, a quitina é um polímero natural com função estrutural, uma vez que é componente do exoesqueleto da maioria dos crustáceos como caranguejos, camarões, lagostas. Seu teor presente na carapaça desses crustáceos varia de acordo com a espécie, estado nutricional e estágio do ciclo reprodutivo, chegando a uma grande variação de 3% a 40% do peso do exoesqueleto (SANTOS et al., 2011; KURITA et al., 2000).

A quitina é isolada das cascas, ou carapaças, dos crustáceos por uma sequência de processos. Primeiramente é feito a desmineralização das cascas através do tratamento com solução de carbonato de cálcio (CaCO_3) e posterior

lavagem com uma solução fraca, normalmente 3,5%(v/v), de ácido clorídrico (HCl). As cascas desmineralizadas são tratada com álcali a elevada temperatura para a desproteínização, o mais comum é a utilização de hidróxido de sódio (NaOH) entre 80 °C e 90 °C. A finalização é feita branqueando-se com permanganato de potássio (KMnO₄) (AZEVEDO et al., 2007). A figura 4 mostra simplificada o processo de isolamento da quitina.

Figura 4. Processo de isolamento da quitina a partir de cascas/ carapaças de crustáceos (Baseado em: AZEVEDO et al., 2007).

Embora a quitina tenha muitas potencialidades, ainda possui uma aplicação muito reduzida. Isto ocorre devido a sua estrutura altamente cristalina com forte interação entre os hidrogênios, portanto possui baixa solubilidade. Entretanto a quitina é modificada quimicamente para se obter diversos derivados de interesse (Figura 5). Entre esses derivados o mais significativo é a quitosana, um polímero de grande peso molecular e solúvel em ácidos fracos, obtido através da desacetilação da quitina (SANTOS et al., 2011; SILVA et al., 2006; PINTO, 2005).

Figura 5. Derivados obtidos a partir da quitina (DESBRIÈRES, 2002).

A desacetilação da quitina, para a obtenção da quitosana, é uma reação que consiste na remoção controlada dos grupos acetil (C_2H_3O). Este processo é designado por N-desacetilação, não sendo um processo fácil devido à natureza cristalina da quitina, e que pode ser executada em diferentes condições e álcalis, sendo mais comum o emprego de altas temperaturas, injeção de nitrogênio e soluções concentradas de NaOH (Figura 6) (GOY et al., 2004; CANELLA et al., 2001; ARGUELLES et al., 2001).

Figura 6. Ilustração do processo de obtenção da quitosana a partir da quitina (N-desacetilação).

2.5. Quitosana

A quitosana, forma desacetilada da quitina, é um copolímero com fórmula (1-4)-L-animo-2-deoxi β -D- glucona, e com formula molecular genérica $(C_6H_{11}O_4N)_n$ (AZEVEDO et al., 2007). A figura 7 mostra a fórmula estrutural da quitosana.

Figura 7. Fórmula da unidade estrutural da quitosana (AZEVEDO et al., 2007).

As características da quitosana são determinadas pela quantidade de unidades desacetiladas, o que varia entre 40 e 95% dependendo da metodologia utilizada. Diversos fatores influenciam na eficiência desse processo, dentre eles a temperatura e tempo de reação, a razão quitina/álcali e sua concentração, assim como o próprio tamanho das partículas de quitina resultando em um polímero com maior ou menor grau de desacetilação (SANTOS et al., 2011; AZEVEDO et al., 2007).

Por possuírem uma quantidade diferente de unidades acetiladas a quitina e a quitosana são diferencialmente solubilizadas. A quitina é praticamente insolúvel a maioria dos solventes enquanto a quitosana possui boa solubilidade em soluções ácidas fracas, por isso tem maior visibilidade em pesquisas e na produção de materiais.

Por ser um polissacarídeo abundante, atóxico, renovável, biodegradável e possuir propensão bioativa com cargas positivas, a quitosana vem sendo explorada por seu potencial a mais de setenta anos (AZEVEDO et al., 2007).

As tendências atuais são sua utilização na produção de cosméticos, medicamentos, no tratamento de água, produtos farmacêuticos, aditivos alimentícios e membranas semipermeáveis. Nessas aplicações suas principais características são a biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e sua grande reatividade química (RIVERO et al., 2009). O quadro 3 apresenta algumas das aplicações da quitosana.

Quadro 3: Exemplos de aplicações da quitosana

Aplicações	Exemplos
Tratamento de água	Remoção de íons metálicos como exemplo Cr, Co, Ni através de quelação. Agente floculante para a eliminação de substâncias tais como proteínas e corantes. Clarificação e filtração a partir de membranas de quitosana.
Polpa e Papel	Na superfície de papeis com a finalidade de aumentar a dureza (qualidade) sem afetar o brilho. Na obtenção de papel isolante mais resistente ao envelhecimento. No uso de papel fotográfico a fim de aumentar suas propriedades antiestáticas.
Biomédicas e Biotecnológicas	Formulações contra o colesterol e obesidade. Combate a células cancerígenas. Preparação de biomateriais para a fabricação de lentes de contato. Matrizes porosas para liberação de fármacos
Cosméticos	Remoção de sobras de goma em xampu para dar força e brilho aos cabelos. Cremes de limpeza para conferir maciez à pele.
Agricultura e Processamento Alimentício	Na superfície de sementes, o qual inibe a presença de fungos próximos a sua vizinhança. Remoção de corantes em suco de laranja; Remoção de sólidos.

(Baseado em: SIGNINI, 1998)

Uma das aplicações mais promissoras da quitosana está na área de biomateriais, principalmente quando comparada com outros polissacarídeos de origem marinha. Para a produção de um biomaterial de qualidade é necessário que esteja livre de proteínas, metais tóxicos ou qualquer outro contaminante. Deve também ser caracterizada de forma adequada quanto o seu grau de desacetilação e massa molar, já que ambas as propriedades influem na sua capacidade de ser biodegradável, pois a capacidade de degradação do polímero é diretamente proporcional ao grau de desacetilação do mesmo (SILVA et al., 2006; DUMITRIU, 2005).

É conhecido que alguns indivíduos são alérgicos à crustáceos portanto foi investigado se há a relação entre alergias e o uso de materiais à base de quitina/quitosana. Relatou-se que a quitina e a quitosana tratam-se de derivados de crustáceos, que uma vez isolados e principalmente purificados não são alergênicos. Isto se deve porque o processo de isolamento remove as proteínas, gorduras e outros contaminantes, tornando a quitina/quitosana em reagentes químicos, polímeros independentes, concluindo que o polissacarídeo isolado é totalmente diferente do encontrado *in vivo* (MUZZARELLI, 2010).

O desenvolvimento de novos materiais a partir da quitosana para aplicações biomédicas é um campo de pesquisa muito atraente, já que além de suas propriedades químicas, ela pode ser moldada em várias formas e possui uma excelente habilidade para formar estruturas porosas (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; TAN et al, 2009; JAYAKUMAR et al., 2007).

As aplicações médicas atuais da quitosana incluem: o transporte e liberação controlada de fármacos quando em sua forma de gel, suspensão ou matrizes porosas; membranas utilizadas na produção de lentes de contato; em diálises; e na cultura de células, principalmente mamárias (RABEA et al., 2003 apud ASSIS, 2010).

A quitosana possui propriedades terapêuticas únicas, como exemplo a elevada compatibilidade com o tecido vivo, a capacidade de aumentar a cicatrização de feridas e de reduzir o tempo de coagulação sanguínea. Testes demonstraram que uma ferida que leva normalmente 12 minutos para coagular, leva em torno de 3,7 minutos quando em contato com uma solução (0,1 mg/mL) de quitosana, ou seja uma diminuição de mais de 66% no tempo de coagulação sanguínea (OKAMOTO et al., 2003).

Além de agilizar a coagulação sanguínea, pode ser utilizada para a absorção do sangue ou do exsudato de feridas, quando na forma de curativo, pois é caracterizada como um polímero altamente hidrofílico, ou seja, a afinidade com moléculas de água. Isto ocorre com a quitosana, pela predominância dos grupos amino, os quais são caracterizados por sua forte afinidade por moléculas polares. Grupos amino possuem ligações covalentes, com eletronegatividade gerando sítios de alta polaridade tornando favorável o rearranjo de moléculas de água no em torno (ASSIS e SILVA, 2003).

O HemCon Bandage™ (HemCon Medical Tech, Inc. Portland, Oregon) é um curativo a base de acetato de quitosana. Inicialmente teve como objetivo principal ser um curativo para uso em campo de batalha por sua capacidade hidrofílica e biocompatibilidade. Foi implementado na Guerra do Iraque, em 2002, com muito sucesso após ser testado em três instituições, no US Army Institute of Surgical

Research (Instituto de Pesquisa em Cirurgia do Exército dos Estados Unidos), no The Brooke Army Medical Center e no Oregon Medical Laser Center. Hoje o HenCon faz parte do equipamento dos soldados do exército norte americano (NIEKRASZEWICKZ, 2005). O HemCon Bandage™ surpreendeu os pesquisadores quando mostrou-se muito efetivo quanto sua ação antimicrobiana no teste em ratos (GARG et al, 2008).

A capacidade antimicrobiana da quitosana pode ser atribuída a seus grupos amínicos, os quais em contato com fluídos são protonados, ligando-se aos grupos aniônicos dos microrganismos, assim inibindo o seu crescimento e podendo até romper a membrana dos mesmos (SILVA et al., 2006).

Estudos demonstram que a propriedade antimicrobiana da quitosana é efetiva em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Esta definição é atribuída a técnica de Gram, que é uma técnica de coloração, consistindo na coloração das células com violeta cristal em que todas as bactérias aparecem azuis. Depois são tratadas com iodo e descoloridas com álcool. As bactérias Gram-positivas permanecem coloridas, enquanto as Gram-negativas descolorem-se adquirindo um tom de cor-de-rosa. O processo químico pelo qual isso acontece não é muito conhecido, porém a classificação das bactérias por esse método corresponde a várias outras características desses dois diferentes grupos (SISTROM, 1969).

As bactérias Gram-positivas possuem esporos enquanto as Gram-negativas possuem flagelos e são mais resistentes à ação de antibióticos. Essa diferença de resistência entre os dois tipos de bactérias pode ser atribuída a estrutura da parede celular, as Gram-positivas possuem uma parede menos complexa, com apenas alguns traços de lipídeos e uma composição simplista de aminoácidos. Contudo a parede celular das Gram-negativas é quimicamente e estruturalmente mais complexa, podem conter até 20% de lipídeos (SILVA et al., 2006).

A ação desse polissacarídeo nesses dois tipos de bactéria é diferente já que se torna mais eficaz em bactérias Gram-positivas quando possui uma massa molecular maior e o contrário ocorre com as gram-negativas, quanto menor a massa molecular do polímero maior a efetividade nesse tipo de bactéria. Em bactérias

Gram-positivas a quitosana com alta massa molecular forma uma película em torno destas, impedindo a absorção de nutrientes. Nas bactérias Gram-negativas a baixa massa molecular facilita a penetração da quitosana no organismo dessas bactérias ocasionando um distúrbio metabólico, assim eliminando-as (SILVA et al., 2006). O quadro 4 mostra em quais microrganismos a atividade antimicrobiana da quitosana é efetiva.

Quadro 4. Microrganismos em que a quitosana tem ação antimicrobiana efetiva.

MICROORGANISMO			PATOLOGIA
Bactéria	Gram -	<i>E. coli</i>	Diarréia, apendicite, peritonite, septicemia
		<i>P. aeruginosa</i>	Infecção respiratória, urinária, em queimaduras e sanguínea
		<i>K. pneumoniae</i>	Pneumonia
		<i>S. dysenteriae</i>	Disenteria bacilar
		<i>A. hydrophila</i>	Diarreia, celulite
		<i>S. typhimurium</i>	Salmonela, infecção no trato gastrointestinal
		<i>P. fluorescens</i>	Infecção em sistemas imunológicos enfraquecidos
	Gram +	<i>S. epidermidis</i>	Infecção hospitalar
		<i>S. pyogenes</i>	Laringite
		<i>S. aureus</i>	Infecções cutâneas, pneumonia, osteomielite, endocardite
		<i>S. faecalis</i>	Infecção gastrointestinal e urinária, pneumonia, endocardite
		<i>B. cereus</i>	Intoxicação alimentar
		<i>M. luteus</i>	Meningite, pneumonia
Fungo		<i>Fusarium</i>	Micose nas unhas, infecções na córnea
		<i>Alternaria</i>	Reações alérgicas, pneumonia
		<i>Helminthosporium</i>	Úlcera na córnea
		<i>Trichophyton</i>	Micose
		<i>Candida</i>	Candidíase

Adaptada de: (SILVA et al., 2006; BRINE et al., 1992; SKJAK-BRAEK, 1989).

Mesmo sendo efetiva em diferentes microrganismos, e de todas as suas outras propriedades positivas, produtos biomédicos produzidos unicamente por quitosana não possuem muita viabilidade comercial devido ao elevado custo. A matéria-prima da quitosana é barata e abundante, porém os custos dos processos envolvidos como exemplam a desacetilação e desproteínização, são muito caros, e a disposição desses produtos adequados e altamente purificados no mercado ainda é insuficiente para a grande produção industrial (MIRAFTAB et al., 2010). Um método para o aproveitamento das propriedades da quitosana é utilizá-la em conjunto com outros polímeros, como por exemplo, o alginato.

2.6. Alginato

O alginato é um políssacarídeo natural, formado por copolímero com estrutura linear compreendida por ligações glicosídicas de unidade do ácido β -D-manurônico e do ácido α -L-gulurônico, que podem variar em composição e seqüência, arranjadas em bloco ao longo da cadeia. A composição e tamanho desses blocos, juntamente com a massa molecular determinam suas propriedades físico-químicas (VALENGA et.al., 2007). A figura 8 apresenta a diferença estrutural das unidades manurônicas e gulurônicas presentes no alginato.

Figura 8. Diferença estrutural das unidades manurônicas (M) e gulurônicas (G) (CHAPLIN, 2012).

Este polímero é extraído na sua maioria de paredes celulares de algas marrons, encontrando-se como componente estrutural da parede celular e nos espaços intracelulares, promovendo rigidez e, ao mesmo tempo, flexibilidade à parede celular, compreendendo cerca de 40% da matéria seca destes organismos. Também pode ser produzido através de microrganismos como os do gênero *Pseudomonas* e *Azobacter* (MULLER et al., 2011; SILVA e GARCIA-CRUZ, 2010).

Anualmente, a indústria produz entre 30 e 40 mil toneladas de alginato, cujas algas são cultivadas em fazendas marinhas (SILVA e GARCIA-CRUZ, 2010). O alginato disponível em sua forma comercial é na sua maioria extraído de algas marrons da classe *Phaeophyceae* (Figura 9), as quais são encontradas em grandes bosques submarinos (MULLER et al., 2011), nesta classe pertencem:

- *Laminaria hyperborea* e *Laminaria digitata*, possuem forma de lâmina e podem ir de tamanhos microscópicos até algas com mais de 10 metros de comprimento, são pertencentes ao ecossistema marinho conhecido como floresta de kelp, localizadas em latitudes de 40º a 60º (Figura 10);
- *Ascophyllum nodosum*, que possuem folhas de até 2 metros com bolsas de ar em forma oval por seu comprimento, encontrada no litoral Europeu (Figura 10);
- *Macrocystis pyrifera*, a maior alga existente com mais de 50 metros, sendo considerado um dos organismos que mais crescem na Terra, sendo encontrada principalmente na costa do pacífico em toda América (Figura 10);
- *Ecklonia cava*, com folhagem de até 3 metros de comprimento e podem emergir até a superfície (ALGAEBASE, 2013).

Figura 9. Imagem das principais algas fontes de alginato (Fonte: ALGAEBASE, 2013).

Figura 10. Distribuição global das principais fontes de alginato, por espécie (Baseado em: KELCO Inc., 1987).

A extração do alginato das algas é feita basicamente através do tratamento com carbonato de sódio. Após esse tratamento alcalino, o composto de alginato de sódio que é solúvel é filtrado para a retirada das impurezas que são insolúveis (IWAKI, 2010).

Mais detalhadamente, a produção de alginato pode ser feita por 2 processos, como mostrado na figura 11, e ambos possuem vantagens e desvantagens. Apesar de possuir uma etapa a mais e demorar mais tempo, o processo de transformação a partir do alginato de cálcio, leva menos reagentes, além de ser mais fácil separar o alginato de sódio quando o ácido algínico está em forma fibrosa. O processo direto possui uma etapa a menos, mas se torna mais difícil por separar o ácido algínico na forma de gel, fazendo-se necessário o uso do álcool para a secagem, o que torna este processo mais dispendioso (NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).

Figura 11. Esquema de produção de alginato de sódio a partir de algas (Baseado em: NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).

É importante ressaltar que as diferentes fontes de alginato fornecem polímeros com variedades de estruturas químicas, ou seja, a característica do material relaciona-se com sua fonte de extração. As diferenças ocorrem devido a razão entre as unidades dos blocos manurônicos (M) e gulurônicos (G) (Figura 8), logo possuem também características químicas e físicas diferenciadas, principalmente quanto a formação de géis (LEE e MOONEY, 2012; IWAKI, 2010).

A proporção entre unidades M e G varia de acordo com a espécie devido a extração. Espécies em que o alginato é obtido dos talos possuem mais blocos G, e quando das folhas mais blocos M (NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009). A tabela 1 apresenta a composição do alginato extraído, conforme a espécie.

Tabela 1. Proporção entre unidades manurônicas e gulurônicas de acordo com a alga fonte do alginato

Fonte do alginato	Conteúdo M (%)	Conteúdo G (%)	Razão M/G
Ascophyllum	65	35	1,85
Ecklonia	62	38	1,60
Macrosystis	61	39	1,56
L. digitata	59	41	1,45
L. hyperborea	31	69	0,45

(Baseado em: NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009)

Uma das principais propriedades do alginato é sua capacidade para formar géis. A capacidade de formar géis é diretamente proporcional a relação entre blocos M e G, pois os géis são formados através presença de cátions divalentes Ca^{2+} ou Mg^{2+} juntamente com a sequência de resíduos gulurônicos (G). Logo o alginato com maior número de unidades (G) possui maior afinidade para formar géis (MULLER et al., 2011). A viscosidade do gel de alginato aumenta na seguinte ordem de ligações: equatorial - axial [MG] (Figura c) < diequatorial [MM] (Figura b) < diaxial [GG] (Figura a) , como demonstrado na figura 12 (NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).

Figura 12. Estrutura de ligação dos blocos (a) diaxial, (b) diequatorial, (c) equatorial – axial (Fonte: NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).

A produção de alginato através de bactérias vem cada vez mais sendo discutida, já que este método tende a produzir biopolímeros de maior qualidade, mais puro, porém o alginato extraído de microrganismos possui preço mais elevado. O custo do polímero depende da sua aplicação pois quanto mais purificado este o for, maior será seu valor. Em 2006, o valor do alginato extraído de algas para as mais diversas aplicações tinha o custo entre US\$ 5- 20 kg⁻¹ (MULLER et al., 2011).

2.6.1. Aplicações

Em 1881, Edward Stanford isolou o ácido algínico de algas, e em 1929 iniciou-se na Califórnia a produção industrial para a aplicação como estabilizante de sorvete na indústria alimentícia. Após a Segunda Guerra Mundial, diversos países produziam o alginato para aplicação nas mais diversas áreas. Esse polímero é utilizado em escala comercial principalmente na indústria de alimentos, como espessante, gelificante e formador de filmes, e na indústria têxtil como espessante para estamparia (MULLER et al., 2011; IWAKI, 2010).

Em menor escala é utilizado na área médica e farmacêutica. Diversos produtos farmacêuticos são imobilizados em alginato, estudos recentes atestam o grande potencial desse polímero para a produção de estruturas homopolimérica, além de na engenharia de tecidos ser utilizado como hidrogel. Sua combinação com outros polímeros, como exemplo o colágeno, também tem se destacado na área de biotecnologia e biomédica, pois o alginato é biocompatível, possui custo relativamente baixo, não apresenta toxicidade e é capaz de formar géis por adição de cátions divalentes como, por exemplo, Ca^{2+} (LEE e MOONEY, 2012; MULLER et al., 2011).

Os géis de alginato têm sido explorados por muitos anos como veículo para liberação de proteínas ou de células que possam agir diretamente na regeneração de tecidos do corpo humano, também são estudados para a aplicação como fator fundamental para o desenvolvimento de veias sanguíneas por causa da sua capacidade de prover sustentação para seu desenvolvimento. Seu potencial também é estudado como agente de regeneração óssea através da capacidade osteoindutora, assim como na regeneração de cartilagens, e como colante para nervos que não podem ser suturados (LEE e MOONEY, 2012).

Na produção em hidrogéis, que são estruturas tridimensionais de ligações cruzadas (cross-linked) produzidas através de polímeros altamente hidrófilos, ou seja, possuem afinidade com moléculas de água, o alginato é muito utilizado. Logo grande parte de sua aplicação em biomedicina é graças a sua hidrofiliabilidade e biocompatibilidade (LEE e MOONEY, 2012).

O método mais utilizado para a formação de hidrogéis de alginato é através de ligação iônica cruzada (ionic cross-linking), logo combina-se a solução aquosa de alginato com cátions divalentes, como por exemplo o Ca^{2+} , sendo muito utilizado o cloreto de cálcio (CaCl_2) para tal. Os íons de cálcio liberados do gel, possuem a capacidade de promover a hemóstase, que é a prevenção da perda de sangue, além de contribuir como uma matriz para que plaquetas e eritrócitos se agreguem (MULLER et al., 2011).

Alguns curativos modernos são produzidos por cruzamento iônico do alginato com os íons de cálcio para a formação de um gel, seguido por um processo de liofilização desse gel. Quando combinado com cálcio, o alginato tem a capacidade de formar géis com alta porosidade, aumentando consideravelmente sua absorção e retenção de água. O curativo de alginato em sua forma seca é capaz de absorver o exsudato da ferida, tornando-se novamente um gel, podendo assim prover água a ferida ressecada mantendo um ambiente fisiológico adequado além de minimizar a incidência de bactérias no local (KENNEDY e KNILL, 2010).

As coberturas para feridas produzidas com gel de alginato, por sua alta capacidade de absorção, apresentam benefícios no tratamento de queimaduras, já que estas liberam uma intensa exsudação. Os curativos de alginato absorvem o exsudato, e este deve ser removido pois sua presença pode retardar o crescimento celular e prolongar a fase inflamatória, o que prejudica a formação de tecido. Curativos bioativos á base de alginato se mostram satisfatoriamente efetivos no tratamento de áreas lesionadas, além de o gel de alginato facilitar a remoção do curativo, assim minimizando a dor e os traumas (ROSSI et al., 2010; PAUL e SHARMA, 2004).

Curativos a base de alginato de cálcio comercialmente disponíveis como, por exemplo, o Sorbsan (Pharma-Plast Ltda., ConvaTec, Reino Unido), Tegagen (3M Health Care Ltda., Reino Unido) e Kaltostat (ConvaTec) estão sendo utilizados com sucesso no tratamento de feridas, absorvendo secreções e minimizando a contaminação bacteriana. Esses curativos também são estudados quanto a utilização em feridas de pessoas diabéticas pois portadores dessa enfermidade

possuem problemas circulatórios e por isso desenvolvem úlceras nos pés, causando sérios danos ao tecido (GARG et al., 2008).

No presente trabalho pretendeu-se agregar a uma fibra as propriedades dos polissacarídeos alginato e quitosana, em uma fibra bicomponente, para assim se obter uma fibra com alta absorção de água e com as propriedades terapêuticas de ambos polímeros. É problemático se obter fibras compostas de alginato com quitosana por causa das diferenças na solubilidade de ambos os polímeros, pois a quitosana é solúvel em soluções aquosas de ácidos orgânicos e inorgânicos, ao passo que o alginato é solúvel em água e soluções básicas aquosas (NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).

Para lidar com tal impasse, este estudo propôs unir esses dois polímeros através de uma técnica de *coating* ou revestimento. Essa técnica produz fibras com um material no centro, e um revestimento de outro material. Para a produção dessa fibra híbrida, é interessante manter o alginato em seu interior devido sua capacidade de absorção e o revestimento de quitosana devido suas maiores propriedades terapêuticas e biocompatibilidade. A figura 13, demonstra a estrutura da fibra híbrida (alginato/quitosana).

Figura 13. Demonstração da estrutura de fibras têxteis produzidas com a técnica de coating.

Uma das técnicas para analisar a presença de diferentes tipos de polímeros em um mesmo material, proposta neste trabalho, é a Calorimetria exploratória diferencial.

2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC), ou em português, Calorimetria exploratória diferencial é um análise termoanalítica utilizada para medir diversas propriedades de uma amostra, como exemplo sua temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea. Os tipos de DSC são separados em dois grupos, os DSC de fluxo de calor e os DSC de fluxo de potência, e a temperatura utilizada nas análises geralmente variam entre -180 a 725° C (LUCAS et al., 2001).

O DSC empregado na análise das amostras deste trabalho foi o de fluxo de calor. Esse tipo de equipamento mede a propriedade física através da diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, sendo ambos submetidos a uma rigorosa sequência de temperaturas pré programadas. A amostra e a referência são colocadas separadamente em cápsulas idênticas que são depositadas sobre um disco termoeletrico aquecido por uma única fonte de calor, sendo o disco o responsável pela transferência de calor entre as cápsulas (MENCZEL e PRIME, 2009).

Fatores podem influenciar diretamente na confiabilidade dos dados obtidos por DSC, entre elas destacam-se os fatores instrumentais, as características da cápsula e da amostra (CANEVAROLO JR, 2004).

Os fatores instrumentais de influenciam as curvas de DSC são:

- A razão de aquecimento: lenta possui alta resolução, assim há a melhor separação dos eventos gerando picos menores e mais largos; quando rápida possui uma maior sensibilidade detectando pequenas transições, porém revela picos mais finos com alta amplitude e de baixa resolução;
- Atmosfera do forno: que pode ser estática, ou seja, sem gás fluente e é indicada para sistemas fechados ou quando não há a liberação de voláteis, porém essa atmosfera é difícil de ser reproduzida e possui uma temperatura mais alta do que no ambiente dinâmico. Esta última é indicada para quando há a liberação de voláteis já que possui gás fluente sobre a amostra que arrastam os voláteis para fora da célula DSC.

- Tipo de gás fluente: podem ser inertes (N_2 , He, Ar) logo não interferem nas reações ou transições da amostra funcionando apenas como gás de arraste; ou podem ser reativos (O_2 , H_2 , ar) que interferem oxidando ou reduzindo a amostra.

- Condutividade térmica do gás de arraste: que quando alta (He, H_2) faz a melhor separação de eventos com temperaturas próximas gerando picos com menor área e melhor resolução; e quando possui baixa condutividade (N_2 , Ar) aumenta a área dos picos, porém aumenta também a sensibilidade (CANEVAROLO JR, 2004).

Outro fator que influencia muito os resultados são as cápsulas empregadas, e a diferença entre elas são:

- O tipo de cápsula: a aberta permite a interação entre a amostra e o gás fluente como as reações de oxidação e redução; quando prensada aumenta o contato com o disco do DSC e reduz o gradiente térmico da amostra; ou com tampa invertida e furada ideais para reações que possuem alta taxa de desprendimento de calor e formação de voláteis.

- As cápsulas podem ser fechadas hermeticamente e são indicadas para líquidos voláteis, substâncias que gerem gases explosivos ou que sublimam, e como a reação ocorre sob pressão as temperaturas sofrem elevação.

- O material da cápsula: as de alumínio são empregadas para transições acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e possui baixo custo; cobre é indicado para estudos de estabilidade térmica oxidativa já que o metal atua como catalisador da reação; ou grafite para amostras que reagem como metais já que é quimicamente inerte (CANEVAROLO JR, 2004).

Por último as características da amostra também resultam em diferenças, e são elas:

- A massa da amostra: pequena melhora a resolução de picos próximos e combinam com razões de aquecimento mais altas; e massas grandes deslocam os picos para temperaturas mais altas.

- A forma contida na cápsula: quando em corpo único possui continuidade da transmissão de calor e devido a sua menor superfície de contato possui sensibilidade na detecção de eventos fracos; ou em pó ou em fibras cortadas devem ser compactadas tendo mais contato com a cápsula aumentando assim a resolução dos picos (CANEVAROLO JR, 2004).

2.8. Glicerol

Para aperfeiçoar as características físicas de fibras têxteis poliméricas, pode-se fazer o uso de plastificantes, como exemplo o glicerol. O glicerol é um subproduto do biodiesel, podendo também se originar dos processos de produção de sabões e ácidos graxos. Seu processo de produção é por via química ou fermentativa, caracterizando um processo de baixa complexidade tecnológica. Várias são as aplicações do glicerol, dentre as quais se destacam o uso em tabaco, alimentos, bebidas e cosméticos (PERES et al., 2005).

Na indústria farmacêutica e cosmética é utilizado na composição supositórios, anestésicos, antibióticos e anti-sépticos, xaropes, emolientes para cremes e pomadas. No tabaco contribui para seu processo fazendo com que as fibras se tornem mais resistentes a quebra. Em alimentos é utilizado como espessante e umectante. Na indústria têxtil é responsável por amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras. Além de todas essas, o glicerol pode ser utilizado como plastificante em diversas outras aplicações (BIODIESELBR, 2012).

Os plastificantes são moléculas orgânicas com baixa volatilidade, e possuem uma natureza química similar a do polímero usado na constituição de um filme ou membrana. Quando adicionados à solução de polímeros, os plastificantes aumentam o volume livre da molécula através da modificação da organização molecular da rede polimérica aumentando assim a flexibilidade e extensibilidade do material além de diminuir a resistência mecânica e a temperatura de transição vítrea (T_g) (IWAKI, 2010).

3. OBJETIVO

O presente trabalho visou a produção de fibras a base de quitosana, alginato e híbridas (alginato/quitosana), com e sem glicerol, para possível aplicação médica. Para tanto, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Testar concentrações dos géis de quitosana e alginato;
- Produzir fibras de quitosana, alginato e híbridas (alginato/quitosana);
- Incorporar o glicerol aos géis de quitosana e alginato;
- Produzir fibras com glicerol;
- Testar a capacidade de absorção de água e perda de massa das fibras;
- Realizar microscopia das fibras de quitosana, alginato e híbridas (alginato/ quitosana);
- Realizar Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) nas fibras;
- Realizar testes físicos de tração nas fibras;
- Realizar teste de citotoxicidade nas fibras;
- Analisar a relevância do uso do glicerol nas fibras.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A quitosana empregada neste estudo é um produto comercial (Sigma Aldrich, St. Louis, USA) que, segundo informação do fabricante, é procedente da purificação de quitina extraídas de cascas de caranguejos com no mínimo 85% de desacetilação. O material apresenta aspecto de flocos, levemente amarelado. O alginato também é um produto comercial (Sigma Aldrich, St. Louis USA), em forma de pó branco, com viscosidade entre 20.000 – 40.000 cps (Figura 14). E os solventes utilizados neste estudo foram de grau analítico.

Figura 14. Polímeros utilizados para produção das fibras (a) quitosana em flocos, (b) alginato em pó.

4.2. Preparo das fibras

4.2.1. Fibras de quitosana, com e sem glicerol

As fibras foram preparadas dissolvendo-se a quitosana nas concentrações de 2,5% (m/v) em uma solução de ácido acético 2% (v/v). Para a produção do gel, a solução foi mantida sob agitação durante 24 h. Após este período de tempo o gel foi filtrado utilizando-se uma bomba a vácuo. Metade do gel foi separado e mantido em sua forma original e a outra metade adicionou-se 2,5% (m/m) de glicerol. Ambos géis foram colocados em um banho de ultrassom, sendo mantida a temperatura de 30°C por 1 h, para a retirada de bolhas de oxigênio (Figura 15).

Figura 15. Aspecto do gel de quitosana

Após a preparação dos géis, com e sem glicerol, ambas as fibras tiveram o mesmo processo de produção, foram extrudadas, através de uma seringa de vidro de 3 ml, em uma solução de precipitação contendo 30% de sulfato de sódio 0,5M e 10% de hidróxido de sódio 1M e ficaram mantidas nesta solução por 24 h, em seguidas permaneceram por mais 4h em solução de metanol 50% (v/v). Ao término deste tempo as fibras foram lavadas com água destilada, enroladas em cones de polipropileno (Figura 16) e secas a temperatura ambiente. Após a secagem as fibras foram armazenadas em placas de Petri, devidamente identificadas.

Figura 16. Cones de polipropileno de alta densidade com 3 cm de diâmetro inferior, 0,3 cm de diâmetro superior e 27 cm de altura.

4.2.2. Fibras de alginato, com e sem glicerol

As fibras foram preparadas dissolvendo-se o alginato em pó na concentração de 5% (m/v) em 20 ml de álcool etílico, para a dispersão do polímero. A seguir foi adicionado 80 ml de água destilada para a solubilização. A solução foi mantida sob agitação durante 24 h para a formação do gel. Após este período de tempo foi filtrado utilizando-se uma bomba de vácuo. Metade do gel foi separado e mantido em sua forma original e a outra metade adicionou-se 2,5% (m/m) de glicerol. Ambos foram colocados em um banho de ultrassom, sendo mantido a temperatura de 30°C por 1 h, também para a retirada de bolhas de oxigênio (Figura 17).

Figura 17. Aspecto do gel de alginato

Após a preparação dos géis, com e sem glicerol, ambas as fibras tiveram o mesmo processo de produção, foram extrudadas, por meio de uma seringa de vidro de 3 ml, em uma solução de cloreto de cálcio 2% (m/v). As fibras permaneceram nesta solução de precipitação por 24h. Ao término deste tempo as fibras foram lavadas com água destilada, enroladas nos cones e secas a temperatura ambiente. Após a secagem as fibras foram armazenadas em placas de Petri, devidamente identificadas.

4.2.3 Fibras híbridas (alginato/quitosana), com e sem glicerol

As fibras híbridas foram preparadas a partir dos mesmos géis de alginato citado no item 4.2.2, com e sem glicerol. Ambas as fibras tiveram o mesmo processo

de produção. A extrusão das fibras foi feita através de uma seringa de 3 ml, em um banho contendo uma solução de quitosana 0,2% (m/v) dissolvida em ácido acético 2% (m/v). As fibras híbridas foram mantidas na solução de quitosana durante 24 h. Logo em seguida permaneceram por mais 2h em uma solução de metanol 50% (v/v). Ao término deste tempo as fibras foram lavadas com água destilada, enroladas nos cones e secas a temperatura ambiente. Após a secagem as fibras foram armazenadas em placas de Petri, devidamente identificadas.

4.3. Ensaios

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias das fibras foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT- Poli/USP) utilizando um microscópio Quanta 600 FEG da marca FEI Electron Microscopes. As fibras de quitosana, alginato e híbridas foram individualmente coladas ao suporte do microscópio com fita de carbono e revestidas com platina, e a ampliação utilizada foi de 30 x , 500 x e 1000x.

4.3.2. Teste de absorção de água

O teste foi feito em triplicatas, ou seja, 3 amostras para cada determinado período de tempo, sendo 24 amostras para cada tipo de fibra (quitosana, quitosana com glicerol, alginato, alginato com glicerol, híbrida e híbrida com glicerol), totalizando 144 amostras.

As fibras foram pesadas e imersas em água deionizada em um tubo de Falcon. Os frascos com as amostras foram selados com parafilme e colocados no shaker (60 rpm) a 37°C (Figura 18).

Figura 18. Ensaio de absorção de água e perda de massa; (a) banho com agitação (60 rpm) a 37°C e (b) frascos com as amostras, selados com parafilme.

Após os períodos de tempo determinados (1, 3, 5, 7, 9, 15, 21 e 30 dias) as amostras foram removidas e novamente pesadas, determinando suas massas.

A porcentagem de água absorvida foi determinada utilizando a equação 1:

$$\% \text{ água absorvida} = \left(\frac{m_w - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Em que:

m_w = massa da amostra úmida

m_i = massa da amostra inicial

Os valores de absorção de água foram lançados em uma tabela e posteriormente transformados em um gráfico para melhor visualização dos mesmos, em relação aos períodos de tempo estabelecidos.

4.3.3. Teste de perda de massa

Ao fim de cada teste de absorção de água as amostras foram submetidas à secagem a 37°C em uma estufa por 24h, colocadas em um dessecador afim de não absorver umidade, até atingir a temperatura ambiente, e foram novamente pesadas para se determinar a massa seca final.

A porcentagem de massa perdida foi calculada pela equação 2.

$$\% \text{ perda de massa} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

Em que:

m_i = massa inicial

m_f = massa final da amostra após secagem

Os valores de perda de massa foram lançados em uma tabela e posteriormente transformados em um gráfico para melhor visualização dos mesmos, em relação aos períodos de tempo estabelecidos.

4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas a partir da célula DSC 4000 da marca Perkin Elmer (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT, USA), no laboratório de instrumentação da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (FCF-USP), sob atmosfera dinâmica de Hélio (He) com vazão de 20 mL/min. A razão de resfriamento foi de -10°C/min e de aquecimento de 5 °C/min. A faixa de temperatura estudada variou para cada amostra de 0-340°C, empregando cápsula de alumínio fechadas parcialmente contendo massa de amostra de 5 mg. A temperatura e o calor de fusão foram calibrados com Índio (temperatura inicial de 156,6°C). Antes dos ensaios foram obtidos curvas em branco para avaliar a linha de base do equipamento.

As curvas obtidas foram processadas no programa Pyris (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT, USA), e foram analisadas quanto ao início e ao final da fusão e cristalização, temperatura máxima dos principais picos (°C) e entalpia de fusão (J/g).

4.3.5. Avaliação das propriedades físicas

4.3.5.1. Títulos de fibras

O título é uma relação utilizada para expressar o diâmetro dos fios. Este é representado por um número que expressa a relação entre a massa do fio e seu comprimento (MALUF e KOLBE, 2003). Os corpos-de-prova foram acondicionados a temperatura de 20 °C ± 2 e umidade relativa de 65% ± 4 por um período de 24 h. Posteriormente os corpos-de-prova foram pesados em uma balança analítica Sartorius Genius certificado de calibração 80271 e medidos em régua de aço graduada (HOPE 600 mm) certificado de RB 1259-07. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Têxteis e Confecções – CETIM, do Centro Tecnológico da Indústria da Moda do Instituto de Pesquisas tecnológicas-IPT, utilizando as normas ISO 2060-1994, ISO 1139-1973, ISO 5084 - 1996 e ISO 139-1973. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 3.

$$T_{\text{tex}} = \frac{m}{L} \times 1000 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

m= massa individual da meada condicionada, em gramas;

L= comprimento individual da meada, em metros;

O sistema utilizado para expressar o título foi o Tex, que expressa o número de gramas de 1000 m de fio (g/1000m), ou quilos por 1000 km de fio (kg/1000km).

4.3.5.2. Ensaios de tração e alongamento

Este ensaio consistiu em fixar um dado comprimento de fibra nas garras de um dinamômetro, acioná-lo até a ruptura da fibra e registrar a carga e o alongamento de ruptura. Os corpos-de-prova foram acondicionados à temperatura de 20 °C ± 2 e umidade relativa de 65% ± 4 por um período de 24 h. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM D 3822-2001 em um equipamento Intron 5869, certificado de calibração: DNM 01/108 340-101, com célula de carga de 10 N, velocidade de separação da garra móvel de 90 mm/min e distância entre as garras

de 150 mm. Efetuou-se a leitura a partir do rompimento dos corpos-de-prova. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Têxteis e Confecções – CETIM, do Centro Tecnológico da Indústria da Moda do Instituto de Pesquisas tecnológicas-IPT.

4.3.5.3. Tenacidade de fios

A tenacidade de fios e fibras é representada pelo quociente da carga de ruptura pelo título da fibra ou fio (MALUF e KOLBE, 2003).

4.3.6. Citotoxicidade

Para o ensaio de citotoxicidade foram utilizadas células da linhagem NTCC clone 929, da American Type Culture Collection (ATCC), cultivadas em meio mínimo de Eagle (MEM) suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB), 0,1 mM de aminoácido não essenciais e 1,0 mM de piruvato de sódio (MEM-uso). As células foram cultivadas e fornecidas pelo Instituto Adolfo Lutz. O ensaio de citotoxicidade foi realizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Foram utilizadas amostras 0,5 g de cada uma das fibras. As amostras foram cortadas (aproximadamente 0,5 cm) colocadas em frascos de 12 mL e irradiadas a 25 KGy. Após a esterilização das amostras foram adicionados 5 mL de MEM sem soro. Depois de 24 horas de imersão, em estufa a 37°C, foram preparadas cinco diluições do extrato (100, 50, 25, 12,5 e 6,25%) em 1,5 mL de MEM-uso.

Foi utilizado como controle positivo uma solução de fenol 0,2% em solução PBS e como controle negativo 0,3 g de pellets de PVC (Darco) em 5 mL de MEM uso.

O meio de cultura da microplaca foi substituído pelos extratos diluídos e pelos controles positivo e negativo, em triplicatas. As microplacas foram colocadas em estufa de CO₂ (5%) por 24 horas.

Os extratos e os controles foram substituídos por solução de vermelho neutro e permaneceram a 37 °C por três horas para incorporação do corante vital. As

microplacas foram lavadas duas vezes com solução PBS e uma vez com solução de lavagem (1% de CaCl_2 em formaldeído 0,5%). Foram colocados 200 μL da solução de extração (1% ácido acético em etanol 50%) em cada poço da microplaca.

As microplacas foram colocadas em um leitor ELISA modelo RC Sunrise da Tecan com agitação por 10 minutos e leitura em 540 nm com filtro de referência de 620 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produção das fibras

As fibras foram satisfatoriamente produzidas pela metodologia proposta e classificadas segundo o Quadro 5. A figura 19 mostra o aspecto das fibras.

Quadro 5. Classificação das fibras produzidas

Q	Fibra de quitosana produzida sem glicerol
QGL	Fibra de quitosana produzida com glicerol
A	Fibra de alginato produzida sem glicerol
AGL	Fibra de alginato produzida com glicerol
H	Fibra híbrida produzida sem glicerol
HGL	Fibra híbrida produzida com glicerol

Figura 19. Aspecto das fibras produzidas: (1) quitosana, (2) alginato, (3) híbrida, (4) quitosana com glicerol, (5) alginato com glicerol e (6) híbrida com glicerol.

5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise muito utilizada para avaliação da qualidade da fibra, permite avaliar a presença ou não de escamas, irregularidade de espessura ou forma ao longo das fibras, se possuem ou não marcas no seu interior, a presença ou não de uma medula, diferenças de cor, presença de partículas de agentes de acabamentos. Na área médica pode ser utilizada para se observar a presença de microrganismos como fungos, bactérias e aderência de células na superfície dos materiais (ZANETTE e CARIDE, 2000).

Pode-se observar (Figura 20) que as fibras, de quitosana, alginato e híbrida, estão orientadas e se apresentam regulares ao longo de seu comprimento. Nas regiões cristalinas os polímeros se encontram orientados, ou seja, alinhados longitudinalmente em uma ordem mais ou menos paralela (KUASNE, 2008).

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas: (a) quitosana, (b) quitosana com glicerol, ampliação de 30x. (c) quitosana, (d) quitosana com glicerol, ampliação de 500x.

As fibras de quitosana foram as mais satisfatórias em relação a regularidade. Ao longo de seu comprimento (Figura 20a e 20b) nota-se poucas irregularidades, seu formato é notadamente circular transversalmente e sua superfície mostrou-se suficientemente lisa (Figura 20c e 20d), ao se tratar de uma fibra com produção manual através de uma agulha.

Nos estudos realizados pelo Instituto de Biopolímeros e Fibras Químicas da Universidade de Lodz (Polônia) as fibras obtidas mostraram característica de serem circulares e lisas na superfície, logo pode-se afirmar que são características típicas das fibras produzidas a partir do polímero quitosana (NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).

Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas: (a) alginato, (b) alginato com glicerol, ampliação de 30x. (c) alginato, (d) alginato com glicerol, ampliação de 500x.

Longitudinalmente as fibras de alginato também se apresentaram regulares (Figura 21a e 21b), porém quanto a superfície estas possuem muitas ranhuras (Figura 21c e 21d), isto pode ter ocorrido tanto pelo tipo de produção manual, ou relacionada ao tipo de polímero do qual ela é produzida. Tanto as fibras sem e com glicerol apresentaram o mesmo tipo de estrias, orientadas da mesma maneira. Como o processo de produção da fibra de quitosana é exatamente o mesmo, e esta apresentou superfície lisa, podemos supor que as ranhuras pode ser resultado do tipo de polímero empregado, e que a reação com a solução de precipitação pode formar essas irregularidades em sua superfície.

Este efeito das ranhuras e sulcos também foi observado nos estudos realizados com as fibras de alginato produzidas pelo Instituto de Biopolímeros e Fibras Químicas da Universidade de Lodz (Polônia), essa superfície irregular é atribuída ao processo de extrusão à úmido (NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009).

Sob a correta condição, a quitosana e o alginato podem ter cargas opostas. A quitosana é um polissacarídeo catiônico e o alginato aniônico, uma reação iônica é esperada entre eles (CHIJIÖKE, 2006). A interação entre os dois polímeros pode ser notada na figura 22 f. Ocorre um revestimento irregular na superfície da fibra. Essa cobertura foi feita através da extrusão do gel de alginato em uma solução polimérica de quitosana, ocorrendo assim a interação dos grupos amino protonados NH_3 da quitosana com gel algínico.

(a)

(b)

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas: (a) híbrida, (b) híbrida com glicerol, ampliação de 30x. (c) híbrida, (d) híbrida com glicerol, ampliação de 500x. (e) híbrida, (f) híbrida com glicerol, ampliação de 1000x.

5.3. Teste de absorção

As fibras sem glicerol apresentaram o resultado de capacidade para absorver água de aproximadamente 149% para quitosana, 161% para alginato e 215% para híbrida, no período de 30 dias a 37°C. Entretanto as fibras com glicerol, neste mesmo período de tempo, apresentaram um resultado pouco diferente na capacidade de absorção de água, sendo os valores de aproximadamente 167% para o alginato com glicerol, 150% para quitosana com glicerol. Somente a fibra híbrida com glicerol obteve um valor substancialmente menor do que a sem glicerol, de 156% (Figura 25).

A absorção no trigésimo dia entre as fibras sem e com glicerol de alginato e quitosana apresentaram poucas diferenças. A diferença entre a absorção das fibras sem e com glicerol de quitosana e alginato também se mantiveram lineares, em torno de 10% a mais de absorção para as produzidas com alginato. Essa diferença pequena mostra o potencial hidrofílico da quitosana, praticamente equalizado ao do alginato que é muito conhecido em pesquisas e na indústria graças a sua grande capacidade de absorção (LEE e MOONEY, 2012). A fibra produzida de quitosana, com e sem glicerol, se comportou de acordo com a literatura, segundo Niekraszewicz e Niekraszewicz (2009), a absorção de água para fibra de quitosana foi de 150%, este valor condiz com o 30º dia do teste e pode vir a validar a absorção das fibras produzidas.

a) SEM glicerol (Q, A, H)

c) Quitosana sem (Q) e com glicerol (QGL)

d) Alginato sem (A) e com glicerol (AGL)

b) COM glicerol (QGL, AGL, HGL)

e) Híbrida sem (H) e com glicerol (HGL)

Figura 23: Gráficos dos testes de absorção de água: a) quitosana, alginato e híbrida; (b) quitosana, alginato e híbrida, com glicerol; (c) quitosana sem e com glicerol; (d) alginato sem e com glicerol; (e) híbrida sem e com glicerol.

Biomateriais produzidos de alginato são muito conhecidas por sua hidrofiliabilidade notável. Fibras de alginato possuem alta porosidade, o que aumenta sua capacidade de absorção (KENNEDY e KNILL, 2010; RATHINAMOORTHY e SASIKALA, 2011). As fibras obtidas de alginato confirmaram a tendência, e - obtiveram valores de absorção maiores que os das fibras de quitosana, porém o destaque deste estudo quanto a absorção de água é sobre a união destes dois polímeros em uma só fibra.

A quitosana e o alginato são conhecidos por serem polissacarídeos com alta absorção (GOTOH et. al, 2004). Ao somar-se a grande capacidade de absorção do alginato com a quitosana, espera-se um material ainda mais absorvente, o que pode ser comprovado através do resultado das fibras híbridas sem glicerol, que obtiveram uma absorção aproximadamente 40% maior quando comparado aquelas produzidas com somente um dos polímeros. Porém nas fibras produzidas com glicerol não obtiveram o resultado esperado, ficando com a porcentagem de absorção menor do que as fibras de alginato. O plastificante modifica a organização molecular da rede polimérica (IWAKI, 2010), logo pode-se dizer que o glicerol afetou a capacidade de absorção deste tipo específico de fibra.

Analisando somente a propriedade de absorção de água pode-se afirmar que a utilização de glicerol pode ser descartada, uma vez que proporcionou uma elevação mínima na capacidade de absorção das fibras de alginato e quitosana, além de nas fibras híbridas causar o efeito contrário ao desejado. No demais, neste âmbito as fibras têm potencial para serem utilizadas na produção de curativos já que segundo o estudo de Gonçalves e Franco (2008) o curativo ideal deve ser capaz de absorver a quantidade produzida de exsudato da ferida, e manter o ambiente úmido.

5.4. Teste de perda de massa

a) SEM glicerol (Q, A, H)

c) Quitosana sem (Q) e com glicerol (QGL)

b) COM glicerol (QGL, AGL, HGL)

d) Alginato sem (A) e com glicerol (AGL)

e) Híbrida sem (H) e com glicerol (HGL)

Figura 24. Gráficos dos testes de perda de massa: a) quitosana, alginato e híbrida; (b) quitosana, alginato e híbrida, com glicerol; (c) quitosana sem e com glicerol; (d) alginato com e sem glicerol; (e) híbrida sem e com glicerol.

A perda de massa de um material encontra-se normalmente relacionada a sua propriedade de ser capaz de degradar em ambiente aquoso, sendo de grande importância, principalmente em relação a materiais poliméricos devido ao intenso uso e descarte dos mesmos pela sociedade (SALAZAR, 2005).

As fibras sem glicerol de quitosana, alginato e híbrida, apresentaram o resultado de perda de massa de aproximadamente 18%, 26% e 23%, respectivamente, no decorrer dos 30 dias analisados.

Todas as fibras produzidas com glicerol tiveram maior perda de massa em relação às se, no mesmo período de tempo de 30 dias, apresentaram valores de aproximadamente 28% para as fibras AGL (aumento de ~ 7% em comparação à A), 22% para QGL (aumento de ~ 22% em comparação à Q), e 27% para as HGL (aumento de ~ 17% em comparação à H). A absorção da fibra de quitosana foi a mais beneficiada com a incorporação do plastificante. O alginato, tanto com a presença ou sem glicerol, apresentou a maior perda de massa, porém sua diferença para a fibra híbrida foi pequena, de 3% para as sem glicerol, e apenas 1% para as com.

O material ideal para ser utilizado na área de biomateriais além de estimular a regeneração do tecido matriz, deve ser biodegradável (PEREIRA et al., 1999). A quitosana é citada em diversos trabalhos por sua característica de biodegradação, destacando-se entre os polissacarídeos aplicados na engenharia e ciência dos materiais (RATHINAMOORTHY e SASIKALA, 2011). As fibras produzidas com alginato (A/AGL, H/HGL) apresentaram valores de degradação maiores do que as de quitosana. Logo as fibras produzidas, principalmente as com glicerol, satisfazem quanto à biodegradabilidade na área de biomateriais, pois demonstraram boa perda de massa dado ao curto período de 30 dias. Após o teste de perda de massa o aspecto das fibras, não apresentou muitas mudanças visuais, as fibras permaneceram integras.

5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC são analisadas principalmente por suas transições de primeira ordem. As transições de primeira ordem são as formações de picos, endotérmico e exotérmico. Picos endotérmicos ocorrem quando há a perda da massa da amostra, isso ocorre por causa da vaporização de água ou produtos voláteis, também ocorre quando há fusão do polímero. O pico endotérmico é positivo, posicionado para cima, significando a absorção de calor (MENCZEL e PRIME, 2009).

Picos exotérmicos ocorrem quando há cristalização, reações de cura, oxidação ou adsorção do mesmo. O exotérmico é negativo, mostrando a perda de calor do material (LUCAS et al, 2001). A cristalização afeta a densidade e a cristalinidade do polímero, conseqüentemente afetando suas propriedades térmicas e mecânicas, e é acompanhada da liberação de calor gerando um pico exotérmico bem definido na curva. O pico ideal de cristalização deve ser aproximadamente igual a de fusão porém essa diferença pode chegar a 20% (CANEVAROLO JR, 2004).

A fusão também é uma transição de primeira ordem presente em polímeros semicristalinos. O ponto de fusão é a temperatura em que desaparece a cristalinidade, e o calor de fusão é determinado pela área do pico endotérmico (MENCZEL e PRIME, 2009)

Os picos endotérmicos estão representados por A1, e os exotérmicos por B1. A curva dos polímeros (Figura 25) quitosana [QP] e alginato [AP] foram necessárias para a comparação com as fibras produzidas através desses dois materiais, principalmente em relação a área dos picos.

A curva do glicerol [GL] foi necessária para analisar o efeito deste plastificante nas fibras, juntamente com as fibras de quitosana [Q], alginato [A], híbridas [H], as fibras com glicerol, quitosana [QGL], alginato [AGL] e híbrida [HG] tiveram seus picos comparados nas figuras abaixo.

Figura 25. Curva de DSC dos polímeros de alginato [AP] e quitosana [QP].

O pico do exotérmico do polímero quitosana ocorre a 137 °C, enquanto que para o alginato acontece em uma temperatura maior, 156 °C. O pico exotérmico para [QP] é a 298 °C, e para [AP] acontece aos 241 °C. Isso mostra que o alginato tem menor diferença de temperatura entre seus dois eventos, endo e exotérmico.

Para comparar as fibras produzidas com e sem glicerol, foi necessário a curva de DSC do glicerol, representada na Figura 26. O glicerol apresenta uma grande curva endotérmica em aproximadamente 220 °C.

Figura 26. Curva de DSC do glicerol [GL].

Na figura 29, o pico endotérmico (A1) da fibra de quitosana [Q] foi de 112 °C, da fibra de alginato [A] foi de 59 °C, e da fibra híbrida [H] foi de 89°C. Os picos exotérmicos (B1) foi de 298 °C para [Q], 218 °C para [A] e 209°C para [H].

Figura 27. Comparação das curvas de DSC das fibras de quitosana [Q], alginato [A] e híbridas [H].

O pico endotérmico [A1] da fibra de quitosana com glicerol [QGL] foi de 135 °C e sem glicerol [Q] 112 °C. O pico exotérmico [B1] de [QGL] foi de 291 °C e de [Q] 298 °C., como mostrado na Figura 28.

Figura 28. Comparação das curvas de DSC da fibra de quitosana [Q] e quitosana com glicerol [QGL].

Neste caso o glicerol deslocou a curva da fibra QGL para a direita, além de ser responsável por um pico mais agudo, de menor área, bem similar ao pico endotérmico do glicerol. A maior diferença entre as curvas de DSC das amostras de Q e QGL, foi em relação ao calor de fusão, que é referente a área do pico, sendo menor para a fibra com glicerol. Isto pode ser atribuído ao fato de o glicerol se tratar de um álcool, e como tal foi volatilizado mais rapidamente na primeira transição. Porém a temperatura máxima de ambos os picos possuem valores próximos, 112 °C para Q e 135 °C para a QGL, ou seja, a fibra com glicerol teve seu pico a uma temperatura maior.

Figura 29. Comparação das curvas de DSC da fibra de alginato [A] e alginato com glicerol [AGL].

Comparando as fibras de alginato, com e sem glicerol na Figura 29, o pico endotérmico [A1] da fibra [AGL] foi de 89 °C e sem glicerol [A] 59 °C. O pico exotérmico [B1] de [AGL] foi de 209 °C e de [A] 218 °C. Novamente neste caso o glicerol aumentou a temperatura do pico endotérmico.

A Figura 30 apresenta o pico endotérmico da fibra híbrida [H] que ocorre 89 °C, ou seja, aproximadamente um valor médio intermediário entre a fibra de quitosana (~ 112 °C) e a de alginato (~ 59 °C). Isto ocorre, pois a fibra híbrida leva com sua produção ambos os géis da qual se produziu as fibras analisadas anteriormente, sendo assim, caracteriza uma mistura miscível. Uma mistura totalmente miscível entre dois polímeros se caracteriza pela temperatura intermediária entre os dois polímeros que a compõe (MENCZEL e PRIME, 2009). Seu pico exotérmico aproxima-se do valor obtido para a fibra de alginato, sendo de ~ 208 °C. A fibra HGL teve seu pico endotérmico com 99 °C, também com valor médio intermediário entre a fibra de quitosana (~ 112 °C) e a de alginato com glicerol (~ 89 °C). e seu pico exotérmico a 198 °C, caracterizando novamente a presença de alginato e quitosana na fibra híbrida com glicerol.

Figura 30. Comparação das curvas de DSC da fibra híbrida [H] e híbrida com glicerol [HGL].

Para maior compreensão da cristalização e do calor de fusão das fibras analisadas, os dados de T_{onset} e T_{end} (Temperatura do início e fim do pico, respectivamente), ΔH (entalpia) e a Área do pico, do gráfico foram convertidos na Tabela 2.

Tabela 2. Dados da curva de DSC.

(Curva)	Pico*	T_{onset} (°C)	T_{end} (°C)	ΔH (J/g)	Área
[QP]	A1	134	150	97	488
	B1	270	310	-92	460
[Q]	A1	95	140	244	1640
	B1	277	307	-197	1320
[QGL]	A1	134	141	136	681
	B1	269	313	-139	696
[AP]	A1	150	162	97	488
	B1	220	242	-40	253
[A]	A1	19	108	489	1271
	B1	200	226	-53	138
[AGL]	A1	45	143	265	1436
	B1	198	216	-26	143
[H]	A1	52	139	202	809
	B1	195	219	-27	109
[HGL]	A1	61	142	194	994
	B1	180	205	-11	57

A quitosana apresentou bons dados de fusão e cristalização, pois a área dos picos exotérmicos (calor de fusão) e endotérmicos (cristalização) possuem uma diferença menor que 20%. A diferença dos picos, exo e endotérmico, do polímero quitosana foi de 5%, para a fibra 19% e para a fibra CG foi de 3%.

O alginato obteve muita diferença entre as áreas de seus picos, tanto para o polímero quanto para a fibra com e sem glicerol, os picos endotérmicos tiveram áreas muito maiores que a exotérmicas. O mesmo ocorreu com a híbrida, pois é constituída em sua grande maioria por gel de alginato, chegando a uma diferença máxima na fibra CG em que o pico endotérmico tem valor de 994 mJ e exotérmico de 57 mJ. Isso indica a necessidade de uma maior energia pra fundir o material do que para cristalizá-lo.

5.6. Avaliação das propriedades físicas

A tabela 3 mostra os dados do título médio das fibras assim como a carga de ruptura e a tenacidade.

Tabela 3. Dados dos testes físicos das fibras

Fibras	Título (tex)	Alongamento	Carga de ruptura (N)	Tenacidade (cN/tex)
Quitosana	23,9 ± 1,9	1,34 ± 0,46	0,37 ± 0,51	2,45 ± 0,56
Quitosana (GL)	21,3 ± 2,1	0,91 ± 0,93	0,31 ± 0,13	1,90 ± 0,24
Alginato	13,3 ± 2,7	4,12 ± 2,03	0,84 ± 0,22	6,34 ± 1,67
Alginato (GL)	18,7 ± 2,2	4,06 ± 2,05	1,07 ± 0,31	5,74 ± 1,67
Híbrida	9,7 ± 1,8	2,15 ± 0,98	0,45 ± 0,34	5,63 ± 1,59
Híbrida (GL)	18,6 ± 2,8	2,48 ± 1,21	1,11 ± 0,52	6,51 ± 1,96

A tenacidade das fibras é o quociente da carga de ruptura pelo título de fibras ou fios. Em vista de todas as variáveis que influem na resistência a tração, tomando-se uma pequena amostra de fibras, irá encontrar-se fibras de diferentes espessuras e, portanto, é provável que serão encontradas diferentes cargas de ruptura. Por esse motivo, para se ter idéia da resistência de uma fibra, determina-se sua carga de

ruptura e divide-se este valor pelo título da fibra, obtendo-se a sua tenacidade, que é praticamente independente de seu título ou finura (MALUF e KOLBE, 2003).

Segundo os estudos de NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009, estes obtiveram o título das fibras de quitosana de 1,5 - 3,0 dtex para, ou seja, 15 - 30 tex. Este valor vem de acordo com os resultados das fibras produzidas nesse estudo, das quais o título variou entre 21 - 23 tex, porém, quanto a tenacidade os valores (1,90 – 2,45 cN/tex) foram bem diferentes dos 10 - 15 cN/tex citados na mesma bibliografia.

As fibras de alginato, também se aproximaram do dado encontrado em literatura (NIEKRASZEWICZ e NIEKRASZEWICZ, 2009), quanto ao alongamento. A referência de alongamento para fibras de alginato foi de aproximadamente 5%. O uso de glicerol influenciou muito pouco quanto ao alongamento. Já as fibras híbridas possuem um alongamento similar às fibras de linho, que possui o valor médio de 2,7%, e sendo consideradas pouco extensíveis (AGUIAR NETO, 1996).

Idealmente, os materiais têxteis utilizados na área médica, devem ser macios, flexíveis, terem facilidade de se adaptar as superfícies irregulares, assim como a importância do diâmetro das fibras e sua resistência, como exemplo as suturas oftalmológicas, onde é utilizada a seda virgem em devido ao fato de apresentar um diâmetro muito pequeno (finura) e alta resistência (ARAÚJO *et al.*, 2001ab).

Levando em consideração que para a área médica, quanto mais fina, flexível e resistente a fibra, melhores aplicações ela terá, os seguintes parâmetros devem ser: um baixo título, um alto alongamento, uma alta carga de ruptura assim como sua tenacidade. Logo, segundo o quadro 6 o tipo de fibra que sofreu melhorias em sua estrutura com a utilização do glicerol foi a híbrida.

Quadro 6. Efeito do glicerol, nos testes físicos (quando comparado as fibras produzidas sem o mesmo).

Fibra	Título	Alongamento	Carga de ruptura	Tenacidade
Quitosana	↓ D	↓ D	↓ D	↓ D
Alginato	↑ A	↓ D	↑ A	↓ D
Híbrida	↑ A	↑ A	↑ A	↑ A

↓ D – Diminuição do valor

↑ A – Aumento do valor

As fibras mais utilizadas na área médica são o algodão, a seda e o poliéster (MIRAFTAB et al., 2010; SASTRE E ROMÁN, 2004). Os valores de tenacidade e alongamento são: para a fibra de seda é 24 – 51 cN/tex e 10 – 25%; para a fibra de algodão 25 – 50 cN/tex e 5 – 10%; e para a fibra de poliéster 30 – 55% e 15 – 30%, respectivamente (AGUIAR NETO, 1996).

Logo, os valores, principalmente de tenacidade, das fibras produzidas apresentou-se muito baixos (1,90 – 6,51 cN/tex), quando comparada as fibras comercialmente disponíveis. Novos processos para a extrusão das fibras devem ser desenvolvidos de modo a melhorar as características físicas das fibras. Se possível a produção de fibras mais finas, de modo a diminuir seu título e testá-las quanto sua tenacidade, uma vez que este valor é inversamente proporcional ao título.

5.7. Citotoxicidade

Ao se trabalhar com biomateriais deve-se garantir que este não irá lesar as células do organismo em que foi aplicado. Para tal é necessário testes, *in vitro* e *in vivo*. Os testes *in vivo* são rigorosos quanto o uso de animais e são mais dispendiosos, em tempo e dinheiro (ROGERO et al, 2003).

Os métodos *in vitro* são vantajosos, pois pode-se limitar o número de variáveis experimentais, como pH, temperatura, pressão osmótica, e assim obter dados significativos mais facilmente. É o primeiro passo para provar a não toxicidade de um biomaterial, que após atestada no método *in vitro*, passa-se aos próximos testes necessários *in vivo* (VIDAL, 2007).

As figuras 31 e 32 apresentam as curvas de viabilidade celular das fibras produzidas com e sem glicerol.

Figura 31. Curva de viabilidade celular pelo método de incorporação do vermelho neutro das fibras SEM glicerol.

Figura 32. Curva de viabilidade celular pelo método de incorporação do vermelho neutro das fibras produzidas COM glicerol.

O corante vital vermelho neutro foi utilizado no processo para ajudar a quantificar a quantidade de células vivas e mortas. Isto ocorre, pois este consegue penetrar em uma membrana celular íntegra. Quando as células estão suas condições vitais normais, acabam sendo coradas e o corante permanecem nesta. A morte celular faz com que a membrana se rompa, liberando assim o corante vermelho neutro (VIDAL, 2007).

A quantificação é feita através de um espectrofotômetro, neste caso o modelo ELISA. Esta análise mostrou que não houve morte significativa das células quando em contato com os diversos extratos das fibras produzidas. Não se notou diferenças significativas na análise de citotoxicidades das fibras sem e com glicerol.

Esses resultados podem reafirmam o potencial dos polímeros alginato e quitosana serem utilizados juntos na produção de fibras para serem aplicadas como biomateriais, uma vez que estes devem seguir alguns requisitos básicos como não apresentar não toxicidade (AMARAL, 2006).

6. CONCLUSÃO

A quitosana e o alginato foram utilizados como matéria-prima para a obtenção de fibras têxteis e foram analisadas quanto as propriedades físico-químicas. As fibras foram satisfatoriamente produzidas pelo método extrusão manual, são relativamente fáceis de serem produzidas apesar do tempo relativamente alto na produção ao considerarmos um material têxtil, porém sob a ótica dos biomateriais são produzidos em um período de tempo aceitável. Percebeu-se que o glicerol torna as fibras mais plásticas ao toque e mais brilhantes.

As fibras possuem certas ranhuras em sua superfície, tais estrias poderiam ser minimizadas no processo de extrusão já que este é manual, feito através de uma agulha pré-cortada e que apresentam irregularidade, isto pode ter influenciado a superfície das fibras. A fibra híbrida mostrou superfície mais diferenciada, talvez por se tratar de uma fibra coaxial, a presença da cobertura de quitosana tenha se aderido ao alginato de forma um pouco irregular.

Bons resultados foram obtidos ao testar as fibras por sua capacidade de absorção de água. As fibras de quitosana e alginato apresentaram resultado similar de absorção quando produzidas com ou sem glicerol. Já a fibra híbrida absorveu mais água quando sem o plastificante.

Quanto a de perda de massa, esta foi um pouco maior nas fibras com glicerol. A fibra de alginato obteve a maior perda, porém, com valor não muito diferente da fibra híbrida. A quitosana é conhecida no meio acadêmico por se tratar de um polímero biodegradável, logo as fibras híbridas e de alginato obtiveram bom comportamento de degradação, uma vez que obtiveram perdas de massa ainda maiores do que as produzidas com quitosana.

Nas curvas de DSC, todas as fibras com glicerol tiveram seus picos endotérmicos deslocados para a direita em relação as sem glicerol, ou seja, seu pico foi em uma temperatura maior. Entretanto os picos exotérmicos ocorreram em uma temperatura menor, em comparação as fibras sem glicerol. Isso deve ocorrer devido a influência do glicerol que possui um pico endotérmico a uma temperatura maior, e não possuir um pico exotérmico definido.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi de grande importância ao demonstrar a presença dos dois polímeros, alginato e quitosana, na fibra híbrida, tanto nas fibras com e sem glicerol, já que o objetivo deste trabalho incluiu a produção de uma fibra que possa ter as propriedades terapêuticas de biocompatibilidade, hemostática, antifúngica, bactericida, hidrofílica e regenerativa presentes em cada um dos dois polímeros em um só material.

Os testes físicos demonstraram que somente para a fibra híbrida o glicerol trouxe melhoria em suas características. Quanto as fibras de alginato e quitosana, este pode ser descartado da produção. Alguns valores obtidos, como alongamento para as fibras de alginato e o título para as fibras de quitosana, foram de acordo com os encontrados em literatura. Porém as demais características físicas das fibras ainda não estão plenamente satisfatórias para sua aplicação têxtil.

Uma característica fundamental ao biomaterial é sua não toxicidade, e as fibras produzidas mostraram-se atóxicas segundo o teste de citotoxicidade. Os resultados mostraram a potencialidade do uso desses polímeros na produção de fibras têxteis para a fabricação de têxteis técnicos para aplicação médica pois estas são atóxicas, possuem grande absorção de água e boa degradabilidade, sua matéria prima é abundante e renovável.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras do trabalho incluem:

- Aprimorar o método de extrusão das fibras;
- Estudar os tipos de estruturas que podem ser aplicadas as fibras;
- Buscar formas de medir a proporção entre o polímero Alginato e Quitosana, presente na fibra híbrida;
- Estudar a possível incorporação de cloreto de zinco (ZnCl_2), nas fibras, principalmente na fibra híbrida. O zinco é fundamental no funcionamento de enzimas responsáveis pela regeneração celular.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Dados gerais do setor atualizados em 2012, referentes ao ano de 2011.** Disponível em: http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT, Acesso em: 13/mar/2012.

ABINT - Associação Brasileira das Indústrias de Não tecidos e Têxteis Técnicos. **Apresentação da 4o feira internacional de não tecidos e têxteis técnicos**, 2011. Disponível em: http://www.nt-ttshow.com.br/RXB/RXB_NT-TTshow/documents/ABINT.pdf. Acesso em 20 dez 2011.

AGUIAR NETO, P.P. **Fibras Têxteis**, vol 1. Senai CETIQT, Rio de Janeiro, 1996.

ALGAEBASE - World-wide electronic publication. National University of Ireland, Galway. Disponível em: <http://www.algaebase.org>. Acesso em: 10 mar 2013.

AMARAL, M.B. **Citotoxicidade in vitro e biocompatibilidade in vivo de compósitos à base de hidroxiapatita, colágeno e quitosana.** Programa de Pós-Graduação Interunidades. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. (Dissertação de Mestrado)

ANAND, S. **Medical Textiles**. Woodhead Publishing Ltda, Inglaterra, 2000.

ARAÚJO, M., FANGUEIRO, R., HONG, H. **Têxteis Técnicos: Materiais do Novo Milênio**, vol.1, Editora Williams Ltda, Braga, 2001a.

ARAÚJO DE M, FANGUEIRO, R., HONG, H. **Têxteis Técnicos: Materiais do Novo Milênio**, vol.2, Editora Williams Ltda, Braga, 2001b.

ARGUELLES, C.P.W., GALLARDO, A., ELVIRA, C. SAN ROMÁN, J. **Quitosan: Un polissacárido natural biodegradável biocompatible con aplicaciones en**

biotecnologia y biomedicine. Revista de Plásticos Modernos, v. 585, p. 81-91, 2001.

ASSIS, O.B.G. **Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS.** Química Nova, v.33, p. 603-606, 2010.

ASSIS, O.B.G., SILVA, V.L. **Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, n. 4, v. 13, p. 223-228, 2003.

ASTM D 3822 - American Standard Test Methods - **Métodos de ensaios para propriedades de tração de fibras têxteis singelas**, 2001.

AZEVEDO, V.V.C., CHAVES, S.A., BEZERRA, D.C., LIA FOOK, M.V., COSTA, A.C.F.M. **Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais.** Revista eletrônica de materiais e processos, v.23, p. 27-34, 2007.

BERGER, J., REIST, M., MAYER, J.M., FELT, O., PEPPAS, N.A., GURNY, R. **Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications.** European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 57, p. 19, 2004.

BIODIESELBR – Tudo sobre biodiesel. **Glicerina.** Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em: 28 abr 2012.

BRINE, C.J., SANDFORD, P.A., ZIKAKIS, J.P. **Advances in chitin and chitosan.** Editora Elsevier Applied Science, London, 1992.

BORDOLIDO, F.J.A. **Produtos têxteis nos espaços escolares - jardins-de-infância.** Escola de Engenharia, Universidade do Minho. Guimarães, 2006. (Dissertação de Mestrado)

CANELLA, K.M.C., GARCIA, R.B. **Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente.** Química Nova, v. 24, p. 13-17, 2001.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** Editora ArtLiber, São Paulo, 2004.

CENESTAP, Centro de Estudos Têxteis Aplicados. **Dados sobre têxteis técnicos.** Disponível em: www.portugaltextil.com/cenestap, Acesso: 13 jan 2012.

CHAPLIN, M. **Alginate.** Disponível em: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hyalg.html>. Acesso em: 12 fev 2012.

CHIJIJOKE, F.I. **Novel chitosan – alginate fibers for wound dressing applications.** ANTEC 2006. Annual Technical Conference Proceedings, Society of Plastic Engineers, p. 1386 – 1291, 2006.

DENTON, M.J., DANIELS, P.N. **Textile terms and Definitions.** The textile institute, Manchester, 2002.

DESBRIÈRES, J. **Chitine et chitosane.** L'actualité chimique, v. 258, p. 39-44, 2002.

DUMITRIU, S. **Polysaccharides, structural diversity and functional versatility.** Editora Marcel Dekke, Nova York, 2005.

GARG, H.G., COWMAN, M.K., HALES, C.A. **Carbohydrate Chemistry, Biology and Medical Applications.** Editora Elsevier, Amsterdam, 2008.

GIL, M.H., FERREIRA, P. **Polissacarídeos como biomateriais**. Revista da Sociedade Portuguesa de Química, v. 100, p. 72 – 74, 2006.

GINZBURG, M. **La historia de los textiles**. Editora LIBSA, Madrid, 1993.

GUIATÊXTIL - **Guia têxtil e de confecção - um mercado em expansão**. Disponível em: http://www.guiatextil.com/site/noticias/destaque/um_mercado_em_expansao, Acesso em: 10 jan 2012.

GONÇALVES, L.F., FRANCO, D. **Feridas cutâneas: a escolha do curativo adequado**. Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgiões, v. 35, n.3, p. 203-206, 2008.

GOTOH, T., MATSUSHIMA, K., KIKUCHI, K.I. **Preparation of alginate – chitosan hybrid gels beads and adsorption of divalent metal ions**. Chemosphere, v.55, p. 135-140, 2004.

GOY, R.C, ASSIS, O.B.G., CAMPANA-FILHO, S.P. **Produção de esferas de quitosana**. Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, n. 33, p.30-34, 2004.

HORN, M.M. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniônico**. Instituto de química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008. (Dissertação de Mestrado)

IEMI – Instituto de Estudos de Marketing Industrial. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**, São Paulo, 2010.

ISO 5084 – International Organization for Standardization - **Determinação da espessura de tecidos e de produtos têxteis**, 1996.

ISO 2060 - International Organization for Standardization - Fios em suporte - **Determinação do título (massa por unidade de comprimento) de fios em meadas**, 1994.

ISO 1139 – International Organization for Standardization - **Designação de fios**, 1973.

ISO 139 – International Organization for Standardization - **Ambientes padrão para condicionamentos e ensaio**, 1973.

ISO 10993-5 - International Organization for Standardization - **Biological evaluation of medical devices**, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods, 1992.

IWAKI, Y.O. **Eletrólitos sólidos poliméricos à base de alginato de sódio**. Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. (Dissertação de Mestrado)

JAYAKUMAR, R., NWE, N., TOKURA, S., TAMURA, H. **Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 40, n. 3, 28, p. 175-181, 2007.

KELCO Inc. Alginate products for scientific water control. Disponível em: <http://legacy.library.ucsf.edu/tid/zgg22d00/pdf;jsessionid=08E7A67B0BE13FD6D41C31C27267FA35.tobacco03> , Acesso em: 15 jan 2013.

KENNEDY, J.F., KNILL, C.J. **Biomaterials utilized in medical textiles: an overview**. Woodhead Publishing Ltd, v.2, p.3-22, 2010.

KON, A., COAN, D.C. **Transformações da indústria têxtil brasileira: a transição para a modernização**. Revista de Economia do Mackenzie, v.3, n.3, p. 11- 34, 2005.

KUASNE, A. **Fibras têxteis**. Centro federal de educação tecnológica de Santa Catarina. Disponível em: https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/88/Apostila_fibras.pdf. Acesso em: 07 nov 2011.

KURITA, K., KAJI, Y., MORI, T. NISHIYAMA, Y. **Enzymatic degradation of β -chitin: susceptibility and the influence of deacetylation**. Carbohydrate Polymer, v. 42, p.19-21, 2000.

LARANJEIRA, M.C.M., FÁVERE, V.T. **Quitosana: Biopolímero funcional com potencial industrial biomédico**. Química Nova, v. 32, p. 672, 2009.

LEE, K.Y., MOONEY, D.J. **Alginate: properties and biomedical applications**, Progress in polymer science, v. 37, n.1, p. 106-126, 2012.

LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de Polímeros: determinação da massa molecular e análise Térmica**, Editora E-papers, Rio de Janeiro, 2001.

MACÊDO, M.O.C., MACÊDO, H.R.A., SANTOS, Z.M., PEREIRA, M.R., ALVES JR,C. **Avaliação da modificação de membranas de quitosana tratadas por plasma de hidrogênio para aplicações biomédicas**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 29, n.1, p. 31- 36, 2010.

MAGALHAES, M. **Bioativos: Quando implantes interagem com o corpo**, Revista Minas faz ciência, v. 3, p. 35-37, 2000.

MALUF, E., KOLBE, W. **Fibras têxteis. Dados técnicos para a Indústria têxtil**. Associação Brasileira da Indústria têxtil e de confecção ABIT. Instituto de Pesquisas tecnológicas, p.25, 2003.

MARKETSANDMARKETS, Market Research Reports. **Brazil biomaterials market (2010-2015)**. Disponível em: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterial-392.html>, Acesso: 05 out 2012.

_____. **Global biomaterials market (2010-2015)**. Disponível em: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterial-393.html>, Acesso: 05 out 2012.

MATSUI, M. **Correlações entre estrutura química, superestrutura macromolecular e morfologia das blendas e redes poliméricas à base de quitina e poliuretano**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. (Tese de doutorado)

MENCZEL, J.D., PRIME, R.B.: **Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications**, Editora John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

MIRAFATAB, M., SMART, G., KENNEDY, J.F., KNILL, C.J., MISTRY, J., GROOCKOCK, M.R. **Novel chitosan-alginate fiber for advanced wound fibers**, Medical textiles and Biomaterials for healthcare, v.1, p. 37- 49, 2010.

MONTEIRO, C.C.F. **Diagnóstico do papeis do designer de moda no processo de desenvolvimento de produtos na indústria de confecção de Cianorte/PR**, Faculdade de arquitetura, artes e comunicação, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007. (Dissertação de Mestrado).

MULLER, J.M., SANTOS, R.L., BRIGIDO, R.V. **Produção de alginato por microorganismos**, Revista Polímeros, v. 21, n. 4, p. 305-310, 2011.

MUZZARELLI, R.A.A. **Chitins and Chitosans as Immunoadjuvants and Non-Allergic Drug Carriers**. Marine Drugs, v. 8, n. 2, 292-313, 2012.

NICOLOSI, J.G., MORAES, A.M. **Biomateriais destinados a terapia de queimaduras: Estudo entre o custo e o potencial de efetividade de curativos avançados**, Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

NIEKRASZEWICKZ, A. **Chitosan Medical Dressings**, Fibers and Textiles in Eastern Europe, n.6, v. 13, p. 16-18, 2005.

NIEKRASZEWICZ, B., NIEKRASZEWICZ, A. **The structure of alginate, chitin and chitosan fibers**. In: Handbook of textile structure, Vol 2: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibers. Edited by S.J. Eichhorn, J.W.S. Hearle, M. Jaffe and T. Kikutani. Woodhead publishing in textiles, Cambridge, 2009.

OKAMOTO, Y., YANO, R., MIYATAKE, K., TOMOHIRO, I., SHIGEMASA, Y., MINAMI, S. **Effects of chitin and chitosan on blood coagulation**. Carbohydrate Polymers, n. 53, p. 337- 342, 2003.

OLIVEIRA, G.I. **A trama e a urdidura: o vocabulário têxtil e a história da língua portuguesa**. Revista Filologia e Linguística Portuguesa, v. 2, n. 13, p. 441- 457, 2011.

PAUL, W., SHARMA, C.P. **Chitosan and alginate wound dressings: a short review**. Trends in Biomaterials and Artificial Organs, p. 18-23, 2004.

PEREIRA, A.P.V., VASCONCELOS, W.L., ORÉFICE, R.L. **Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos**. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.1, p. 104-109, 1999.

PERES, J.R.R., FREITAS JR, E., GAZZONI, D.L. **Biocombustíveis: uma oportunidade para o agronegócio brasileiro**. Revista de política agrícola, v.1, p. 31-41, 2005.

PEZZOLO, C. **Tecidos - História, Tramas, Tipos e Usos**. Editora Senac, São Paulo, 2007.

PINTO, L. F. M. S. **Síntese e estudo de derivados do quitosano com potencial interesse biológico e ambiental.** Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 2005. (Dissertação de Mestrado)

PRADELLA, J.G.C. **Biopolímeros e intermediários químicos**, Centro de gestão e estudos estratégicos. Disponível em: http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf, acesso em: 12 abr 2012.

RAMESHKUMAR, C. **Technical Textiles: an overview**, College of Technology, Bannari Amman Institute of Technology, Tamil Nadu, 2011. Disponível em: <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/pdffiles/technical-textiles-an-over-view.pdf>, Acesso em 15 jan 2012.

RAMOS, D.G.G. **Têxteis cirúrgicos reutilizáveis e seu impacto ambiental.** Dissertação (Mestrado em Química Têxtil) - Universidade do Minho. Guimarães, 2003.

RANGEL, A.S., SILVA, M.M., COSTA, B.K. **Competitividade da indústria têxtil brasileira.** Revista de Administração e Inovação, v.7, n.1, p. 151-174, 2010.

RATHINAMOORTHY, R., SASIKALA, L. **Polysaccharide fibers in wound management.** International Journal of Pharmaceutical Sciences, v.3, n.3, p. 38-44, 2011.

RIVERO, S. GARCÍA, M.A., PINOTTI, A. **Composite and bi-layer films based on gelatin and chitosan.** Journal of food engineering, v. 90, p. 531-539, 2009.

RODRIGUES, T.A.F.R. **Preparação e caracterização de membranas biodegradáveis.** Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2008. (Dissertação de Mestrado)

ROGERO, S.O., LUGÃO, A.B., IKEDA, T.I., CRUZ, A.S. **Teste *in vitro* de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias.** Materials Research, v.6, n.3, p. 317-320, 2003.

ROSSI, L.A., MENEZEZ, M.A.J., GONÇALVES, N., CIOFI-SILVA, C.L., FARINA, J.A., STUCHI, R.A.G. **Cuidados locais com as férias das queimaduras**. Revista Brasileira de Queimaduras, v. 9, p. 54-59, 2010.

SALAZAR, V.L.P. **Estudo da Biodegradação das fibras de coco e de sisal visando aplicações na indústria automotiva**. Faculdade de ciências agronômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2005. (Dissertação de Mestrado)

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologia**. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2010.

SANTOS, M.C, CIRILO, A.T. de O, NUNES, M.L. **Determinação do grau de desacetilação de quitosana obtida de camarão “saborica”**. Revista Scientia Plena, v. 7, n. 9, p. 1- 3, 2011.

SASTRE, R., AZA, S., ROMÁN, J.S. **Biomateriales**. Faenza editrice ibérica, Espanha, p. 522, 2004.

SIGNINI, R. **Estudo de obtenção, purificação e caracterização de quitosana**. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998. (Dissertação de Mestrado).

SKJAK-BRAEK, G., ANTHONSEN, T., SANDFORD, P. **Chitin and Chitosan: sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications**. Editora Elsevier Applied Science, London, 1989.

SILVA, A.N., GARCIA-CRUZ, C.H. **A metodologia de superfície de resposta como ferramenta para a avaliação da produção de alginato e poli-hidroxibutirato pela *Azotobacter vinelandii***. Acta Scientiarum Technology, v. 32, p. 105-112, 2010.

SILVA, H.S.R.C., SANTOS, K.S.C.R., FERREIRA, E.I. **Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações e avanços.** Química Nova, v. 29, n. 4, p. 776- 785, 2006.

SISTROM, W.R. **A vida dos micróbios**, Editora Holt, Rinehart and Wiston, 5ª edição, California, 1969.

TAN, H., WU, J., LAO, L., GAO, C. **Gelatin/chitosan/hyaluronan scaffold integrated with PLGA microspheres for cartilage tissue engineering.** Acta Biomaterialia, v.5, p.328, 2009.

TEIXEIRA, F. **A história da indústria têxtil paulista**, Editora: Artemeios, São Paulo, 2007.

VALENGA, F. **Estudos de interação entre galactomanana e alginato e possíveis aplicações.** Faculdade de ciências biológicas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

VIDAL, K. **Estudo da citotoxicidade de três cimentos obturadores endodônticos à base de óxido de zinco e eugenol em cultura de células L929.** Escola de odontologia. Universidade do Grande Rio, Duque de Caxias, 2007. (Dissertação de mestrado)

ZANETTE, S.I. E CARIDE, O.A. **As inovações das imagens da matéria.** Ciência Hoje, v. 27, n.162, p.33, 2000.

9. ANEXOS

O presente trabalho foi apresentado nos seguintes eventos:

- 13th AUTEX World Textile Conference. Fibers made of Biopolymers for Biomedical Textiles. 2013. (Pôster).
- 12th AUTEX World Textile Conference. Biopolymers applied in technical textiles: alginate and chitosan. 2012. (Oral).
- 7o COLAOB - Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Obtenção de fibras biodegradáveis a partir de polímeros naturais visando aplicações médicas. 2012. (Pôster).
- 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Fibers made of chitosan and alginate for medical textiles. 2012. (Oral).
- X Brazilian Material Research Society. Fibers of alginate, chitosan and hybrid alginate/chitosan for medical applications. 2011. (Oral).

Trabalho aguardando aprovação:

- EPNOE 2013 – International Polysaccharide Conference. Textiles Based in Chitosan and Alginate for Biomedical Applications.