

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES, CIÊNCIAS E HUMANIDADES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TÊXTIL E MODA

MARÍLIA MARTINS RODRIGUES PINTO

Fibras de agarose com incorporação de óxido de grafeno e glicerol

São Paulo

2022

VERSÃO CORRIGIDA

MARÍLIA MARTINS RODRIGUES PINTO

Fibras de agarose com incorporação de óxido de grafeno e glicerol

Dissertação apresentada à Escola de Artes Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Área de Concentração:
Têxtil e Moda

Orientadora:
Prof.^a Dr.^a Silgia Aparecida da Costa

São Paulo

2022

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

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades.
Biblioteca)

Martins Rodrigues Pinto, Marília

Fibras de agarose com incorporação de óxido de grafeno e glicerol / Marília Martins Rodrigues Pinto; orientadora, Silgia Aparecida da Costa. -- São Paulo, 2022.

79 p: il.

Dissertacao (Mestrado em Ciencias) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, 2022.

Versão corrigida

1. Agarose. 2. Fiação à úmido. 3. Fibras. 4. Óxido de Grafeno. 5. Glicerol. I. Costa, Silgia Aparecida da, orient. II. Título.

Nome: PINTO, Marília Martins Rodrigues

Título: Fibras de agarose com incorporação de óxido de grafeno e glicerol

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Área de Concentração: Têxtil e Moda

Aprovado em: ____ / ____ / _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Agradecimentos

À minha mãe Isabel A. Martins Rodrigues Pinto, ao meu pai Luiz Carlos Pinto que sempre me deram suporte para que eu conseguisse estudar e à minha irmã e minha amiga mais antiga Olivia Rodrigues que sempre me apoiou.

À minha orientadora e professora Silgia Aparecida da Costa, que esteve constantemente me ensinando e incentivando nos momentos difíceis contribuindo para meu crescimento profissional e pessoal.

Ao meu coorientador professor José Heriberto Oliveira do Nascimento por fornecer o óxido de grafeno e contribuir com os ensaios.

À professora Sirlene Maria da Costa que ajudou no decorrer de toda a pesquisa e sempre me recebeu com carinho em seu laboratório.

À professora Annie Sánchez, pesquisadora do Laboratório de Pesquisa em Têxteis Técnicos (LPTT), da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo (EACHUSP), que me ajudou inúmeras vezes no laboratório e na interpretação de resultados.

À faculdade de ciências farmacêuticas (FCF – USP) pela parceria.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela bolsa de mestrado

À Escola de Artes e Ciências e Humanidades (EACH-USP) pela oportunidade oferecida.

Ao meu amor Leandro Clemente que me acompanhou nos melhores e piores momentos e nunca deixou de segurar minha mão.

Às minhas maravilhosas amigas Aline Orvalho, Bryna Otaviano, Rafaela Molina, Isis Meirelles, Sofia Meirelles, Natalia Sbompato e Carol Castro que me apoiaram durante adversidade me fazendo rir e enxergar de um ponto otimista.

RESUMO

PINTO, R. M. M. **Fibras de agarose com incorporação de óxido de grafeno e glicerol**. 2022. 78 f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Nesse estudo foi produzidas fibras de agarose, com e sem incorporação de glicerol e grafeno para aplicações têxteis. A agarose foi dissolvida em uma solução de 9:1 (v/v) de DMSO/H₂O e foram produzidas 5 tipos fibras. As fibras foram fiadas à temperatura de 20 °C utilizando uma agulha imersa em uma solução de precipitação de 1:1 (v/v) de álcool/água, sob uma velocidade de injeção de 0,1 ml/s. As fibras foram caracterizadas quanto ao título ensaio de tração, absorção de umidade e perda de massa em solução de suor ácido e alcalino espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises eletroquímicas. Os resultados obtidos quanto ao título foram de 18,32 a 32,49 tex. As fibras apresentaram tenacidade de 1,4 a 3,35 cN/tex. A maior absorção de água foi de 461% (21° dia) em sua ácido e 514% (21° dia) em suor alcalino e a maior perda de massa foi de 22 % em suor ácido (21° dia) e 25% em suor alcalino (25% no 21° dia). O FTIR da fibras F1, F2, F3, F4 e F5 apresentou bandas características da agarose nas regiões de 3365 cm⁻¹, 2898 cm⁻¹, 1633 e 1041 cm⁻¹, 926 e 891 cm⁻¹. No TG e DSC, a presença do óxido de grafeno aumentou a resistência térmica das fibras em especial a fibra F3 com um aumento de 79%. A microscopia eletrônica de varredura revelou que as fibras apresentaram superfícies não rugosas, sem escamas e apresentaram ranhuras. As análises eletroquímicas concluíram que as fibras são isolantes com baixa capacitividade. As fibras apresentaram superfícies homogênea e não porosas, porém contendo ranhuras devido ao corte manual da agulha utilizada na fiação. A presença do óxido de grafeno baixou a resistência a tração e não aumentou significativamente a capacitividade das fibras, porém aumentou a resistência térmica das mesmas.

Palavras-chave: Agarose; fiação a úmido; fibras; óxido de grafeno; glicerol.

ABSTRACT

PINTO, R. M. M. **Agarose fibers with graphene oxide and glycerol incorporation.** 2022. 78 p. Dissertation (Master of Science) - School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2021.

In this study, agarose fibers with and without incorporation of glycerol and graphene were manufactured for textile applications. The agarose was dissolved in a 9:1 (v/v) solution of DMSO/H₂O and 5 types of fibers were produced. The fibers were spun at a temperature of 20 °C using a needle immersed in a 1:1 (v/v) alcohol/water precipitation solution, under an injection rate of 0.1 ml/s. The fibers were characterized in terms of linear density, tensile test, moisture absorption and mass loss in acid and alkaline sweat solutions, Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy (ATR-FTIR), thermogravimetry (TG) and calorimetry differential scanning (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical analysis. The results obtained for linear density ranged from 18.32 to 32.49 tex. The fibers showed tenacity from 1.4 to 3.35 cN/tex. The highest water absorption was 461% (21st day) in their acidic sweat and 514% (21st day) in alkaline sweat. and the greatest mass loss was 22% in acid sweat (21st day) and 25% in alkaline sweat (25% in 21st day). The FTIR of fibers F1, F2, F3, F4 and F5 showed characteristic bands of agarose in the regions of 3365 cm⁻¹, 2898 cm⁻¹, 1633 and 1041 cm⁻¹, 926 and 891 cm⁻¹. In TG and DSC, the presence of graphene oxide increased the thermal resistance of the fibers especially the F3 fiber with an increase of 79%. Scanning electron microscopy revealed that the fibers had smooth surfaces, no scales and grooves. Electrochemical analyzes concluded that the fibers are insulators with low capacitance. The fibers presented homogeneous and non-porous surfaces, however containing grooves due to the manual cutting of the needle used in the spinning. The presence of graphene oxide lowered the tensile strength and did not significantly increase the capacitance of the fibers, but increased their thermal resistance.

Keywords: Agarose; wet spinning; fibers; graphene oxide; glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação das fibras.....	21
.....	21
Figura 2. Exemplos de algumas estruturas têxteis	22
Figura 3. Estrutura dos filamentos técnicos.....	23
Figura 4. Cortes transversais de alguns formatos de fibras.....	23
Figura 5. Degradação dos biopolímeros.....	25
Figura 6. Estrutura molecular do glicerol.	27
Figura 7. Estrutura do polissacarídeo agarose	28
Figura 8. Estrutura do grafeno	30
Figura 9. Grafeno e óxido de grafeno.....	33
Figura 10. Bomba de extrusão	35
Figura 11. (A) fibras F1 e F2 sem a presença de OG, (B) fibras F3, F4 e F5 com OG incorporado.	43
Figura 12. Gráficos de absorção de umidade para as fibras F1, F2, F3, F4, F5 em contato com as soluções a) suor ácido e b) alcalino no período de 21 dias de incubação a 37°C.....	47
Figura 13. Gráficos de perda de massa em porcentagem para as fibras F1, F2, F3, F4, F5 em contato com as soluções (a) suor ácido e (b) básico no período de 21º dias de incubação a 37°C.	49
Figura 14. Espectro de infravermelho da Agarose (Sigma®) e óxido de grafeno	51
Figura 15. Espectro de infravermelho das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.....	52
Figura 16. Curva de TG da agarose, óxido de grafeno, F1, F2, F3, F4 e F5. ...	54

Figura 17. Curva de DSC da agarose, óxido de grafeno, F1, F2, F3, F4 e F5.	56
Figura 19. Voltametria Cíclica das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.....	61
Figura 20. Curvas Galvanostáticas da Fibras F1, F2, F3, F4 e F5	62
Figura 21. Gráfico de Bode e Phases das Fibras F1, F2, F3, F4 e F5.....	63
Figura 22. Gráfico Nyquist das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas do Glicerol em 20°C.....	26
Tabela 2. Condições experimentais para o preparo das fibras, concentrações de agarose, solvente, glicerol e grafeno.....	34
Tabela 3. Título, carga de ruptura, tenacidade e alongamento das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.	44
Tabela 4. Resultados obtidos em pesquisa têxtil utilizando polissacarídeos e/ou óxido de grafeno.	45
Tabela 5. Atribuição das principais bandas das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Setores dos têxteis técnicos	20
--	----

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira de Indústrias Têxteis
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CG	Curvas galvanostáticas
DCM	Diclorometano
DMAC	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
EDLC	Electric double layer capacitor
EFC	Elemento de fase constante
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Metilformamida
FM	Formamida
DMSO	Dimetilsufóxido
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EACH	Escola de Artes, Ciências e Humanidades
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LPTT	Laboratório de Pesquisa em Têxteis Técnicos NBR Norma Brasileira
TG	Termogravimetria
USP	Universidade de São Paulo
VC	Voltametria cíclica

LISTA DE SIMBOLOS

%	Porcentagem
pH	Potencial hidrogeniônico
g	Gramma
g/L	Gramma por litro
g/m ²	gramma por metro quadrado
°C	Graus Celsius
±	Mais ou menos
mL	Mililitro
µm	Micrometro
mm	Milímetro
cm	Centímetros
T _{tex}	Título de um fio em tex
tex	Peso de 1000 metros de um fio
M	Massa
x_i	Número de fios por centímetro
nf	Número de fios contados
l	Dimensão de um fio
\bar{x}	Média aritmética
Σx^i	Soma de valores individuais
n	Número de ensaios
mm ²	Milímetro quadrado
M _{CP}	Massa por unidade de área do corpo de prova
A _{CP}	Área do corpo de prova
M ₁	Massa do corpo de prova
kPa	Quilopascal
cm ²	Centímetro quadrado
Pa	Pascal
L/m ² /s	Litros por metro quadrado por segundo
Kg	Quilograma
o	Grau
nm	Nanômetro

v/v	Fração volumétrica
μL	Microlitro
x	Vezes
T	Temperatura
Rpm	Rotações por minuto
min	Minuto
K/S	Força colorística
L*	Luminosidade
a*	Coordenada a*
b*	Coordenada b*
mol L^{-1}	Mol por litro
fios/cm	Fios por centímetro
L	Litro
Rf	Fator de retenção
h	Hora

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivo Específico	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Têxteis técnicos	19
3.1.1. Fios técnicos.....	22
3.2. Polímeros Biodegradáveis	24
3.2.1. Glicerol	26
3.2.2. Agarose.....	28
3.3. Grafeno.....	30
3.3.1. Óxido de grafeno	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Materiais	33
4.2. Métodos	34
4.2.1. Preparação dos géis de agarose	34
4.2.2. Produção das fibras.....	35
4.2.3. Título das fibras	36
4.2.4. Tração das fibras.....	37
4.2.5. Absorção de umidade e perda de massa em suor ácido e alcalino	

4.2.6. Espectroscopia de reflexão total atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	41
4.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC e Termogravimetria – TGA	41
4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.2.9. Análises eletroquímicas	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Fibras obtidas a partir da agarose	43
5.2. Caracterização das fibras quanto ao título, carga de ruptura, tenacidade e alongamento das fibras.	44
5.3. Absorção umidade e perda de massa em suor ácido e básico.....	46
5.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
5.5. Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	53
5.6. Microscopia eletrônica de varredura	58
5.7. Análise eletroquímica	60
6. CONCLUSÃO	67
7. PERSPECTIVAS DE FUTUROS ESTUDOS	68
8. BIBLIOGRAFIA	69

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil brasileira apresenta-se em uma posição de destaque, por ser a segunda maior empregadora, perdendo apenas para a indústria alimentícia. O país ocupa a quarta posição no setor confecção e o quinto maior produtor têxtil do mundo (ABIT, 2019).

Além disso, o setor dos têxteis técnicos tem crescido e representa os produtos com alto valor agregado e que desempenham propriedades específicas (MCCARTHY, 2016). Os elementos básicos dos têxteis técnicos são as fibras, fios e filamentos técnicos, que devem possuir estrutura química e morfológica que atendam aos critérios como: alta resistência a tração, hidrofilidade, propriedades elétricas etc. (ELMOGAHZY, 2020).

As matérias primas utilizadas na produção dos têxteis técnicos podem ser naturais, sintéticas e artificiais. Os polímeros são empregados em larga escala na produção de fios técnicos, visto que possuem flexibilidade em sua produção e propriedades físicas, químicas e biológicas (VARGHESE, MITTAL, 2018; REDDY et al., 2017).

Os polímeros sintéticos são caracterizados por alta durabilidade e seu processo de degradação ocorre de forma mais lenta. Em sua maioria são descartados em aterros sanitários ou incinerados. Por possuírem baixo custo e disponibilidade no mercado, são amplamente consumidos (SÜLAR, DEVRIM, 2019).

O maior consumidor de materiais sintéticos na Europa são as indústrias de embalagem chegando a 38%, seguido por indústrias de têxteis técnicos de construção e engenharia ambiental que representam aproximadamente 21% do uso total (HAHLADAKIS et al., 2018).

Os polímeros biodegradáveis são na maioria de origem natural podendo ser extraído de algas, crustáceos, biomassa etc. Sua degradação ocorre com maior facilidade em função da ação biológica que sofrem, por esse motivo vem ganhando cada vez mais espaço no mercado dos têxteis técnicos (MUKOPADHYAY, 2010; LUO et al., 2018).

A agarose é um polímero natural, biodegradável amplamente utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica e biotecnológica, por possuir eficácia de gelificação não apresenta reatividade com biomoléculas, o que facilita a sua utilização nessas áreas. Esse polímero natural, possui sua estrutura similar à matriz extracelular, suportando a adesão celular com modificações químicas e proporcionando adequada permeação de oxigênio e nutrientes para o crescimento celular, por esse motivo *scaffolds* de agarose, também, são utilizados para emular tecidos lesionados (ZARRINTAJ, 2018).

Embora a agarose possua as propriedades físico-químicas adequada para diversas aplicações na área de engenharia de tecidos esse polímero é considerado inadequado para regeneração de tecidos a longo prazo, pois sofreriam biodegradação perdendo assim a sua estabilidade e bioatividade ao longo do período de uso (SIVASHANKARI, PRABAHARAN, 2020).

Nanomaterias como cêramicas, metais, óxidos metálicos grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido são amplamente utilizados para aprimoramento de estabilidade de materiais têxteis (DUBEY et al., 2015). O óxido de grafeno é uma forma derivada do grafeno. A oxidação do grafeno aumenta a hidrofiliabilidade da superfície, criando grupos funcionais abundantes, como hidroxila e grupos epóxi no plano basal, com pequenas quantidades de carboxila, carbonil, fenol, lactona e quinona (MOHAN et al., 2018).

A presença desses grupos oxigenados altera drasticamente as propriedades do óxido de grafeno, facilitando a dispersão em meio aquoso e outros solventes polares (KONKENA, VASUDEVAN, 2012; PARK et al., 2009) e permite que reações bioquímicas e de bioconjugação ocorram no plano basal e nas bordas (PARK, RUOFF, 2009; WYPYCH, 2019)

Neste trabalho foram produzidas fibras de agarose e realizado um estudo da adição de glicerol e óxido de grafeno. O óxido de grafeno foi incorporado ao gel de agarose sem e com glicerol e extrudados juntamente. Propriedades de resistência das fibras, absorção de água, perda de massa, térmicas, morfológicas foram avaliadas, bem como, um ensaio preliminar do material submetido a uma corrente elétrica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse estudo tem como objetivo produzir fibras de agarose, com e sem incorporação de glicerol e grafeno para aplicações têxteis.

2.2 Objetivo Específico

- Otimizar as concentrações da agarose, do glicerol e do grafeno no processo de produção das fibras;
- Caracterizar propriedades físico-químicas das fibras produzidas: determinação do títuloensaio de tração, absorção de umidade e perda de massa em solução de suor ácido e básico;
- Efetuar análise de superfície por Transformada de Fourier-ATR (FTIR-ATR) e térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG);
- Caracterizar a morfologia das fibras (MEV) e
- Avaliar as propriedades eletroquímicas das fibras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA










3.1 Têxteis técnicos




Os têxteis técnicos são materiais que possuem, características físicas, químicas e biológicas que melhoram o seu desempenho e, dependendo da área de aplicação, também, podem apresentar propriedades de conforto termofisiológico e estético (BYRNE, 2000; ELMOGAHZY, 2019).

Alguns exemplos desses materiais são os têxteis decorativos com acabamento retardante de chamas, roupas para a prática de esportes com transporte de umidade e termorregulação, lonas de caminhão com acabamento de proteção UV e hidrofobicidade, curativos com ativos para uso médico entre outros (MCCARTHY, 2016; HORROCKS, 2015).

As áreas de aplicação dos têxteis técnicos foram divididas em 12, isso ocorreu na Feira Internacional de Produtos de Técnicos Têxteis, chamada TECHTEXTIL (BYRNE, 2000), como mostra o Quadro 1.

Quadro 1. Áreas de aplicação dos têxteis técnicos

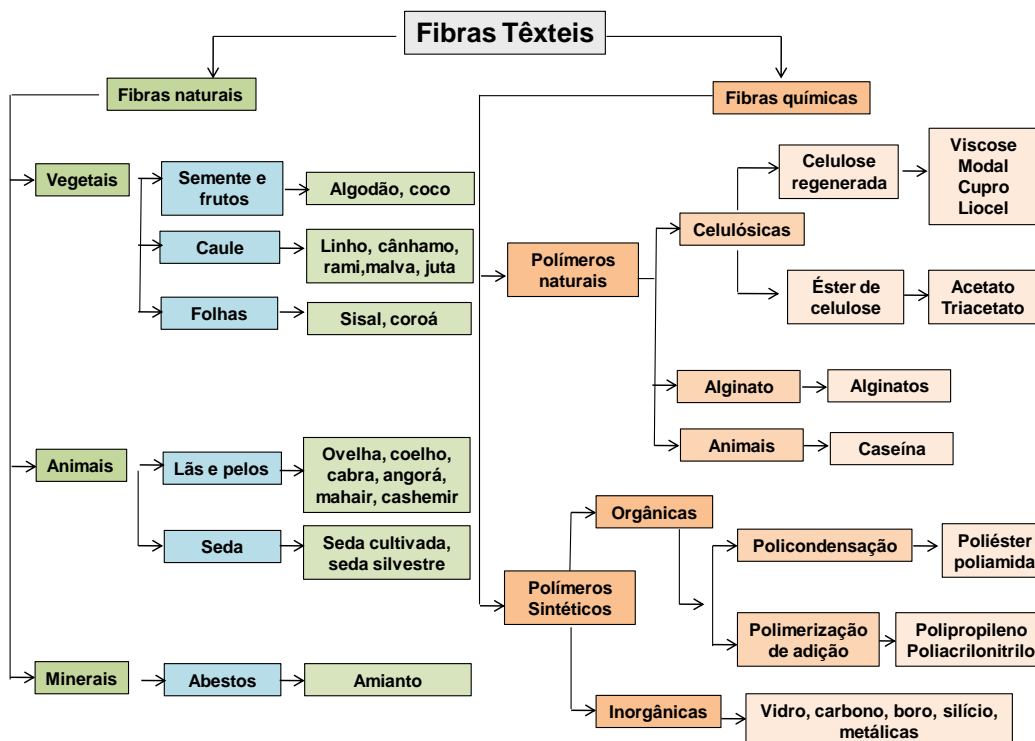
SETOR	DESCRIÇÃO	ARTIGOS TÊXTEIS	SÍMBOLOS
<i>Agrotech</i>	Artigos técnicos aplicados na área da agricultura, aquacultura e silvicultura;	Linhas de pesca, têxteis de cobertura de lavouras e contenção de ervas daninhas;	
<i>Buildtech</i>	Artigos técnicos aplicados na área de construção civil;	Lã de vidro e tela para reboco;	
<i>Clothtech</i>	Componentes técnicos de calçados e roupas;	Entretelas, meias de compressão e roupas com termo regulação.	
<i>Geotech</i>	Artigos geotêxteis;	Geomantas, cortinas atirantadas, têxteis de suporte para declives;	
<i>Homotech</i>	Componentes técnicos de móveis, têxteis para o lar e revestimentos;	Cortinas com acabamento retardantes de chamas, sofás com acabamento a prova d'água;	
<i>Indutech</i>	Materiais para uso industrial;	Filtração, transporte, limpeza e outros usos industriais;	
<i>Medtech</i>	Artigos de higiene, assistência médica e proteção;	Gazes, fios de sutura, ligamentos artificiais e jalecos;	
<i>Mobiltech</i>	Artigos aplicados em automóveis, transporte marítimo, ferrovias e aeroespacial;	Tecido de revestimento de bancos de automóveis, airbag e cinto de segurança;	
<i>Oekotech</i>	Materiais para proteção ambiental;	Filtros para tratamento de efluente;	

<i>Packtech</i>	Artigos para embalagem e armazenamento;	Ecobag;	
<i>Protech</i>	Artigos para a proteção pessoal;	Tecidos retardantes de chamas, coletes a prova de bala, têxteis contra cortes;	
<i>Sporttech</i>	Artigos esportivos e de lazer.	Tecidos para confecção de bolas, uniformes esportivos, lona de paraquedas e balões.	

Fonte: BYRNE, 2000.

A matéria prima para produção de têxteis técnicos são as fibras, que podem ser classificadas de acordo com sua origem (Figura 1).

Figura 1. Classificação das fibras

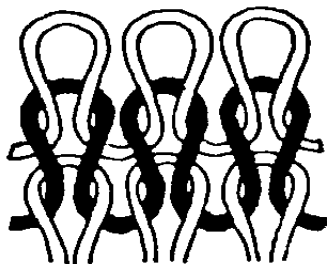


Fonte: SALEM, 2010.

Quanto a produção, os têxteis técnicos podem ser fabricados a partir de fibras, fios, filamentos e cordas em estruturas como as malhas de trama e

urdume, tecidos planos e não tecidos (VAISHYA et al., 2018). A Figura 2 mostra exemplos dessas estruturas.

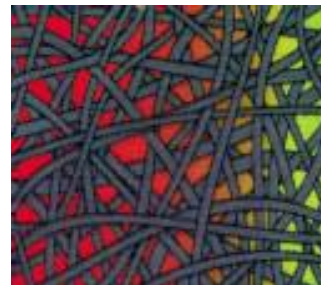
Figura 2. Exemplos de algumas estruturas têxteis



a) Malha de trama



b) Tecido plano



c) Não tecido

Fonte: ABINT, 2019.

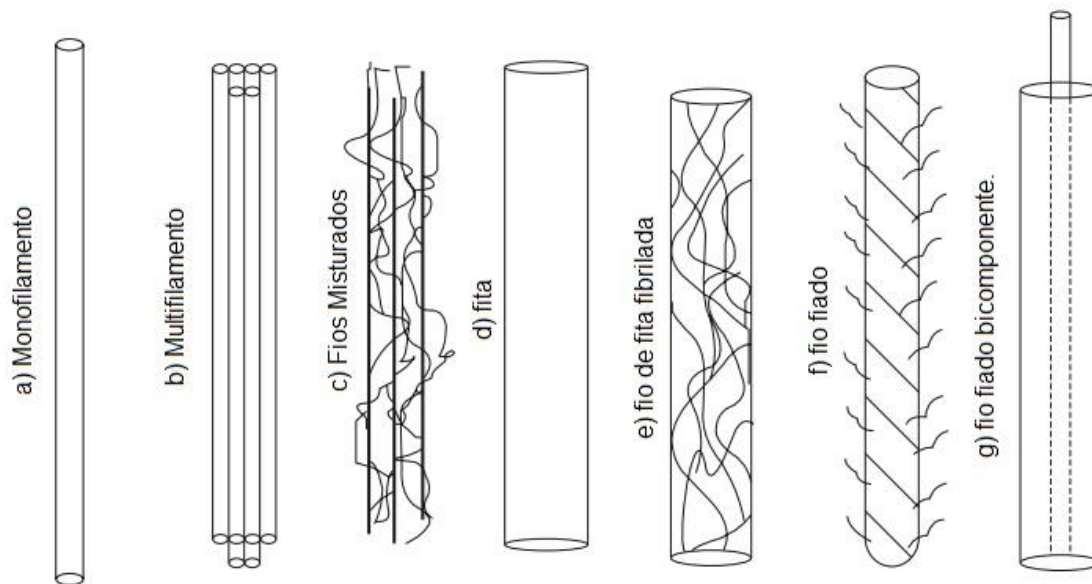
Na produção de têxteis técnicos somente os não tecidos são confeccionados diretamente com fibras não sendo necessário a formação do fio. Os não tecidos em sua maioria, são produzidos com fios que podem ser constituídos por um conjunto de filamentos contínuos ou fibras descontínuas torcidas (multifilamentos). Os fios também podem consistir em um único filamento contínuo (monofilamento) (CHATTOPADHYAY et al., 2010, HU et al., 2019).

3.1.1. Fios técnicos

Os fios técnicos são estruturas naturais ou químicas utilizadas para atender requisitos técnicos. São classificados por sua estrutura, forma e matéria-prima (CHATTOPADHYAY, 2010; YASIN, SUN, 2019).

A estrutura dos fios consiste em fibras, monofilamento e multifilamentos, no qual esses filamentos podem apresentar diversos formatos e texturas, como é possível observar na Figura 3. O monofilamento é constituído por um único filamento contínuo, seu diâmetro pode variar de 0,1 a 2 mm, dependendo da aplicação. O multifilamento é o conjunto de monofilamentos com o comprimento infinito, que podem ser torcidos ou texturizados e possuem uma flexibilidade maior do que um monofilamento (GONG, CHEN, 2016; SHIRVAN, NOURI, 2020).

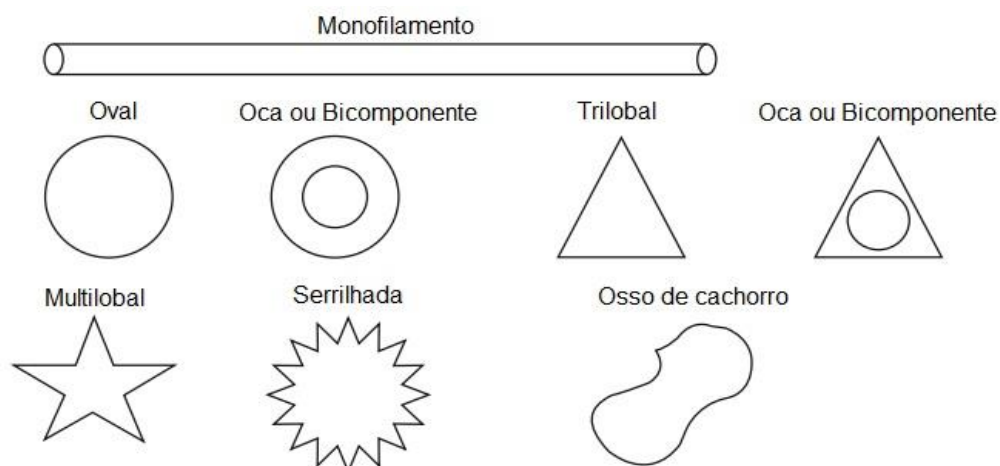
Figura 3. Estrutura dos filamentos técnicos.



Fonte: CHATTOPADHYAY, 2010. Adaptada pelo autor.

Os fios podem ser ocos ou preenchidos com mais de uma matéria prima em sua estrutura (bicomponentes). Os filamentos podem apresentar diversos formatos que serão definidos de acordo com aplicação final. Podem ser circular, triangular, multilobal, serrilhado, oval e osso de cachorro, como mostra a Figura 4, sua superfície pode ser lisa ou texturizada (CHATTOPADHYAY, 2010; ELMOGAHZY, 2019).

Figura 4. Cortes transversais de alguns formatos de fibras



Fonte: CHATTOPADHYAY, 2010. Adaptada pelo autor.

Os polímeros sintéticos são utilizados em larga escala na produção de fios técnicos, por possuírem propriedade diferenciadas e em alguns casos, um baixo custo. A degradabilidade dos materiais sintéticos é lenta, sendo essa sua maior desvantagem, por resultar em problemas ao meio ambiente. Somente uma pequena parte destes produtos é incinerada, a maioria termina em aterros sanitários no final da vida útil. Ambos os métodos de descartes são caros e representam preocupações ambientais (REDDY et al., 2017; VARGHESE, MITTAL, 2018).

Em função de suas propriedades físicas e químicas promissoras e capacidade de degradação rápida os polímeros biodegradáveis vem ganhando visibilidade e maior aplicação no desenvolvimento de têxteis técnicos. (MUKOPADHYAY, 2010; LUO et al., 2018).

3.2. Polímeros Biodegradáveis

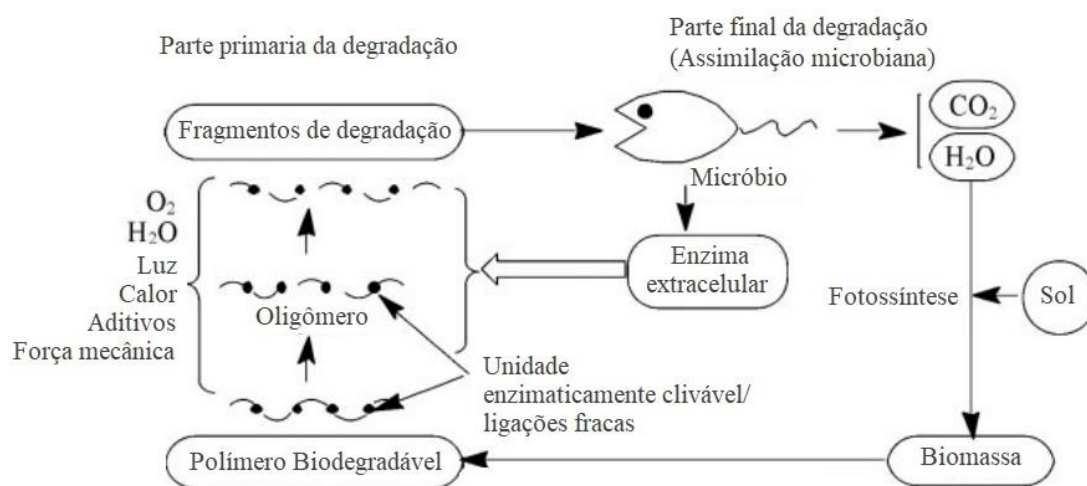
Os polímeros são macromoléculas compostas de monômeros, moléculas de baixa massa molar que são unidos por ligações covalentes que se repetem por toda a extensão da cadeia. A quantidade de repetição desse monômeros podem ser chamadas de grau de polimerização (VARGHESE et al., 2020).

A classificação dos polímeros biodegradáveis pode ser realizada de acordo com sua composição química, origem, método de síntese, método de processamento e aplicação. Quando classificados por sua origem, são divididos em dois grupos, os naturais (polímeros provenientes de recursos naturais) e sintéticos (polímeros sintetizados a partir de petróleo bruto) (CLARINVAL, HALLEUX, 2005; CHESTERMAN et al., 2020).

A degradação dos biopolímeros ocorre em duas etapas, parte primária e a final. A etapa primária ocorre com a clivagem das cadeias maiores em oligômeros e essa quebra pode ocorrer por 3 processos diferentes. O primeiro processo de degradação ocorre quimicamente por hidrólise ou oxidação. O segundo pode ocorrer por degradação física ou físico-química. Dentre elas é possível citar a fotodegradação, degradação térmica e mecânica. O terceiro processo é realizado por degradação biológica, feita por catálise enzimática (MATSUMURA, 2005; CHESTERMAN et al., 2020).

Na parte final da degradação, os oligômeros são absorvidos por microrganismos que os utilizaram para obtenção de energia, formando subprodutos como CO_2 e H_2O . Esses subprodutos associados a fotossíntese podem ser utilizados para produção de biomassa e gerar novos biopolímeros (MATSUMURA, 2005, CHESTERMAN et al., 2020). A Figura 5 mostra um esquema da degradação de biopolímeros.

Figura 5. Degradação dos biopolímeros.



Fonte: MATSUMURA, 2005. Adaptado pelo autor.

Os polímeros possuem em suas cadeias as regiões amorfas em que as moléculas são arranjadas de forma aleatória e regiões cristalinas em que as moléculas se encontram em um arranjo ordenado. Essas regiões determinam as características físicas de um polímero, tal como a flexibilidade, grau de dureza entre outras. Em têxteis médicos, fibras com altos valores de resistência à ruptura são interessantes para a aplicação como fios de sutura, malhas cirúrgicas, tendões e ligamentos protéticos para atender a esses requisitos o polímero precisa apresentar um alto grau de cristalinidade (RAMAKRISHNA et al., 2005; MOZAFARI, CHAUHAN, 2019).

Outra característica que um biopolímero pode apresentar é a biocompatibilidade, ou seja, sua degradação não gerar subprodutos tóxicos para organismos vivos. Esses biopolímeros podem ser utilizados por exemplo em têxteis implantáveis. Polímeros naturais, como colágeno, gelatina, ácido hialurônico, fibrina, alginato de sódio, agarose, quitosana, dextrana e

ciclodextrina possuem boa biocompatibilidade e são utilizados em têxteis tecnológicos (CHEN, 2020). As propriedades plasticizantes dos polímeros podem ser melhoradas com adição de aditivos, neste estudo foi utilizado o glicerol.

3.2.1. Glicerol

Glicerol ou 1,2,3-propanetriol (IUPAC, 1993) é o mais simples dos álcoois e é considerado o principal componente dos triglicerídeos. Comercialmente também é conhecido como 1,2,3-propanotriol, tri-hidroxipropano, gliceritol ou álcool glicídico. É um tri-álcool com 3 carbonos, inodoro, polar, viscoso e transparente à temperatura ambiente, solúvel em água e meios polares e insolúvel em hidrocarbonetos e outros meios apolares. Embora o ponto de fusão seja próximo a 18°C, a adição de pequenas quantidades de água pode prejudicar a cristalização do glicerol, que permanece líquido em temperaturas mais baixas (CHOI,2008). Na tabela 2 é possível observar características físico-químicas do glicerol.

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas do Glicerol em 20°C.

Fórmula química	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molecular	92,09382 g/mol
Densidade	1,261 g/cm ³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290°C
Calorias	4,32 kcal/g
Ponto de fugor	160 °C
Tensão superficial	64 mN/m

Fonte: Lide, 2006. Adaptado pelo autor.

A obtenção do glicerol pode ocorrer em diversos processos e matérias-primas, tal como um subproduto da indústria de sabão por meio da hidrólise de gorduras e óleos vegetais, também pode ser encontrado em algumas espécies de algas (*Dunaliella salina* e *Dunaliella viridis*), ou pode se formar durante o

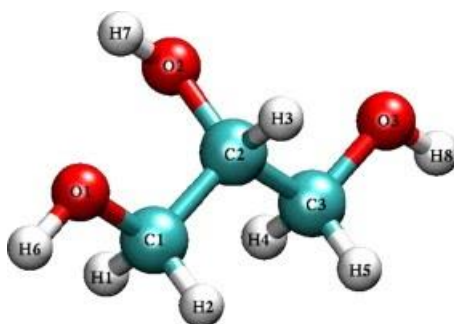
processo de fermentação do açúcar. Entretanto, a principal fonte de glicerol atual é o biodiesel, a partir da estequiometria da transesterificação de triglicerídeos (MOTA et al., 2017).

O glicerol bruto da produção de biodiesel possui água, metanol e sais dissolvidos como principais impurezas e monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, também podem estar presentes em pequenas quantidades. O glicerol bruto precisa passar por um processo de refinamento para ser aplicado em indústrias alimentícias, de higiene pessoal e bucal entre outras (MOTA et al., 2017).

Por ser um agente umectante e plastificante, a aplicação do glicerol se estende por diversos setores, como na preparação de fármacos, na indústria de tabaco que é utilizado como umectante, na fabricação de sabonetes de glicerina e, também, como fluido de transferência de calor e anticongelante. Na indústria têxtil é utilizado para amaciar e aumentar a flexibilidade de fibras e filamentos (PAGLIARO, 2017).

O glicerol é composto por três grupos de hidroxilas (Figura 6) que são encarregados por sua natureza altamente higroscópica e solúvel em água. Possui, também, uma alta estabilidade química e física, sendo assim, compatível com muitos outros materiais químicos. Além de suas características físicas promissoras, o glicerol não possui toxicidade e não representa uma ameaça ao ambiente (PAGLIARO, 2017).

Figura 6. Estrutura molecular do glicerol.



Fonte: Blicck et al., 2005.

A adição de glicerol em alguns polímeros promove interações de ligação de hidrogênio, atribuindo o efeito de plastificação e aumento da flexibilidade. Com relação a concentração de glicerolessa vai influenciar na resistência de ruptura e o alongamento de ruptura do polímero. A resistência diminui com concentrações maiores de glicerol e o alongamento aumenta. Por possuir essas características, o glicerol é utilizado para amaciar, lubrificar e aumentar a flexibilidade de fios e fibras na indústria têxtil (KNOTHE et al., 2006; SINGHABHANDHU, 2010; BASIAK, 2018).

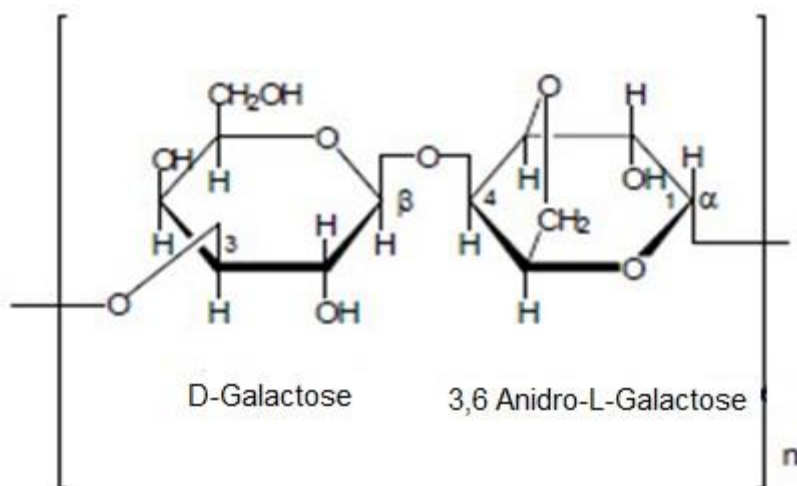
3.2.2. Agarose

O uso de polímeros naturais e sintéticos em sua forma original ou modificada, apresentam respostas promissoras nas áreas dos têxteis técnicos, pois desempenham um papel fundamental, devido a sua natureza não tóxica, bem como uma rápida degradabilidade (YAZDANPANA et al., 2014).

O ágar é um polissacarídeo natural extraído de algas vermelhas (*Rhodophyta*, *Gracilaria*, *Gelidium* e *Ahnfeltia*), que possuem propriedades gelatinosas, biodegradável e atóxicas, composto de uma mistura de agarose e agarpectina. A agarpectina é uma mistura heterogênea de moléculas que ocorre em quantidades menores e é composta de unidades alternadas de D-galactose e L-galactose fortemente modificadas com grupos laterais ácidos, como sulfato e piruvato. Por possuir eficácia de gelificação o ágar não mostra reatividade com biomoléculas, o que contribui na utilização em áreas farmacêuticas, alimentícias e biotecnológicas (GUENET, 2008; SATTAR, 2018; ZHAO et al., 2018).

A agarose é uma fração do ágar que passou por purificação, sendo a substância que aparece em maior quantidade no ágar. Possui cadeia linear constituída por uma unidade monomérica de agarobiose (dissacarídeo composto por D-galactose e 3,6-anidro-L-galactopiranosose) (LEE et al., 2018), como mostra a Figura 7.

Figura 7. Estrutura do polissacarídeo agarose



Fonte: VARGHESE et al., 2020.

A gelificação da agarose e os pontos de fusão se alteram de 30 a 40 °C para 80 a 90 °C, respectivamente, dependendo da sua massa molar, da concentração e dos números de seus grupos laterais. Além disso, pode ser facilmente dissolvida em água quente, dimetil sulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), formamida (FA), N-metilformamida (MFA) e 1-Butil-3-cloroeto de metilimidazólio (WANG et al., 2018). A presença de oxigênio e hidrogênio nos grupos laterais deste polímero e de carboidrato natural, permite que seja possível o recurso de auto-gelificação (ZARRINTAJ et al., 2018).

A agarose pode ser ajustada para emular tecidos como o cérebro e córnea, no qual desempenha um papel importante no ajuste do comportamento de sinalização celular para biomateriais (CAMPOS et al., 2016).

Os biomateriais à base de agarose juntamente com seus derivados e compostos, demonstram versatilidade em relação as aplicações específicas de engenharia de tecidos, engenharia de medicina regenerativa, como a neurogênese (BHATNAGAR et al., 2016), angiogênese (KÖPF et al., 2016), espermatogênese (ARAKI et al., 2015), formação de cartilagem (ROACH et al., 2016), regeneração óssea (LOPEZ-HEREDIA et al., 2017) e cicatrização de feridas (AWADHIYA et al. 2017).

A agarose possui uma alta capacidade de absorção, de água, útil para o crescimento, diferenciação e proliferação celular. Este polímero natural, devido a sua estrutura similar à matriz extracelular suporta a adesão celular com

modificações químicas, proporcionando adequada permeação de oxigênio e nutrientes para o crescimento celular (SÁNCHEZ-SALCEDO, VALLETREGÍ, 2008, VARGHESE et al., 2020).

A adesão celular em substratos de agarose pode ser melhorada realizando modificações de superfície na rigidez produzindo nanoestruturas e microestruturas, além de mistura com outros polímeros (ZHENG, HU et al., 2015, VARGHESE et al., 2020).

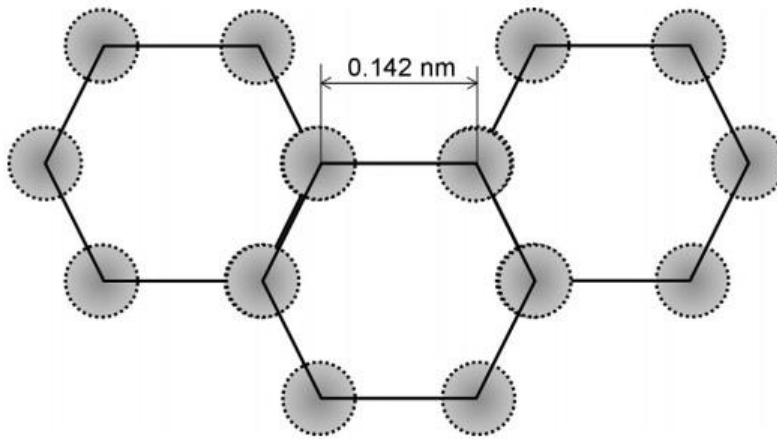
Por conter propriedades promissoras para o crescimento celular, a agarose é utilizada na área de estudo de têxteis médicos em forma de fios e fibras para a confecção de curativos para lesões cutâneas (BAO, 2010, VARGHESE et al., 2020).

Nos estudos realizados por Sivashankari et al. (2020) para a funcionalização de scaffolds de agarose e quitosana foi utilizado óxido de grafeno, com o intuito de aplicações na área de engenharia de tecidos.

3.3. Grafeno

O grafeno é um alótropo de carbono na forma de uma estrutura hexagonal 2D, na qual cada vértice possui um átomo hibridizado na forma sp^2 . O comprimento da ligação carbono-carbono é de cerca de 0,142 nm (Figura 8). As ligações π que contém em cada átomo de carbono são responsáveis pela condutividade elétrica do grafeno (ZHEN, ZHU, 2018).

Figura 8. Estrutura do grafeno



Fonte: ZHEN, ZHU, 2018.

Por ser constituído por apenas uma camada atômica de carbono, o grafeno é um material de baixa massa molar, de baixa espessura e possui uma densidade plana de $0,77 \text{ mg/m}^2$ (LUND, 2018).

O grafeno consiste em apenas uma camada atômica de carbonos, o que também contribui para sua espessura ultrafina e ultraleve. Por sua fina espessura atômica, o grafeno tem uma transparência de 97,7%, ou seja, absorve apenas 2,3% da luz visível (LUND, 2018; MOHAN et al., 2018).

Por sua alta condutividade elétrica (até $2 \times 10^4 \text{ S/cm}$) e mobilidade eletrônica ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, o que é mais de 100 vezes superior à do silício), o grafeno tornou-se um substituto em potencial do silício. Como substituto do silício pode resolver problemas como de fragilidade, poluição ambiental e recursos limitados (TAKAY et al., 2020).

O óxido de grafeno é uma forma derivada do grafeno. A oxidação do grafeno aumenta a hidrofiliabilidade da superfície, criando grupos funcionais abundantes, como hidroxila e grupos epóxi no plano basal, com pequenas quantidades de carboxila, carbonil, fenol, lactona e quinona (MOHAN et al., 2018).

A presença desses grupos oxigenados altera drasticamente as propriedades do óxido de grafeno, facilitando a dispersão em meio aquoso e outros solventes polares (KONKENA, VASUDEVAN, 2012; PARK et al., 2009) e

permite que reações bioquímicas e de bioconjugação ocorram no plano basal e nas bordas (PARK, RUOFF, 2009; WYPYCH, 2019)

3.3.1. Óxido de grafeno

A forma oxidada do grafeno, óxido de grafeno, ganhou atenção devido à presença de seus grupos funcionais nas bordas e planos basais (DREYER et al., 2010). Geralmente, o óxido de grafeno é preparado pela oxidação de flocos de grafite, dando características de hidrofiliabilidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas. Esses grupos funcionais apresentam vantagens na preparação de nanocompósitos estáveis, pois podem ser usados como uma boa matriz (PERROZZI et al., 2014; FU et al., 2016).

Além disso, esses grupos funcionais ajudam na detecção de moléculas de analito ligando-se à sua estrutura (SHAO et al., 2010a; YUAN et al., 2019). A produção de óxido de grafeno é mais simples e tem um menor custo quando comparada ao grafeno. No entanto, a propriedade elétrica do óxido de grafeno é inferior ao do grafeno puro devido a essas porções de oxigênio que fornecem mais hibridização sp^3 do que hibridização sp^2 (TYAGI et al., 2022).

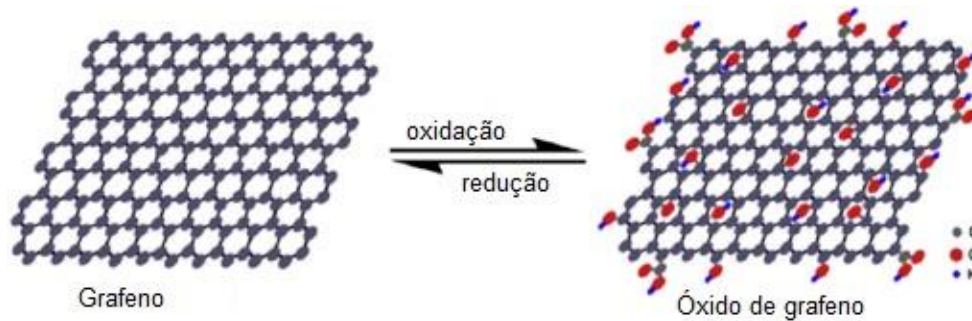
É relatado na literatura que a propriedade elétrica do óxido de grafeno pode ser melhorada por redução. A redução do óxido de grafeno necessita da remoção de seus grupos funcionais (PEI, CHENG, 2012; LEE et al., 2019).

A estrutura do óxido de grafeno pode ser representada como uma folha de grafeno ligada a átomos de oxigênio na forma de grupos carboxila, hidroxila ou epóxi. Esses grupos funcionais de oxigênio em folhas de grafeno induzem hidrofiliabilidade às folhas individuais (KHOSRAVI et al., 2021).

O óxido de grafeno pode ser observado como um isolante devido à distorção da estrutura do grafeno hibridizado com sp^2 e sua hidrofiliabilidade também abriu um novo canal para sintetizar materiais compósitos, que encontram amplas aplicações como revestimentos antimicrobianos (GUPTA et al., 2015), revestimentos resistentes à corrosão (KUMAS et al., 2021) e microeletrônicos (XIE et al., 2021).

A Figura 9 mostra a estrutura do grafeno que é composta de átomos de carbono 2-D puros enquanto o óxido de grafeno contém muitos grupos hidroxila em sua superfície ($-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ etc.), o que o torna resistente à transferência de elétrons.

Figura 9. Grafeno e óxido de grafeno



Fonte: Khosravi et al., 2021.

O óxido de grafeno possui propriedades como alta proporção superfície-volume, considerável dispersão em água e solventes orgânicos e ampla gama de grupos funcionais ligados à superfície e por esse motivo é atraente para aplicações científicas e eletroquímicas. Os materiais baseados em óxido de grafeno apresentam uma condutividade moderada, alta estabilidade química e propriedades eletroquímicas proeminentes. Materiais com óxido de grafeno são aplicados em projeto e preparação de eletrodos para uma ampla gama de aplicações eletroquímicas, como eletrocatalise, supercapacitor, sensores eletroquímicos, imunossaios, sensores de DNA, anticorrosivos etc. (XIE et al., 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O polímero utilizado neste estudo foi a agarose, produto comercial em forma de pó branco, com viscosidade entre 20.000 – 40.000 cps (Sigma Aldrich, St. Louis USA). O óxido de grafeno na forma de pó preto foi fornecido pelo Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN. Glicerol Vetec - V000123 glicerina 99.5 % PA ACS. Todos os solventes utilizados foram de grau analítico.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação dos géis de agarose

Os géis foram preparados segundo a metodologia descrita por BAO (2010), com adaptações. A concentração utilizada de agarose foi de 8 % (m/v) em todos os géis. Foram adicionados 2 % (m/v) de glicerol nos géis G2, G4 e G5 e 0,5 % (m/m) de óxido de grafeno nos géis G3 e G4 e de 1 % (m/m) de óxido de grafeno no gel G5. Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações utilizadas de agarose, dimetilsulfóxido (DMSO), glicerol, grafeno no preparo dos géis e a denominação das fibras produzidas (F1, F2, F3, F4 e F5).

Tabela 2. Condições experimentais para o preparo das fibras, concentrações de agarose, solvente, glicerol e grafeno.

Géis	agarose % (m/v)	DMSO/H ₂ O (v/v)	glicerol % (m/v)	Óxido de grafeno % (m/m)	Fibras Produzidas
G1	8	9:1	-	-	F1
G2	8	9:1	2	-	F2
G3	8	9:1	-	0,5	F3
G4	8	9:1	2	0,5	F4
G5	8	9:1	2	1	F5

Para o preparo do gel G1 foram utilizados agarose 8 % (m/v) e adicionados 100 mL de solução de DMSO/H₂O 9:1 (v/v) e mantidos sob agitação por 24 horas à temperatura 25 °C para total dissolução do polímero. A partir do

gel base (G1) foram preparados os demais géis adicionando o glicerol e o óxido de grafeno nas concentrações indicadas na Tabela 2.

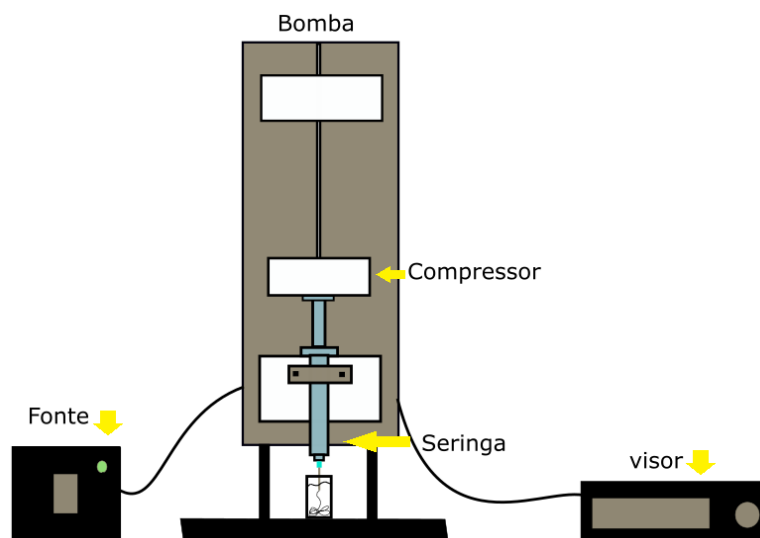
Todos os géis foram mantidos sob agitação a temperatura de 25 °C por 1 hora após a adição de glicerol. Posteriormente, foi realizada a adição do óxido de grafeno e os géis foram mantidos sob agitação a temperatura 25 °C por mais 3 horas. Após esse período os frascos contendo os géis foram vedados com filme plástico e foram mantidos na geladeira por 5 horas e posteriormente foram fiados em um ambiente a 20 °C de, por meio de extrusão utilizando uma bomba para seringa (Figura 10).

4.2.2. Produção das fibras

A produção das fibras foi realizada de acordo com as concentrações dos géis apresentadas na Tabela 2. Uma seringa de 15 mL contendo o gel foi fixada no suporte da bomba Figura 10. A bomba possui um visor que apresenta um sistema de controle para ajuste dos parâmetros, como: velocidade (mL/s) de injeção e tempo de injeção para a realização do processo de extrusão a úmido.

Para o processo de extrusão a úmido, foi utilizado uma agulha de aço inoxidável (18G), com a ponta reta, que foi imersa em uma solução de coagulação preparada com 50 % (v/v) de etanol/água, sob uma velocidade de injeção de 0,1 ml/s, à temperatura de 20 °C. O gel foi injetado por meio da agulha, que ficou imersa na solução de precipitação, formando a fibra. Com o auxílio de uma pinça, a fibra foi removida do béquer e estirada em um cone de polipropileno, no qual permaneceu até sua completa secagem a temperatura ambiente e posteriormente foi armazenada em placas de Petri.

Figura 10. Bomba de extrusão



Fonte: Ilustração da bomba de extrusão a úmido desenvolvida pelo Dr. Francisco, K.J.M, 2019 para o LPTT- Laboratório de Pesquisas em Têxteis Técnicos da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

As fibras F1, F2, F3, F4 e F5 foram produzidas e caracterizadas quanto a determinação do título (item 4.2.3.)ensaio de tração (item 4.2.4.), absorção de umidade e perda de massa em solução de suor ácido e básico (item 4.2.5.)espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) (item 4.2.6.), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (item 4.2.7.), microscopia eletrônica de varredura (MEV) (item 4.2.8.) e análises eletroquímicas (item 4.2.9.).

4.2.3. Título das fibras

As amostras das fibras produzidas no laboratório foram previamente condicionadas na atmosfera padrão de $(65 \pm 4) \%U.R.$ e $(20 \pm 2) ^\circ C$ por 24 horas (baseado na ISO 139) e os ensaios também foram realizados nessas condições utilizando as normas ISO 139:2005, ASTM D1577: 2007, ISO 1973: 1995; no Laboratório de Têxteis Técnicos e Produtos de Proteção – LTP do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica). Foram utilizados os seguintes equipamentos para a execução do ensaio: balança analítica marca Sartorius, modelo ME235S, faixa nominal máxima 230 g, precisão de 0,00001 g, paquímetro marca Mitutoyo, modelo 530-118, faixa nominal $200 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$, tesoura e estilete com fio de corte novo, pinças com pontas almofadadas

com cortiça ou borracha, suporte retangular forrado em veludo preto e placa de vidro comum com arestas polidas.

Com as fibras condicionadas foram preparados 10 feixes, cada feixe com 20 fibras de 10 cm. Essas fibras foram paralelizadas, penteadas e colocadas sobre um suporte retangular de veludo preto e em seguida foi posicionada uma placa de vidro, para que as fibras do feixe ficassem alinhadas e assim facilitando o corte das extremidades dos feixes. Os cortes foram realizados de modo que todas as fibras dos feixes ficassem com o mesmo comprimento. Em seguida esses feixes foram medidos com auxílio de um paquímetro e pesados em uma balança analítica esse procedimento foi realizado para cada tipo de fibra produzido. O comprimento e massa de cada feixe foram anotados e utilizados para o cálculo do título das fibras.

O título médio dos feixes, de cada tipo de fibra, foi calculado conforme a equação 1:

$$T_f = \frac{m_f}{n_f \times L_f} \times 10000 \text{ (Equação 1)}$$

Sendo:

T_f = Título médio das fibras de um feixe em (dtex).

m_f = Massa do feixe com 50 fibras em (mg).

n_f = Número de fibras do feixe.

L_f = Comprimento dos feixes (mm).

4.2.4. Tração das fibras

O Condicionamento das fibras foi realizado previamente por 16 h e os ensaios foram conduzidos na atmosfera padrão $(65 \pm 2) \% \text{ UR}$ e $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ (baseado na ASTM D 3 822). Para a realização dos ensaios foram utilizadas as normas ASTM D 3 822 – 2014, ABNT NBR ISO 139, CQuiM-LTP-PE-11.0.06. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Têxteis Técnicos e Produtos de Proteção – LTP do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica). Foi utilizado um dinamômetro Instron, código DNM-01/140 certificado 131-101 100N, ou equipamento tipo CRE similar, garras planas, lisas especiais para

fibras, com fechamento pneumático, a fim de garantir uma pressão uniforme e minimizar escorregamento da fibra durante o ensaio e pinças.

Foram utilizadas 20 amostras de 15 cm de cada fibra produzida e essas foram posicionadas, uma a uma e presas na garra inferior e superior do dinamômetro, a distância entre as garras foi de 10 cm. Uma pré tensão de 0,5 cN/Text foi aplicada na fibra e em seguida as garras tracionaram a fibra até sua ruptura com uma velocidade de separação de 250 mm/min. Após a ruptura, o equipamento computou o valor e calculou a tenacidade à ruptura (equação 2), módulo inicial (equação 3), módulo secante (equação 4), rigidez à ruptura (equação 5) e alongamento a uma tensão especificada (equação 6).

As equações aplicadas para calcular esses módulos, foram:

$$\gamma = \frac{F}{D_L} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo: γ = tenacidade de ruptura em mN/tex;

F = carga de ruptura em mN (gf);

D_L = densidade linear (título) em tex.

$$J_i = \frac{S}{\varepsilon_p} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo: J_i = módulo inicial em mN/tex;

S = tensão determinada na linha tangente traçada;

ε_p = alongamento correspondente à linha tangente traçada e a tensão determinada.

$$J_{ch} = \frac{S}{\varepsilon_p} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo: J_{ch} = módulo secante entre alongamentos especificados em mN/tex;

S = tensão determinada na linha construída em mN/tex;

ε_p = alongamento correspondente em relação à linha construída e a tensão determinada.

$$T_u = \frac{A_c \times F_{fs} \times R_s}{W_c \times C_s \times D_L \times L_e}$$

(Equação 5)

$$T_u = \frac{I_r \times F_{fs} \times R_s}{I_c \times D_L \times L_e}$$

Sendo: T_u = rigidez à ruptura em J/g;

A_c = área sob a curva carga \times alongamento em mm²;

F_{fs} = fundo de escala utilizada em mN (gf);

R_s = velocidade da garra móvel em mm/min;

W_c = largura do papel registrador em mm;

C_s = velocidade do registrador em mm/min;

D_L = densidade linear (título) em dtex;

L_e = comprimento efetivo do corpo de prova em mm;

I_r = leitura do integrador;

I_c = constante do integrador, por minuto, pré-determinado e indicado pelo fabricante.

$$\varepsilon_s = \frac{\Delta L \times R_s \times 100}{C_s \times L_e} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo: ε_s = alongamento em %, à tensão especificada;

ΔL = distância ao longo do eixo tensão-zero, desde o ponto correspondente ao ponto onde a tangente à secção inicial da linha reta da curva carga-alongamento, intersecta o eixo tensão-zero, a um ponto correspondente à carga de ruptura, ou outra carga especificada em milímetros;

R_s = velocidade de deslocamento da garra móvel em mm/min;

C_s = velocidade de deslocamento do papel do registrador em mm/min;

L_e = comprimento efetivo do corpo de prova em milímetros.

4.2.5. Absorção de umidade e perda de massa em suor ácido e alcalino

Todas as amostras de fibras foram previamente secas em uma estufa a 40 °C por 24 horas. O ensaio foi realizado em triplicata. As fibras sem e com glicerol foram medidas com paquímetro e cortadas no comprimento de 15 cm em seguida foram pesadas secas e colocadas, individualmente em eppendorf que continham simulação de suor ácido e alcalino (2 mL). A norma utilizada para o preparo da solução de suor ácido e alcalino foi a NBR ISO 105 – E04/2014.

A solução do suor ácido foi preparada solubilizando 0,5 g de monoclórohidrato de L-histidina ($C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$), 5,0 g de cloreto de sódio (NaCl), 2,2g de ortofosfato monossódico dihidratado ($NaH_2PO_4.2 H_2O$) em 1L água destilada e autoclavada 121 °C por 30 minutos. A solução foi ajustada ao pH ($5,5 \pm 0,2$) com uma solução a 0,1 mol/L (4 g/L) de hidróxido de sódio (NaOH).

A solução de suor alcalino foi preparada solubilizando 0,5 g de monoclórohidrato de L-histidina ($C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$), 5,0 g de cloreto de sódio (NaCl), 5,0 g de ortofosfato dissódico dodecahidratado ($Na_2HPO_4.12 H_2O$) em 1L água destilada. A solução foi ajustada ao pH ($8,0 \pm 0,2$) com uma solução a 0,1 mol/L (4,0 g/L) de hidróxido de sódio (NaOH).

Os eppendorfs com as amostras de fibras, foram condicionados a uma temperatura de 37 °C. Os períodos determinados para a retirada das fibras, foram: dia 1º, 3º, 5º, 7, 10º, 15º e 21º. Após esse período, as fibras foram pesadas e suas massas úmidas definidas. A equação 7 utilizada para calcular a quantidade de suor absorvido pela fibra, foi:

$$\% \text{ água absorvida} = \left(\frac{m_w - m_i}{m_i} \right) \times 100 \text{ (Equação 7)}$$

Sendo: m_i = massa inicial da amostra;
 m_w = massa da amostra úmida.

Sucessivamente, após ao fim da pesagem, as fibras foram levadas à estufa por 24 horas a 40 °C. Após esse período, as fibras foram pesadas novamente, para calcular a quantidade de massa perdida. A equação 8 foi utilizada para os cálculos:

$$\% \text{ perda de massa} = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \text{ (Equação 8)}$$

Sendo: m_f = massa final da amostra após a secagem;
 m_i = massa inicial da amostra.

4.2.6. *Espectroscopia de reflexão total atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)*

As análises de FTIR-ATR das amostras de agarose, do óxido de grafeno e das fibras F1, F2, F3, F4, F5 foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum Two e a faixa espectral varrida foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 4 varreduras. Os ensaios foram realizados no LPTT – Laboratório de Pesquisa em Têxteis Técnicos da Escola de Artes, Ciências e Humanidades EACH/USP.

4.2.7. *Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC e Termogravimetria – TGA*

Foram pesadas 2 mg de cada uma das amostras das fibras F1, F2, F3, F4 e F5 que foram colocadas em porta amostra de alumínio hermeticamente fechados e cada uma foi submetida a análise em Calorímetro de Varredura DSC 7020 (Hitachi, Ltd., Tóquio, Japão) com atmosfera de nitrogênio de 50 mL min^{-1}

e na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. O elemento químico Índio foi utilizado como padrão para calibrar a escala de temperatura e resposta de entalpia.

A termogravimetria foi realizada por meio da termobalança TG/DTA 7200 (Hitachi, Ltd., Tóquio, Japão) com atmosfera de nitrogênio de 100 mL min^{-1} , utilizando uma massa de amostra de fibras com cerca de 3,5 mg acondicionadas em cadinhos de platina na faixa de temperatura de 25 a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Antes da realização dos ensaios, foi verificada a calibração do instrumento empregando-se um padrão de oxalato de cálcio.

As análises foram realizadas no DEINFAR - Laboratório de Desenvolvimento e Inovação Farmacotécnica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo - FCF-USP.

4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Amostras das fibras F1, F2, F3, F4, F5 com e sem grafeno e glicerol foram colocadas em um suporte com fita de carbono e revestida com platina. Foi utilizado um microscópio quanta 600 FEG da marca FEI do Laboratório de Caracterização LCT do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A amplitude utilizada para análise das fibras foi de 1300 vezes.

4.2.9. Análises eletroquímicas

A análises eletroquímicas das fibras F1, F2, F3, F4 e F5, foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada, do Instituto de Química da UFRN, por meio do equipamento Potenciostato/Galvanostato modelo AUTOLAB PGSTAT302N acoplado a um computador e controlado pelo software NOVA 1.8 da Metrohm para a aquisição de dados e para a plotagem dos gráficos de Voltametria cíclica (VC), curvas galvanostáticas (CG), Impedância Elétrica. Na faixa de potencial de $-0,25\text{ V}$ a $1,25\text{ V}$, com a taxa de velocidade de varredura de 200 mV/s , durante 3 ciclos e uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 5 mV . Com o objetivo apenas de comprovar que as fibras F1, F2, F3, F4 e F5 possuem propriedades

elétricas, foi realizado apenas a leitura da passagem da corrente gerada pelo potenciostato/galvanostato, através do eletrodo modificado contendo as fibras de agarose em estudo.

Para isso, foi desenvolvido um eletrodo modificado constituído por uma placa de alumínio como contato metálico com dimensões de 5 cm de comprimento e 1 cm de largura. Assim, 10 fibras cortadas em tamanhos de aproximadamente 1 cm foram depositadas sobre a área de contato do metal. Em contato com as fibras foi inserido um papel filtro com dimensões de 1 cm² embebido com sulfato de lítio a 1 Molar. Depois disso, foi depositado uma nova camada de fibras em mesma quantidade e dimensões, finalizando o circuito, foi inserido sobre as fibras uma outra placa de alumínio com as mesmas dimensões da primeira. Sendo assim, de forma prática construiu-se um eletrodo modificado simples para leitura de VC, Impedância e CG na fibra de agarose e suas modificações, podendo obter resultados mais precisos das propriedades elétricas dos mesmos.

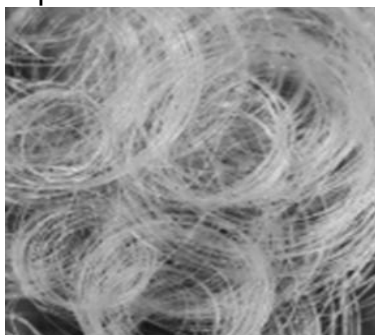
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Fibras obtidas a partir da agarose

A Figura 11 mostra o aspecto obtido das fibras de agarose com e sem a presença de glicerol e óxido de grafeno. A presença do óxido de grafeno alterou a coloração e deixou as fibras com um aspecto mais seco.

Figura 11. (A) fibras F1 e F2 sem a presença de OG, (B) fibras F3, F4 e F5 com OG incorporado.

A)



B)



Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022)

5.2. Caracterização das fibras quanto ao título, carga de ruptura, tenacidade e alongamento das fibras.

A Tabela 3 mostra os resultados das fibras F1, F2, F3, F4 e F5, quanto ao título, a carga de ruptura, tenacidade e alongamento. Previamente foi medido o título das respectivas fibras, para o cálculo de tenacidade. Para uma melhor comparação e aproximação com outros trabalhos na área, utilizou-se duas unidades de medidas para os resultados de tenacidade, o cN/Tex.

Tabela 3. Título, carga de ruptura, tenacidade e alongamento das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.

Amostra	Título (tex)	Carga de ruptura (N)	Tenacidade (cN/Tex)	Alongamento (%)
F1	18,32 ± 0,60	0,61±0,02	3,35 ± 0,12	11,03 ± 3,90
F2	20,62 ± 0,77	0,64 ± 0,03	3,17 ± 0,23	22,97 ± 3,45
F3	25,87 ± 2,17	0,69 ± 0,05	2,66 ± 0,21	6,40 ± 1,93
F4	32,49 ± 1,62	0,45 ± 0,05	1,4 ± 0,16	6,60 ± 1,20
F5	28,68 ± 2,31	0,49 ± 0,04	1,78 ± 0,19	9,80 ± 1,40

Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

Observa-se na Tabela 3 que a adição do glicerol e do grafeno resultou no aumento dos títulos das fibras F2, F3, F4 e F5 em 12,5 %, 41,2 %, 77,3 % e 56,5 %, respectivamente, quando comparadas ao título da fibra F1 (fibra sem grafeno e glicerol).

A presença do glicerol nas fibras F2, F4 e F5 diminuiu a tenacidade em 5,37 % (F2 em comparação com a F1), 47,37 % (F4 em comparação com a F3) e 32,91 % (F5 em comparação com a F3) quando comparadas as fibras sem glicerol. Porém aumentou o título em 12 % (F2 em comparação com a F1), 25 % (F4 em comparação com a F3) e 10,86 % (F5 em comparação com a F3) e o alongamento em 108,25 % (F2 em comparação com a F1), 3,12 % (F4 em comparação com a F3) e 53,12 % (F5 em comparação com a F3, o acréscimo

de glicerol, apesar de diminuir a tenacidade, aumentou a flexibilidade da fibra e o toque ficou sensivelmente menos quebradiço.

Segundo Basiak (2018), o glicerol é um agente plastificante que pode aumentar a maleabilidade das fibras devido as interações de ligação de hidrogênio presentes na moléculae em alguns casos pode aumentar ou diminuir a resistência mecânica do material.

A adição do óxido de grafeno foi responsável por uma redução na tração e no alongamento de 20,60 % e 41,97 % (F3 em comparação com a F1), 55,83 % e 28,73 % (F4 em comparação com a F2), 43,71 % e 57,33 % (F5 em comparação com a F2) respectivamente. Alguns trabalhos na área de têxteis técnicos e embalagens Sivashankari e Prabaharan (2020); Zhang et al. (2021); Wang et al., 2021 abordam o grafeno e o óxido de grafeno como um aliado na resistência física de diversos materiais, porém nesse estudo não foi possível observar este efeito. O óxido de grafeno tem maior hidrofiliidade quando comparado ao grafeno, isso se dá devido aos grupos de OH livres nas moléculas (RAJI et al., 2019).

Observa-se na Tabela 4 que os resultados das fibras obtidas nesse estudo são promissores quando comparados com alguns trabalhos na área de têxteis técnicos.

Tabela 4. Resultados encontrados na literatura referente tenacidade e alongamento de fibras obtidas de polissacarídeos e/ou óxido de grafeno.

Referências	Matéria Prima	Material	Tenacidade Tex/ cN	Alongamento (%)
Bao et al., 2010	Agar	Fibra	3,63 ± 0,30	47,00± 2,00
	Agarose	Fibra	3,14 ± 0,34	12,70± 1,40
Carretero, 2013	Alginato	Fibra	6,84 ± 1,67	4,16 ± 2,03
	Alginato c/ glicerol	Fibra	5,64 ± 1,67	4,06 ± 2,05
	Quitosana	Fibra	2,45 ± 0,56	1,34 ± 0,46
	Quitosana c/ glicerol	Fibra t	1,90 ± 0,24	0,91 ± 0,93
Liu et al., 2018	Agar	Fibra	0,07 ± 0,00	90,50 ± 15,19
Sivashankari et al., 2020	Agarose, quitosana e óxido de grafeno	<i>scaffold</i>	0,02 ± 0,00	n.a.
Zhang et al., 2021	Óxido de grafeno	Fibra	2,02 ± 0,05	9,48 ± 0,51

Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022). n.a (não analisado)

Para escolher a fibra ou a combinação de fibras e sua proporção para um determinado produto, é necessário saber o nível de desempenho exigido do material. Fibras de alta tenacidade são utilizadas em áreas no qual o material final devem suportar cargas ou altas forças de impacto. Para esse tipo de material usualmente faz-se o uso de fibras sintéticas, que detêm maior tenacidade que fibras naturais e biodegradáveis. Já para materiais de uso médico, como curativos, é necessário que o material possua uma boa resistência para a manipulação, aderência e flexibilidade (CHATTOPADHYAY, 2010; ZARRINTAjet. al, 2018).

Embora as fibras obtidas nesse estudo não disponham de um alto desempenho a tração, como as fibras sintéticas, ainda sim, possuem resistência suficiente para a manipulação e os resultados são próximos a estudos realizados na área de têxteis técnicos (Tabela 4).

5.3. Absorção umidade e perda de massa em suor ácido e básico

As fibras fiadas a partir da solução polimérica de DMSO/H₂O a 8 % (m/v) de agarose codificadas como F1 (gel base), F2 com a adição de 2% de glicerol, F3 com a adição de 0,5 % de grafeno, F4 com a adição de 2% de glicerol e 0,5% de grafeno, F5 com a adição de 2 % de glicerol e 1 % de grafeno (Tabela 1), foram imersas e incubadas uma solução que simula o suor artificial ácido e alcalino, sob a temperatura de 37 °C. O ensaio foi realizado para analisar a capacidade de absorção de umidade e de perda de massa, ou seja, degradação da fibra em contato com a solução de suor ácido e alcalino a temperatura de 37 °C.

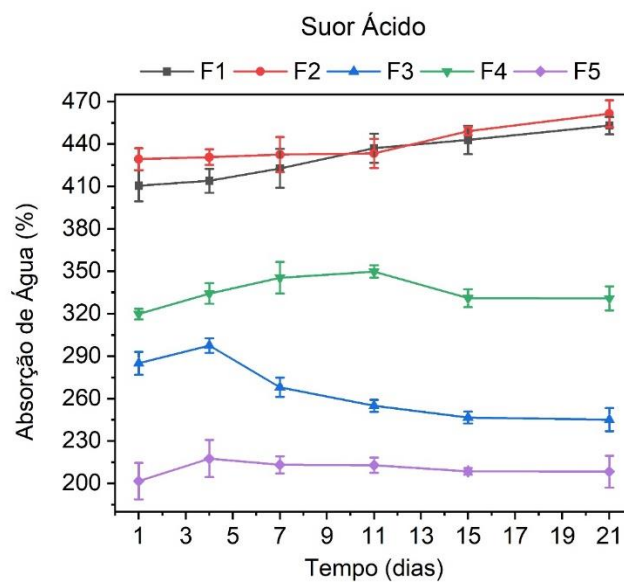
Foi possível observar, que durante 21 dias do experimento, as fibras F1, F2, F3 e F4 mantiveram-se integras, sem romperem. No entanto, a fibra F5 apresentou um comportamento diferente, mantendo-se quebradiça ao longo do experimento. A fibra F5, é a que apresenta maior porcentagem de óxido de grafeno em sua composição 1 % (m/m).

A Figura 12 a e b mostra o gráfico de absorção de umidade em suor ácido e de absorção de umidade em suor alcalino das fibras F1, F2, F3, F4, F5 no período de 21 dias de incubação a 37 °C.

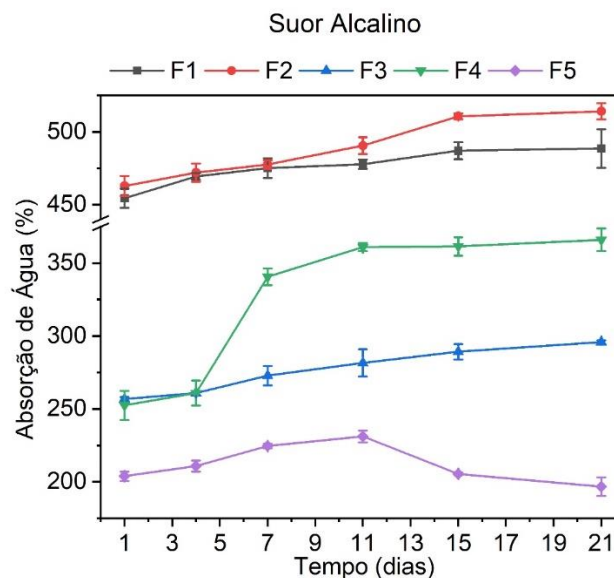
A agarose é um polímero altamente higroscópico, considerando suas propriedades químicas, como sua polaridade, átomos de oxigênio, pares de elétrons livres, que intensificam as ligações de hidrogênio com as moléculas de água da solução e assim, faz com que a massa do composto aumente e consequentemente, pode-se observar que todas as fibras absorvem no mínimo 200 % de umidade (ZARRINTAJ et al, 2018).

Figura 12. Gráficos de absorção de umidade para as fibras F1, F2, F3, F4, F5 em contato com as soluções a) suor ácido e b) alcalino no período de 21 dias de incubação a 37 °C.

a)



b)



Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022)

As fibras que apresentaram absorção mais elevada em ambas as soluções, foram a F1 com a absorção mínima de 410 % (dia 1) e a máxima de 456 % (dia 21) em solução de suor ácido e 454 % (dia 1) e 488 % (dia 21) em solução de suor alcalino e fibra F2 com 429 % (dia 1) e 461 % (dia 21) em solução de suor ácido e 462 % (dia 1) e 514 % (dia 21) em solução de suor alcalino. Ambas as fibras apresentaram uma maior taxa de absorção para a solução de suor alcalino, devido a interação do meio com os pares de elétrons livres do átomo de oxigênio presente na estrutura da agarose, que se coordenam com o oxigênio e hidrogênio das moléculas de água da solução, promovendo maior hidratação e conseqüentemente um aumento do peso das fibras (YAZDI et al., 2020).

A fibra F5 é a que apresenta a maior quantidade de óxido de grafeno (1 % m/m), neste caso, foi possível verificar que esta fibra apresentou a menor absorção de 201 % no dia 1 e 208 % no dia 21 em suor ácido e uma porcentagem de absorção de umidade de cerca de 203 % no (dia 1) e 196 % (dia 21) na solução de suor alcalino. Na solução de suor ácido foi possível verificar um aumento de 16 % entre os dias 1 e 4, no entanto, também foi possível observar que houve um declínio de 9 % dos dias 4 ao 21. Na solução de suor alcalino, foi possível observar uma absorção crescente de 28 % do dia 1 ao 11 e uma perda de água de 36 % do dia 11 ao 21. A fibra apresentou uma perda de água maior na solução de suor alcalino, isso se deve as propriedades coligativas dos compostos testados, mostrando que em solução alcalina há liberação de moléculas de água a partir da interação entre as fibras e o solvente, conseqüentemente, apresentando perda de massa das fibras e maior quantidade de moléculas de água na solução (SPEIGHT, 2017).

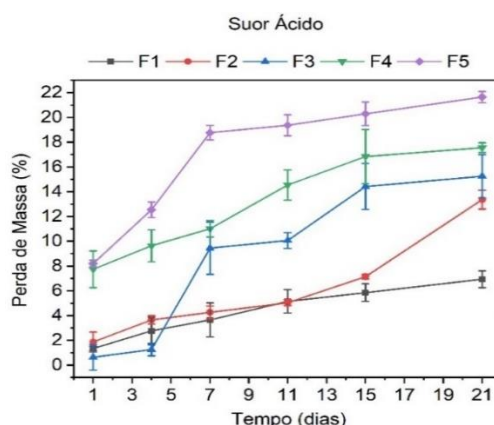
As fibras F3 e a F4 possuem a mesma quantidade de óxido de grafeno (0,5% m/m) e ambos apresentaram uma absorção menor se comparado a F1 e F2. Porém a fibra F4 que contém 2 % (m/m) glicerol apresentou uma absorção mais elevada quando comparada a F3 que não possui glicerol. Em solução de suor ácido a fibra F3 apresentou um aumento de 13 % do dia 1 ao 4 e um declínio significativo de 52 % do dia 4 ao 21. Já em solução de suor alcalino, a F3 apresentou uma absorção crescente e constante de 256 % no dia 1 e 295 % no dia 21.

Em solução de suor ácido a fibra F4 não apresentou aumento e nem declínio significativo. A absorção no dia 1 foi de 319 % e de 330 % no dia 21. Em solução de suor alcalino a fibra teve um aumento significativo de 80 % do dia 4 ao 7 e obteve a absorção mínima de 252 % no dia 1 e a absorção máxima e 365 % no dia 21.

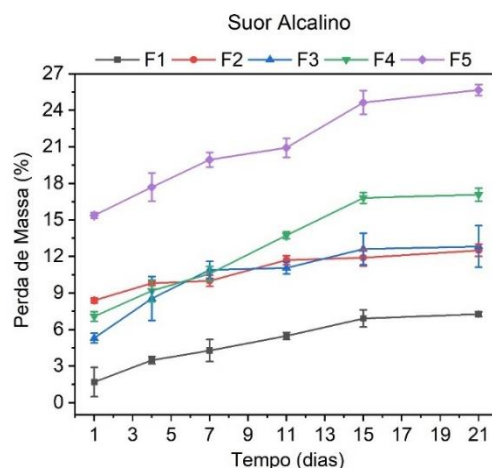
Embora F1 e F2 tenham apresentado uma maior capacidade de absorção, foram as fibras que obtiveram menor percentual de perda de massa, como é possível observar na Figura 13 dos gráficos 10 a e 10 b. O glicerol é composto por três grupos de hidroxilas hidrofílicas que são encarregadas por sua natureza altamente higroscópica e solubilidade em água (PAGLIARO, 2017), por esse motivo a fibra F2 apresenta uma maior absorção e perda de massa quando comparado a F1, pois o glicerol auxilia na absorção e também é solúvel em água causando maior perda de massa da fibra.

Figura 13. Gráficos de perda de massa em porcentagem para as fibras F1, F2, F3, F4, F5 em contato com as soluções (a) suor ácido e (b) básico no período de 21^o dias de incubação a 37°C.

a)



b)



Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022)

A fibra F5 obteve o maior percentual de perda de massa tanto na solução de suor ácido quanto alcalino. Em suor ácido, apresentou um aumento significativo de 10 % do 1º ao 7º dia, obtendo o percentual mínimo de perda de 8% no 1º dia e 22 % no 21º dia. Em suor alcalino, apresentou perda de massa crescente e constante de 15 % no 1º dia e 25 % no 21º dia. A maior perda de massa da fibra F5 foi em suor alcalino.

As fibras F3 e F4 se diferenciam pela quantidade de glicerol (0 % e 2 %) no processo de produção, portanto, tiveram perda de massa diferentes por motivo semelhante das fibras F1 e F2. A presença do glicerol nas fibras causou uma maior perda de massa, que pode ser atribuída a sua alta solubilidade em água.

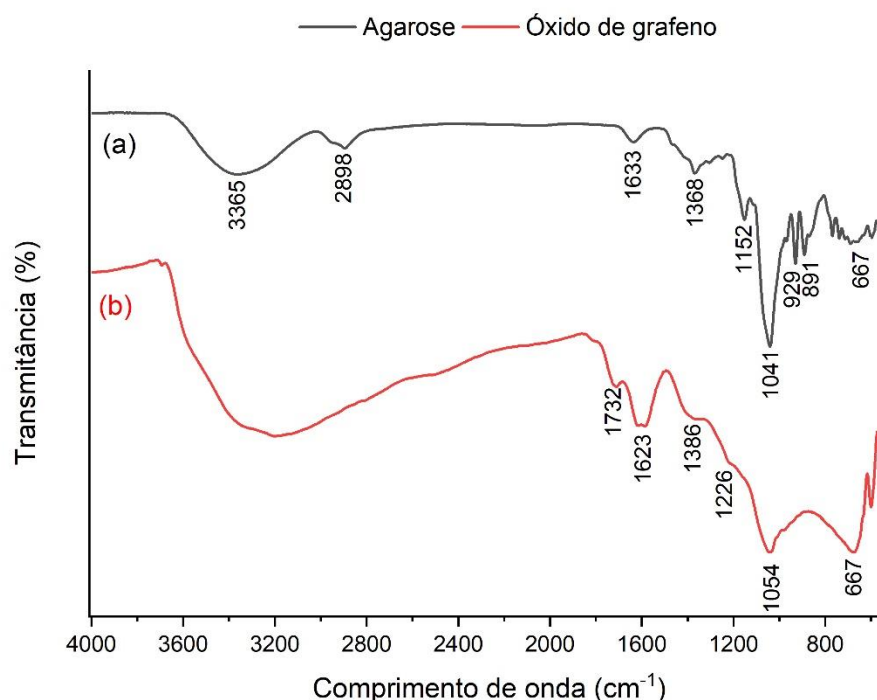
5.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio foi realizado nas fibras F1, F2, F3, F4 e F5, no polímero agarose comercial (Sigma®) e óxido de grafeno, com o intuito de identificar as modificações químicas e físicas em suas estruturas.

O espectro de FTIR-ATR da agarose (Figura 14 a) apresentou uma banda em 3365 cm^{-1} devido à presença de grupos $-\text{OH}$. A banda em 2898 cm^{-1} corresponde às vibrações simétricas dos grupos metoxi. As bandas observadas em 1633 e 1041 cm^{-1} foram devidos à vibração de alongamento da ligação peptídica conjugada formada pelos grupos amina (NH) e acetona (CO). As bandas características do grupo 3, 6-anidrogactose da agarose foram

observadas em 926 e 891 cm^{-1} (SIVASHANKARI, PRABAHARAN, 2020; LIU et. al, 2018).

Figura 14. Espectro de infravermelho da Agarose (Sigma®) e óxido de grafeno



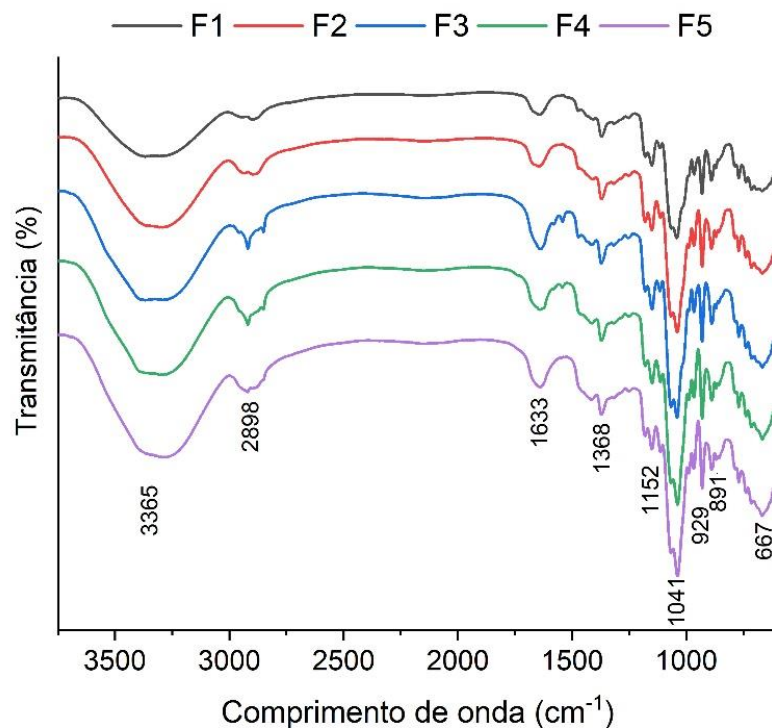
Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022)

No espectro do óxido de grafeno (Figura 14 b), as bandas características foram observadas em 1732 e 1386 cm^{-1} devido às vibrações de alongamento dos grupos OH, C = O e C - O, respectivamente. As bandas observadas em 1226 e 1054 cm^{-1} correspondem à ligação C simples e O dos grupos epóxi e alcoxi presentes no óxido de grafeno. O aparecimento de bandas em 1623 cm^{-1} é devido às ligações C da dupla ligação C que indica a presença dominante de grafite não oxidados no óxido de grafeno e uma banda em 667 cm^{-1} possivelmente corresponde à deformação do alceno (ALAM, KUMAR, SHARMA, 2017).

Como é possível observar na Figura 15, as fibras produzidas (F1, F2, F3, F4 e F5) mostraram espectros com as mesmas bandas características da agarose porém a presença das bandas próprias do óxido de grafeno podem estar presentes em sobreposição com as da agarose que se encontra em maior quantidade na composição das fibras. Essa sobreposição pode ser evidenciada

principalmente nas bandas 1042 cm^{-1} e 671 cm^{-1} comuns aos dois compostos presentes nas fibras.

Figura 15. Espectro de infravermelho das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.



Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

Na Tabela 5 é possível visualizar as posições das bandas localizadas nos gráficos de FTIR e suas respectivas atribuições.

Tabela 5. Atribuição das principais bandas das fibras F1, F2, F3, F4 e F5.

Posição (cm ⁻¹)	Atribuições
3365	grupos –OH
2898	vibrações simétricas dos grupos H – C
1732 – 1386	vibrações de alongamento dos grupos OH, C = O e C - O
1633-1623	Deformação da água
1368	Ligações de C-H
1226-1054	Ligação C – O dos grupos epóxi e alcoxi
1152	Ligação glicosídica C-O-C
1041	Estiramento de éter C-O
929	3,6- anidro-L-galactopiranosose
891	Flexão β-esquelética da ligação de carboidratos básicos
667	Flexão de OH fora do plano

Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022)

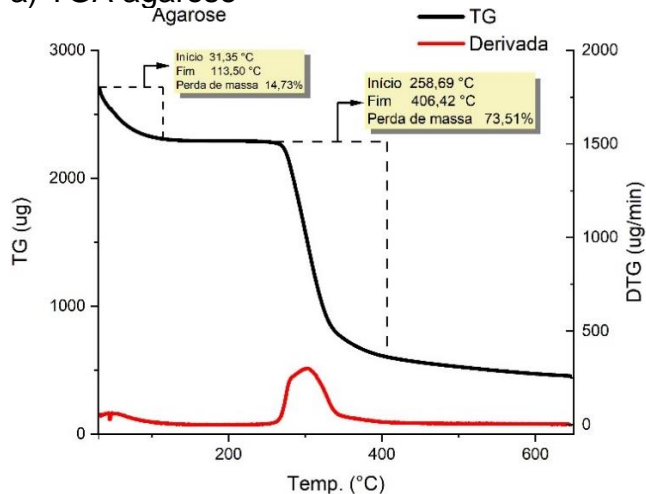
5.5. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para o estudo da estabilidade térmica da agarose, óxido de grafeno e das fibras F1, F2, F3, F4 e F5 foi realizada a análise de Termogravimetria, representada na Figura 16.

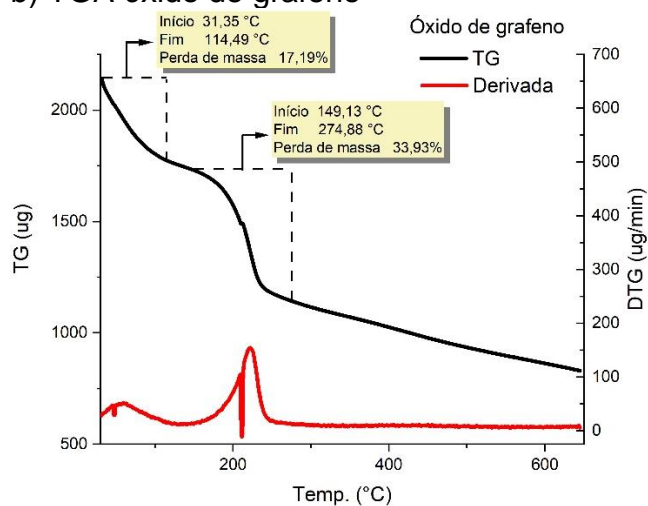
Observa-se na Figura 16 a presença de dois eventos, o primeiro em 31°C a 122°C, que pode ser atribuído à evaporação das moléculas de água absorvidas pelo polímero de agarose por sua natureza higroscópica (SU et al., 2021) e o segundo ocorre entre 258 °C e 406 °C, atribuído à decomposição das cadeias polissacarídias presentes na agarose.

Figura 16. Curva de TG da agarose, óxido de grafeno, F1, F2, F3, F4 e F5.

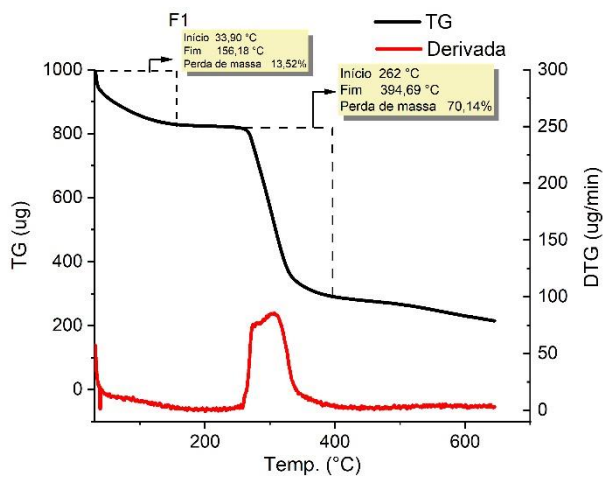
a) TGA agarose



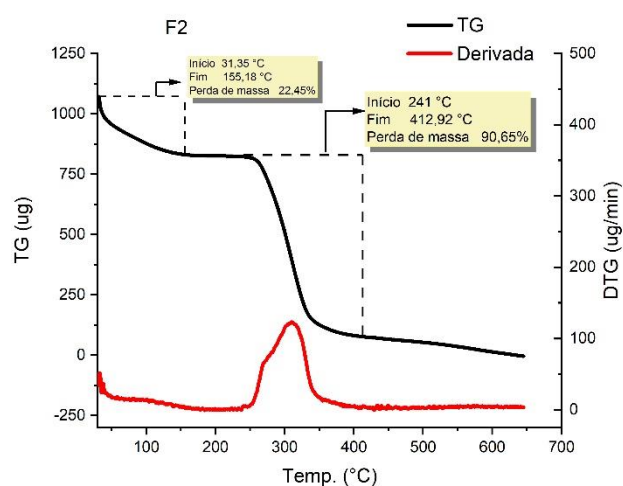
b) TGA óxido de grafeno



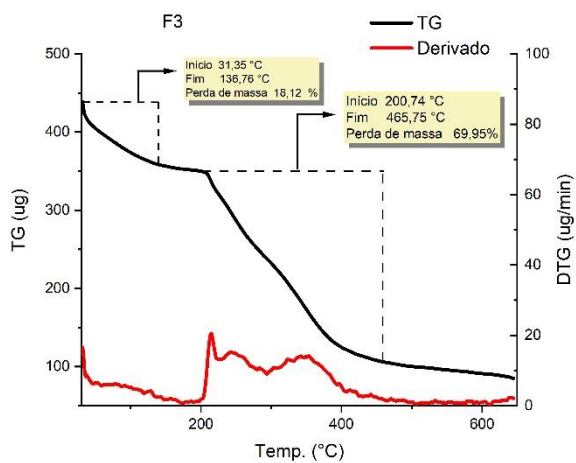
c) TGA F1



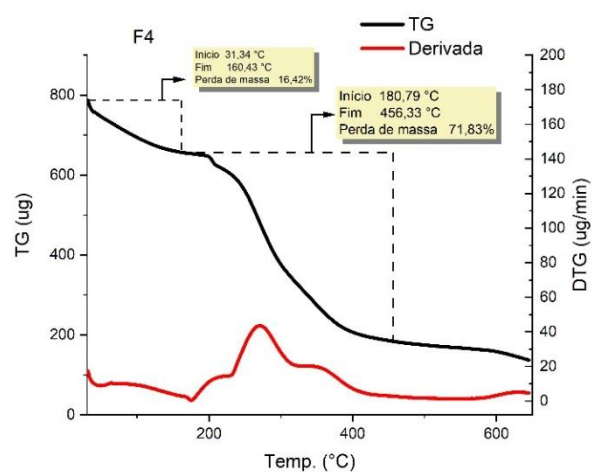
d) TGA F2



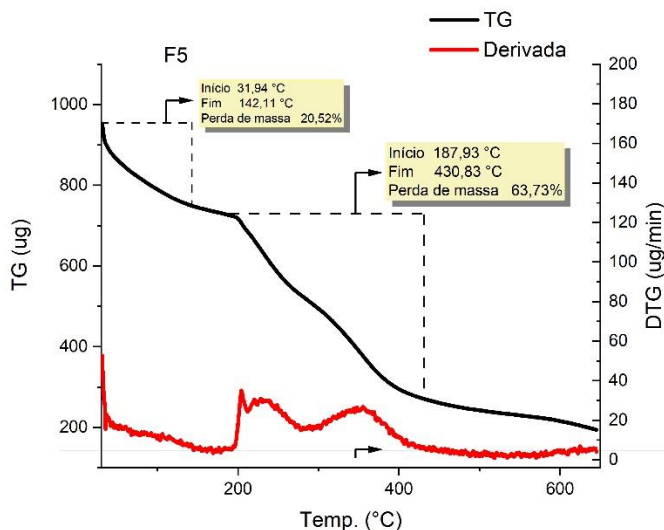
e) TGA F3



f) TGA F4



g) TGA F5



Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

O TG do óxido de grafeno (Figura 16 b) também apresentou dois eventos sendo que o primeiro ocorreu entre 31,35 °C a 114,49 °C e pode ser atribuído à evaporação de moléculas de água (aproximadamente 17 % de perda). E o segundo entre 149,13 °C a 274,88 °C (aproximadamente 34 % de perda de massa), pode ser associado à decomposição térmica de grupos funcionais oxigenados e quebra de estruturas de anéis de carbono (hidroxilaepóxi, ácido carboxílico, quinona e cetona) (LOTFIC et al., 2022).

As fibras F1 e F2 (Figura 16c, Figura 16d) apresentaram semelhanças no processo de degradação térmica. No primeiro evento da fibra F1 foi observado uma perda de massa de 13,52 % atribuída a evaporação da água na fibra e no segundo evento uma perda de 70 % atribuída a decomposição de cadeias polissacarídias. No primeiro evento a amostra F2 (Figura 16d) apresentou uma perda de massa de 8,93% maior em comparação a F1 (Figura 16c) devido a alta hidrofiliabilidade do glicerol. O segundo evento apontou uma perda de massa de 20,25 % maior em comparação com a fibra F1 devido a dois processos de degradação, o glicerol que evapora na faixa de 140–215 °C e a agarose que ocorre na faixa 259-406 °C (ZHOU et al., 2020).

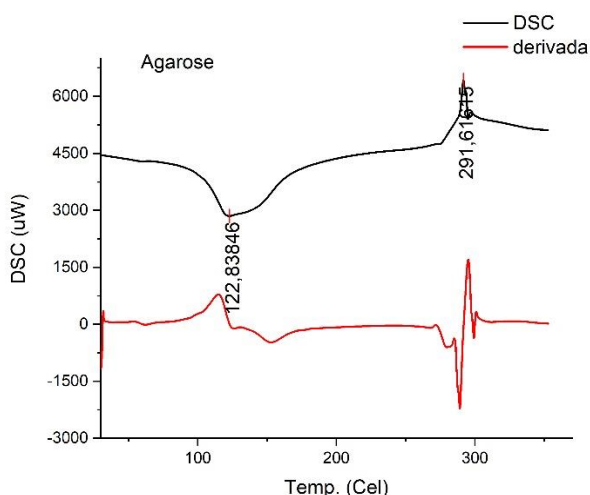
Com a adição do óxido de grafeno nas fibras F3, F4 e F5 (Figura 16e, f, g), foi possível observar o alargamento da curva no principal evento que começa em 200 °C, 180 °C e 187 °C e termina em 465 °C, 456 °C e 430 °C

respectivamente. A perda de massa observada em 149 °C no óxido de grafeno puro (Figura 16b) não se pronuncia nas curvas de TG das fibras F3, F4 e F5 (Figura 16 e, f, g) e pode ser relacionado com a agarose estar em maior quantidade nas fibras (F3, F4 e F5) em relação ao óxido de grafeno. Esse não pronunciamento também pode ser atribuído as interações entre os grupos polares da agarose e do óxido de grafeno, que fornecem estabilidade térmica para as amostras das fibras F3, F4 e F5, não permitindo a decomposição dos grupos menos estáveis e mais oxigenados, livres no óxido de grafeno, prolongando a curva do evento e diminuindo a perda de massa (FARIAS et al., 2021).

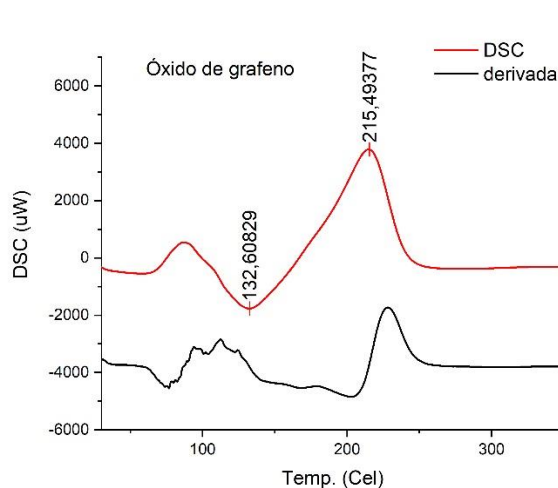
A Figura 17 apresenta o DSC da agarose, do óxido de grafeno e das fibras F1, F2, F3, F4 e F5. Todas as amostras da Figura 16 apresentaram um pico endotérmico entre 118 °C a 165 °C atribuído à evaporação das moléculas de água presentes nas amostras (agarose, do óxido de grafeno e das fibras F1, F2, F3, F4 e F5) e podem ser associados ao primeiro evento presente nas análises de TG (SAHOO et al., 2021; SU et al., 2021; LOTFIC et al., 2022).

Figura 17. Curva de DSC da agarose, óxido de grafeno, F1, F2, F3, F4 e F5.

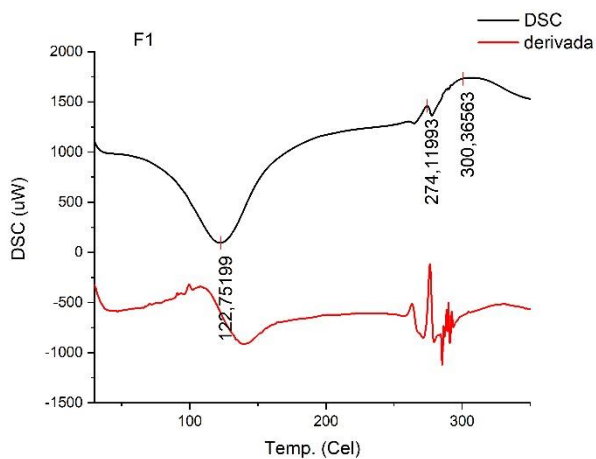
a) TGA agarose



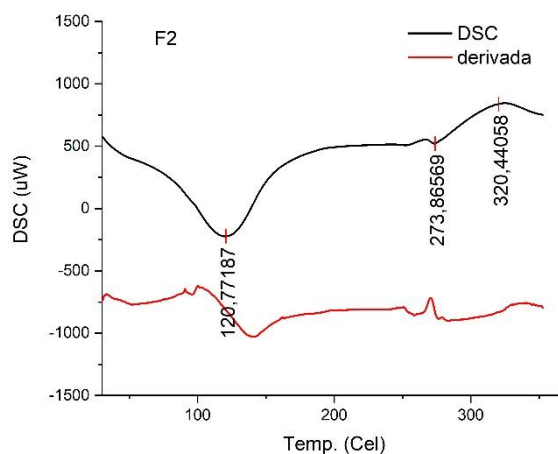
b) TGA óxido de grafeno



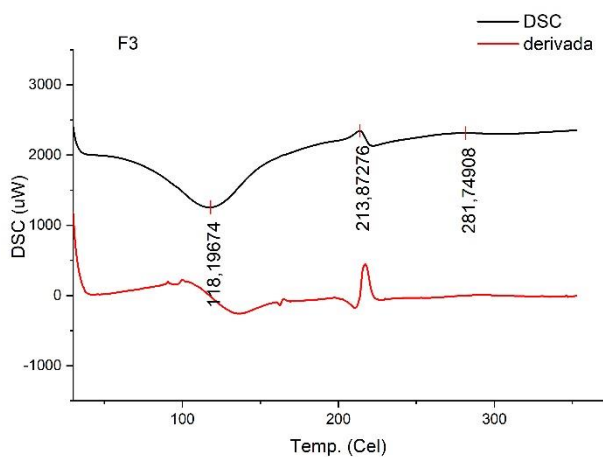
c) TGA F1



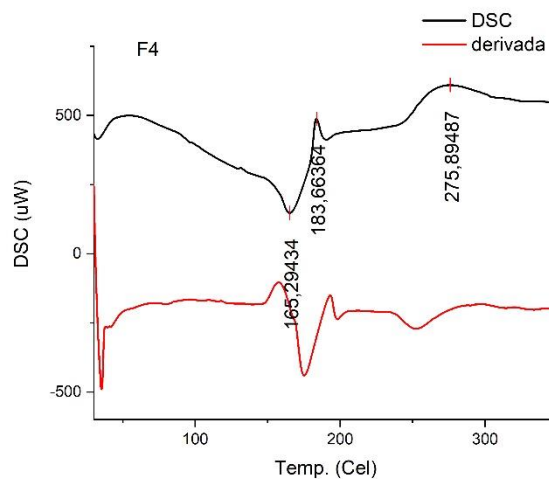
d) TGA F2



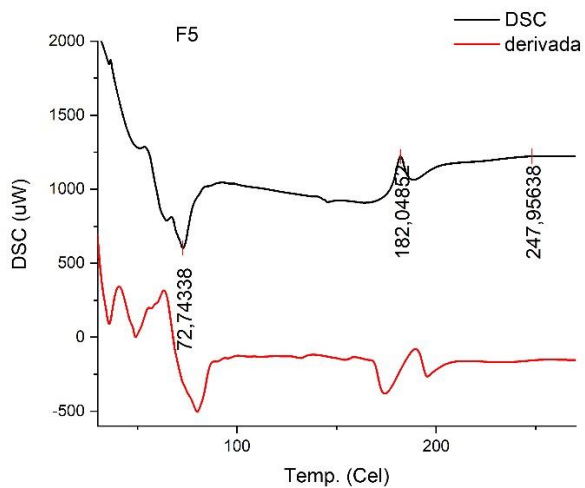
e) TGA F3



f) TGA F4



g) TGA F5



Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

A agarose (Figura 17 a) apresenta um pico exotérmico em 291 °C, que pode ser relacionado a decomposição dos grupos funcionais presentes nas cadeias polissacarídias.

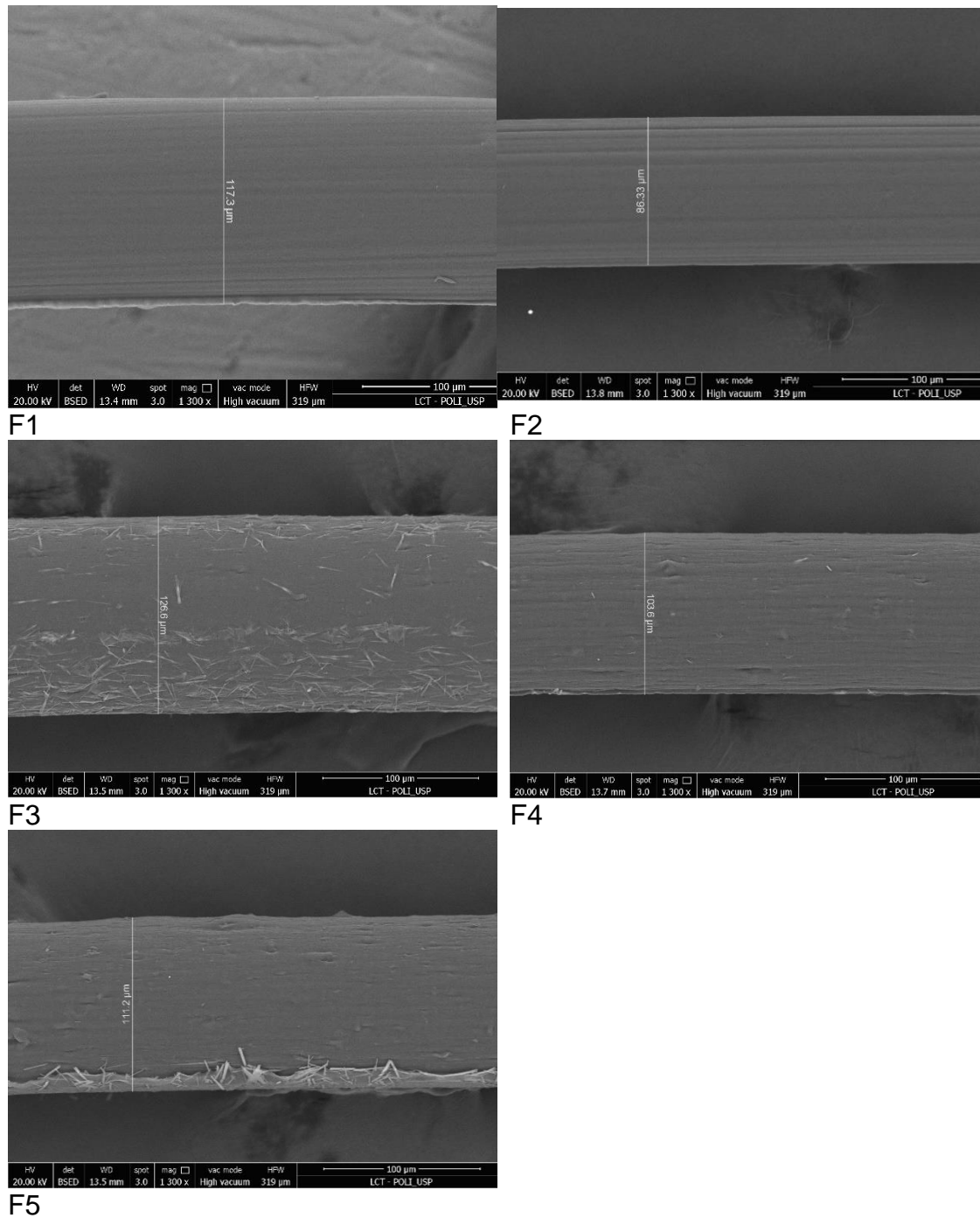
Na Figura 17 b, óxido de grafeno apresenta um pico endotérmico observado em 132 °C que pode ser atribuído à remoção de umidade e pequenas espécies voláteis. O amplo pico exotérmico entre 149 e 274 °C é atribuído à liberação de CO e CO₂ das nanocamadas gráficas devido à ruptura dos grupos funcionais oxigenados (SAHOO et al., 2021).

As fibras F1 e F2 (Figura 17 c, d) apresentaram dois picos exotérmicos aproximadamente na faixa de 273 a 320 °C, que são atribuídos a quebra de cadeias polissacarídias presentes na agarose. As fibras F3, F4 e F5 apresentaram dois picos entre 182 a 287 °C atribuídos à liberação de CO e CO₂ das nanocamadas gráficas devido à ruptura dos grupos funcionais oxigenados também observados no óxido de grafeno (Figura 17 b) (SAHOO et al., 2021).

5.6. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite avaliar se a fibra possui ou não escamas, deformações e marcas em sua superfície (SANG et al., 2017). A Figura 18 mostra a microscopia eletrônica de varredura das fibras F1, F2, F3, F4 e F5. Pode-se observar ao longo da seção longitudinal que as fibras sem grafeno (F1 e F2) não apresentaram, visualmente, diferenças significativas entre si. Ambas as fibras não apresentam porosidade e possuem superfície com ranhuras devido a agulha utilizada no processo de fiação. Os diâmetros das fibras F1, F2, F3, F4 e F5 foram determinados e os valores encontrados foram 117,3 µm, 86,33 µm, 126,6 µm, 103,6 µm e 111,2 µm, respectivamente.

Figura 18. MEV das fibras F1, F2, F3, F4 e F5 com ampliação de 300X



Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

As fibras com presença de óxido de grafeno (F3, F4 e F5) apresentaram uma aparência áspera, que pode ser resultado da homogeneização parcial do

óxido de grafeno. Também é possível observar (Figura 18) que a presença do glicerol influenciou na homogeneização da distribuição do óxido de grafeno nas fibras F4 e F5.

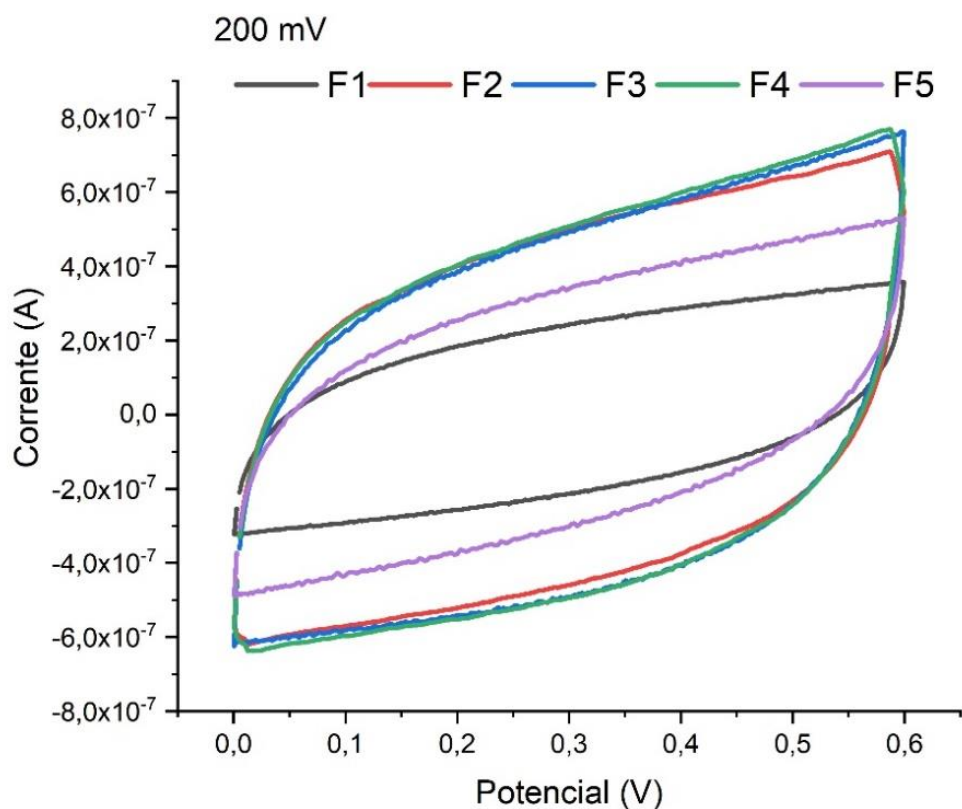
No processo de fiação a úmido, um fator que afeta a estrutura morfológica é a diferença da taxa de transferência de massa volumétrica entre o solvente e o banho de coagulação. Quando a taxa de transferência de massa volumétrica do coagulante para dentro da fibra é maior do que a do solvente para fora do coagulante, a forma da fibra fica circular e lisa. (UM et al., 2004; SANG et al., 2017).

As fibras F3, F4 e F5 apresentaram superfícies não rugosas e sem escamas, isso pode ser atribuído a pressão dentro das fibras fiadas que foram mantidas durante o processo de coagulação, o que tornou possível a morfologia lisa, as ranhuras foram atribuídas a agulha utilizada no processo de fiação.

5.7. Análise eletroquímica

Para avaliação do desempenho eletroquímico da fibra dentro do dispositivo em formato de sanduiche, a análise de voltametria cíclica (VC) foi realizada. Nota-se que os voltamogramas cíclicos principalmente na fibra F5, Figura 19, possui um formato quase retangular para varredura 200 mV, confirmando a formação de um capacitor eletroquímico de camada dupla eficiente (ABDELKADER et al., 2017; PURKAIT et al., 2018).

Figura 19. Voltametria Cíclica das fibras F1, F2, F3, F4 e F5

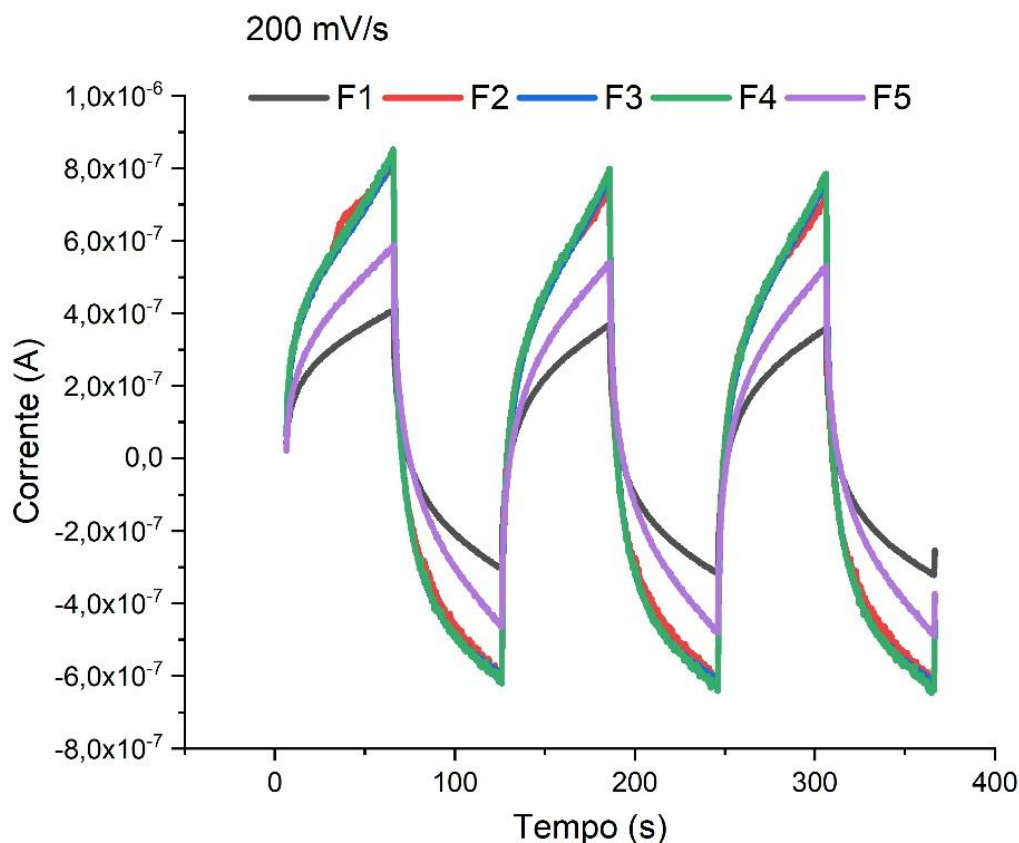


Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

Além disso, com o aumento da taxa de varredura as curvas de VC apresentaram boas imagens de espelho em relação a linha de corrente zero e uma resposta simétrica nas polarizações dos catodos e anodos.

As análises de carga e descarga ou curvas galvanostáticas (CG) também foram realizadas para avaliação de capacitância, representadas na Figura 20.

Figura 20. Curvas Galvanostáticas da Fibras F1, F2, F3, F4 e F5



Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

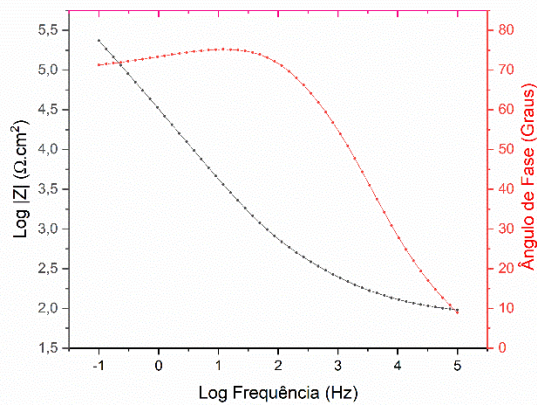
Embora haja uma similaridade entre as CG, é possível verificar uma simetria com o aumento das taxas de varredura na amostra F5. Desta forma, o valor encontrado foi de $44,75 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para fibra F5, seguido da F4 com $43,23 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, $42,01 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para a F3, $0,02 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para a F2 e $0,03 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para a F1. Essas observações são consistentes com os resultados das medições de VC, indicando ainda o excelente comportamento capacitivo do EDLC (condensadores eletroquímicos de duas capas). Ainda, os valores de capacitância específica encontrado corroboram com trabalhos como o de Aboutalebiet al. (2014) que obteve C_s de $56 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para fios de grafeno e Lima et al. (2019), que obteve uma C_s de $43,47 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, immobilizando grafeno e nanotubos de carbono em fios de algodão.

Na Figura 21 é possível observar a resistência elétrica (Ω) ou gráfico de Bode, bem como o ângulo de fase ($^\circ$) que foram obtidos por meio de medições

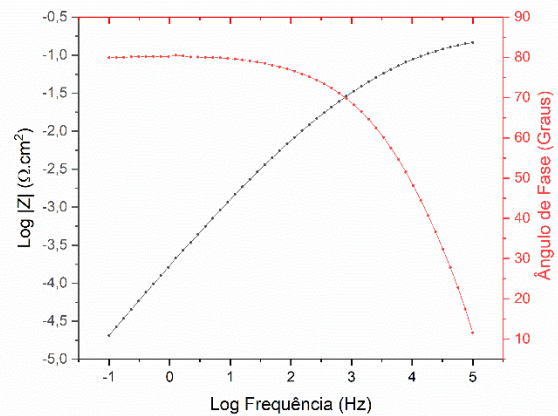
espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Este último parâmetro dá uma indicação da natureza isolante (capacitiva) ou condutora (resistiva) das amostras de agarose analisadas.

Figura 21. Gráfico de Bode e Phases das Fibras F1, F2, F3, F4 e F5

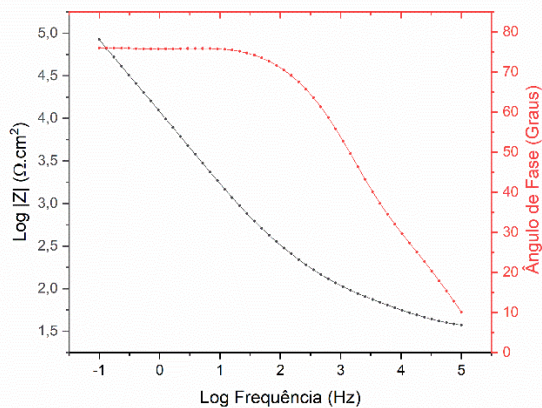
a) F1



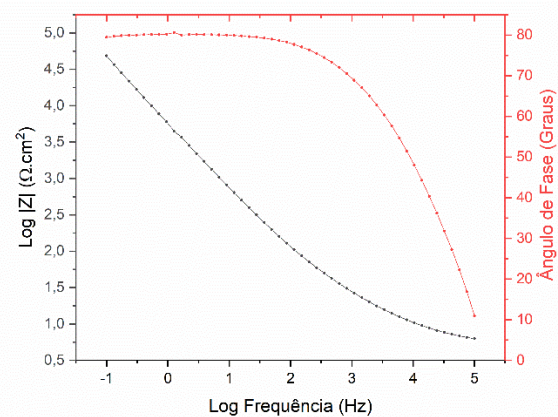
b) F2



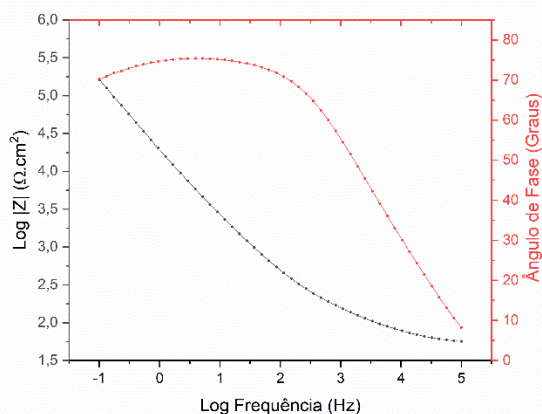
c) F3



d) F4



e) F5



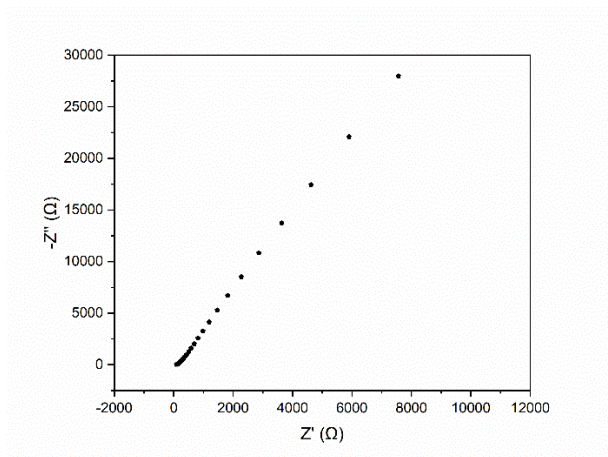
Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

A Figura 21e apresenta o módulo de impedância em logaritmo de ($|Z|$) versus as frequências de medição em logaritmo (Hz), assim como o valor de ângulo de fase em graus. A princípio a fibra F1 (Figura 21a) possui ângulo de fase semelhante quando adicionado o glicerol e óxido de grafeno, ou seja, ângulo de aproximadamente 80° . Esse valor indica que a agarose se comporta como um material isolante sem comportamento capacitivo. Quando o óxido de grafeno foi depositado na agarose, não houve variação significativa de $|Z|$ e ângulo de fase, já que o óxido de grafeno também é um material isolante devido à estrutura sp^2 interrompida (KARIM et al., 2017).

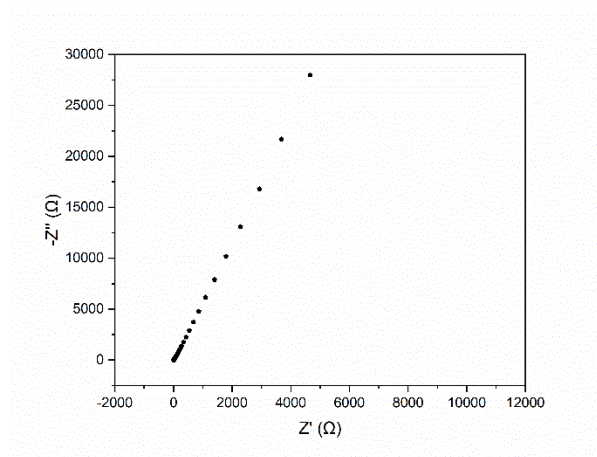
Os gráficos de Nyquist dos supercapacitores simétricos baseados em eletrodos de agarose são apresentados na Figura 22.

Figura 22. Gráfico Nyquist das fibras F1, F2, F3, F4 e F5

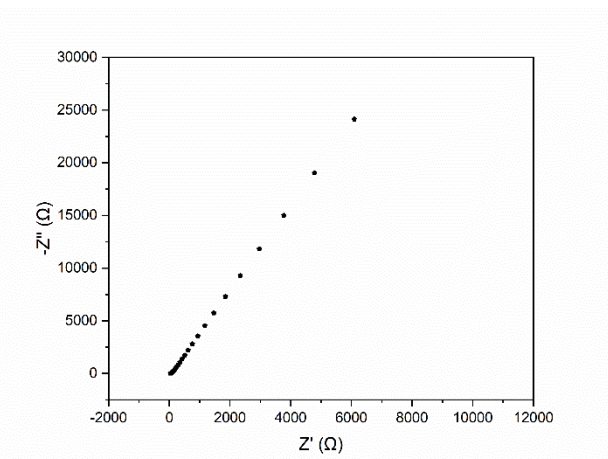
a) F1



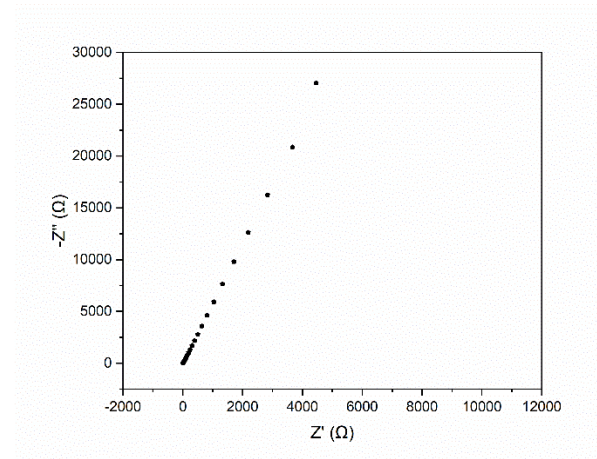
b) F2



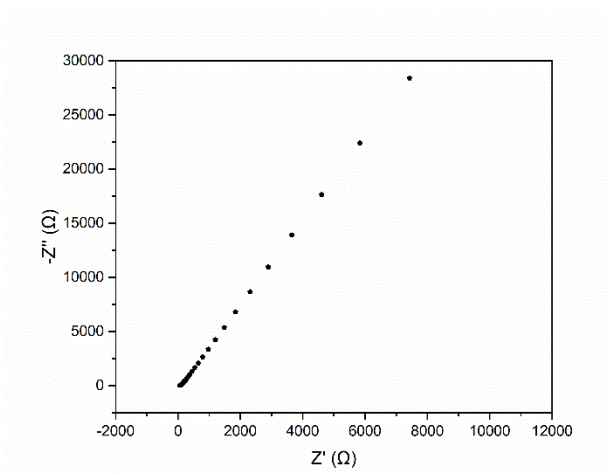
c) F3



d) F4



e) F5



Legenda: F1 - 8% de agarose; F2 - 8% de agarose, 2% de glicerol; F3 - 8% de agarose, 0,5% de óxido de grafeno, F4 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 0,5% de óxido de grafeno, F5 - 8% de agarose, 2% de glicerol, 1% de óxido de grafeno. Fonte: Marília Martins Rodrigues Pinto (2022).

A resistência interna efetiva no sistema eletroquímico foi sugerida pelo eixo real na região de alta frequência, que surgiu principalmente da resistência da solução. As curvas de impedância, que é composta por uma resistência à solução (R_s) decorrente do eletrólito, um elemento de fase constante (EFC) da capacitância de dupla camada, uma resistência à transferência de carga (R_{tc}) da interface eletrodo/eletrólito e uma resistência à difusão Warburg (Z_w). O ajuste do eixo real apresentou semelhança entre as amostras F5 e F1. A linha vertical na região de baixa frequência indicou um processo de difusão confinada no eletrólito, que estava de acordo com uma resposta de impedância do modelo para um capacitor puro (XU et al., 2015; KARIM et al., 2017).

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidas fibras de agarose e realizado um estudo da adição de glicerol e grafeno. O grafeno foi incorporado ao gel de agarose sem e com glicerol e extrudados juntamente, propriedades de resistência das fibras, absorção de água, perda massa, térmicas, morfológicas foram avaliadas, bem como, um ensaio preliminar do material submetido a uma corrente elétrica e com isso pode-se concluir.

Quanto ao título, a fibra F4 apresentou o aumento, com a adição do glicerol e do óxido de grafeno, de 77,3 % quando compara a fibra F1 (fibra sem grafeno e glicerol). As fibras que apresentou a maior tenacidade foi a F1, F2 e F3 com $3,35 \pm 0,12$ cN/tex, $3,17 \pm 0,23$ cN/tex e $2,66 \pm 0,21$ cN/tex, respectivamente. A adição do glicerol diminuiu a tenacidade das fibras, porém apresentou um aumento significativo no alongamento das fibras em 108,2 % na F2 e 53,12 % na F5.

Nos testes de absorção de água e perda de massa, as fibras F1, F2, F3 e F4 mantiveram-se integras, sem romperem, no entanto, a fibra F5 apresentou um comportamento diferente, mantendo-se quebradiça ao longo do experimento. Devido à alta hidrofiliabilidade da agarose, todas as fibras absorvem no mínimo 200% de umidade. As fibras que apresentaram absorção elevada em ambas as soluções, foram a F1 com a absorção de 456 % (21° dias) em solução de suor ácido e 488 % (21° dias) em solução de suor básico e a fibra F2 com 461 % (21° dias) em solução de suor ácido e 514 % (21° dia) em solução de suor básico. A fibra F5 apresentou a menor absorção de 208 % (21° dias) em suor ácido e 196 % (21° dias) na solução de suor básico. A fibra F5 obteve o maior percentual de perda de massa na solução de suor ácido (22 %) e básico (25 %).

O FTIR da fibras F1, F2, F3, F4 e F5 apresentou bandas características de espectros da agarose nas regiões de 3365 cm^{-1} (grupos -OH), 2898 cm^{-1} (vibrações simétricas dos grupos metoxi), 1633 e 1041 cm^{-1} (vibração dos grupos amina e acetona) e 926 e 891 cm^{-1} (3, 6-anidrogactose). As bandas específicas do óxido de grafeno e glicerol podem estar em sobreposição com as da agarose que se encontra em maior quantidade na composição dos fios.

Quanto aos ensaios de TG e DSC, foi avaliado que a presença do óxido de grafeno aumentou a resistência térmica das fibras e especial a fibra F3 com

um aumento de 79 %, alongando a curva de degradação e diminuindo a perda de massa.

Nas análises morfológicas de MEV, foram observadas que as fibras F1, F2, F3, F4 e F5 apresentaram superfícies não rugosas, sem escamas mas com ranhuras em suas superfícies, provenientes de rebarbas causadas pelo corte manual da agulha utilizada no processo de extrusão.

As análises eletroquímicas concluíram que agarose se comporta como um material isolante com baixo comportamento capacitivo e quando adicionado o óxido de grafeno não houve variação significativa.

Pode-se concluir também que polímeros naturais como a agarose para desenvolvimento de têxteis técnicos, pode ser promissora função de suas propriedades biodegradáveis que podem apresentar um menor impacto ambiental. Além disso, a agarose é atóxica e possui biocompatibilidade o que agrega valor ao produto têxtil. Em relação ao método de extrusão a úmido, é relativamente simples e possui um baixo custo.

7. PERSPECTIVAS DE FUTUROS ESTUDOS

- Realizar estudos com o óxido de grafeno reduzido
- Fazer ensaios de antimicrobianos e de citotoxicidade.
- Ajustar o pH do óxido de grafeno
- Realizar um planejamento experimental variando a concentração de agarose, glicerol e grafeno.

8. BIBLIOGRAFIA

ABDELKADER, A. et al. Ultraflexible and robust graphene supercapacitors printed on textiles for wearable electronics applications. **2D Materials**, v. 4 (3), 035016, 2017.

ABIT. Perfil do Setor: Dados gerais do setor referentes a 2019, 2019. Disponível em < <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> >. Acesso em: abril de 2019.

ABOUTALEBI, S. et al. High-performance multifunctional graphene yarns: toward wearable all-carbon energy storage textiles. **ACS nano**, v. 8, n. 3, pp. 2456-2466, fev. 2014.

ARAKI, Y. et al. Single human sperm cryopreservation method using hollow-core agarose capsules. **Fertility and Sterility**, v. 104, pp.1004–1009, mar. 2015.

AWADHIYA, A. et al. Synthesis and characterization of agarose-bacterial cellulose biodegradable composites. **Polymer Bulletin**, v. 74(7), pp. 2887–2903, jan. 2017.

BAO, X. et al. Novel agarose and agar fibers: Fabrication and characterization. **Materials letters**, v.64, pp. 2435-2437, nov. 2010.

BASIAKE. et al. How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. **Polymers**, v. 10, pp. 1-18, abr. 2018.

BHATNAGAR, D., SIMON, M.e RAFAILOVICH, M. H. **Recent Advances in Biopolymers**. In Farzana Khan. Hydrogels for regenerative medicine. 1° Ed. Inglaterra: Intech Open, 2016. pp. 66–84.

BLIECK, J. et al. Molecular dynamics simulations of glycerol glass-forming liquid. **Chemical Physics**, v. 317, pp. 253-257, out. 2005.

BYRNE, C. **Handbook of technical textiles**. In: HORROCKS , A. R.; ANAND, S. C. Technical textiles market – an overview. 1° Ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016. pp. 1-23.

CAMPOS, F. et al. Ex vivo characterization of a novel tissue-like crosslinked fibrin-agarose hydrogel for tissue engineering applications. **Biomedical Materials**, v. 11(5), pp. 55-60, out. 2016.

CAO, Y. et al. Impact-activated programming of electro-mechanical resonators through ferroelectret nanogenerator (FENG) and vanadium dioxide. **Nano Energy**, v.43, pp.278-284, jan., 2018.

CHATTOPADHYAY, R. **Technical Textile Yarns**. In: ALAGIRUSAMY, R.; DAS, A. Introduction: types of technical textile yarn. 1° Ed. Delhi: Woodhead Publishing, 2010. pp. 3-55.

CHEN, Y. **Hydrogels Based on Natural Polymers**. In: _____. Properties and development of hydrogels. 1° Ed. Beijing: Elsevier, 2020. pp. 3-16.

CHEN, M. et al. Smart Clothing: Connecting Human with Clouds and Big Data for Sustainable Health Monitoring. **Mobile Networks and Applications**, v.21, pp.825-845, jul., 2016.

CHESTERMAN, J. et al. **Principles of Tissue Engineering**. In: LANZA, R. et al. Biodegradable polymers. 5° Ed. New Jersey: Academic Press, 2020. pp. 317-342.

CHOI, W. J. Glycerol-Based Biorefinery for Fuels and Chemicals. **Recent Patents on Biotechnology**, v. 2, pp. 173-180, 2008.

CLARINVAL, A. M.; HALLEUX J. **Biodegradable Polymers for Industrial Applications**. In: SMITH R. Classification of biodegradable polymers. 1° Ed. Crif, França: Woodhead Publishing, 2005. pp. 3-31

CORK, C.R. **Electronic Textiles**. In: DIAS, T. Conductive fibres for electronic textiles: an overview. 1° Ed. Nottingham: Woodhead Publishing. pp. 3-20.

GONG, R.H., CHEN, X. **Handbook of technical textiles**. In: HORROCKS, A. R., ANAND, S. C. Technical yarns 2° Ed. Manchester: Woodhead Publishing, 2016. pp. 43-62.

DUBEY, N. et al. Graphene: A Versatile Carbon-Based Material for Bone Tissue Engineering. **Stem Cells International**, v. 2015, pp. 1-12, jun. 2015

ELMOGAHZY, Y. E. **Integrating the Design and Manufacture of Textile Products**. 2° Ed. Reino Unido: Woodhead Publishing, 2019.

ELMOGAHZY, Y. E. **Structure and Mechanics of Textile Fibre Assemblies**. In: Schwartz, P. Structure and mechanics of yarns. 2° Ed. New Jersey: Woodhead Publishing, 2019. pp. 1-25.

ELMOGAHZY, Y. E. **Engineering Textiles: Integrating the Design and Manufacture of Textile Products**. In:_____. Performance characteristics of technical textiles: Part I: E-textiles. 2° Ed. Cambridge: Elsevier, 2020. pp. 347-364.

FARIAS, L. et al. Electrospun polystyrene/graphene oxide fibers applied to the remediation of dye wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 276, 125356, jan. 2022.

GUENET, J-M. **Polymer-Solvent Molecular Compounds**. In:__. Agarose. 1°Ed. Elsevier, 2008. pp. 70-86.

GUPTA, D.K., RAJAURA, R.S., SHARMA, K. Synthesis and characterization of graphene oxide nanoparticles and their antibacterial activity. **Suresh Gyan Vihar University International Journal of Environment, Science and Technology**, v.1, pp. 16-24, mai. 2015.

HAHLADAKIS, J. et al. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, pp. 179-199, fev.,2018.

HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. Handbook of technical textiles I: Technical Textiles Processes. Cambridge: **Woodhead Publishing**, 2016.

HU, H., ZHANG, M., LIU, Y. **Auxetic Textiles**. In:_____. Auxetic fabrics based on nonwoven structures. 1° Ed. Beijing: Elsevier, 2019. pp. 247-264.

HU, X. et. al. Structure-tunable graphene oxide fibers via microfluidic spinning route for multifunctional textiles. **Carbon**, v.152, pp.106-113, nov. 2019.

ISO International Organization for Standardization, 1996. Determination of Thickness of Textiles and Textile Products, 5084, pp. 1–5.

ISO International Organization for Standardization, 1994. Textiles – Yarn from Packages – Determination of Linear Density (Mass per Unit Length) by the Skein Method, 2060, pp. 1–13.

ISO International Organization for Standardization, 1973. Textiles – Designation of Yarns, 1139, pp. 1–5.

ISO 139 International Organization for Standardization, 2005. Standard Atmospheres for Conditioning and Testing (German), pp. 1–8

IWATA, H. et al. Agarose for a bioartificial pancreas. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 26(7), pp. 967–977, 1992.

JI, R. et al. Electrospinning fabricated novel poly (ethylene glycol)/graphene oxide composite phase-change nano-fibers with good shape stability for thermal regulation. **Journal of Energy Storage**, v. 40, 102687, ago. 2021

KHOSRAVI, I. et al. **Corrosion Protection at the Nanoscale: A volume in Micro and Nano Technologies**. In: RAJENDRAN, S. et al. The application of graphene oxide as corrosion barrier. Holanda: Elsevier, 2020. 1° Ed. pp. 17-140.

KNOTHE, G.; VAN, J. G.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel. Matérias-primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel**. 1° Ed. São Paulo: Editora Egdgard Blücher LTDA, 2006.

KÖPF, M. et al. A tailored threedimensionally printable agarose-collagen blend allows encapsulation, spreading, and attachment of human umbilical artery smooth muscle cells. **Biofabrication**, v. 8, pp 250-311, mar. 2016.

KUMAR, S. et al. New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 154, issue 106215, mai. 2021.

LATIFI, M. et al. **Technical Textile Yarns**. In: ALAGIRUSAMY, R.; DAS, A. Electro-conductive textile yarns. 2° Ed. Amirkabir: Woodhead Publishing, 2010. pp. 298-328.

LEE, K. J.; YUN, S. Nanocomposite hydrogels based on agarose and diphenylalanine. **Polymer**, v.139, pp. 86-97, mar. 2018.

LEE, Y. et. al. A conducting composite microfiber containing graphene/silver nanowires in an agarose matrix with fast humidity sensing ability. **Polymer**, v.164, pp.1-7, fev. 2019.

LI, Xinyuan et. al. Hydrated ruthenium dioxides @ graphene based fiber supercapacitor or wearable electronics. **Journal of Power Sources**, v.440, 227143, nov. 2019.

LIANG, Yuan et. al. Self-powered wearable graphene fiber for information expression. **Nano Energy**, v.32, pp.329-335, fev. 2017.

LIDE, D. **Handbook of Chemistry and Physics**. Nova Iorque: CRC Press. v. 87, 2006.

LIMA, Ravi Moreno Araújo Pinheiro; DE OLIVEIRA, Mário César Albuquerque; DE OLIVEIRA, Helinando Pequeno. Wearable supercapacitors based on graphene nanoplatelets/carbon nanotubes/polypyrrole composites on cotton yarns electrodes. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 4, p. 1-11, 2019.

LOPEZ-HEREDIA, M. A., ŁAPA, A., MENDES, A. C., BALCAEN, L., SAMAL, S. K., CHAI, F. et al. (2017). Bioinspired, biomimetic: Double-enzymatic mineralization of hydrogels for bone regeneration with calcium carbonate. **Materials Letters**, v. 190, pp. 13–16. Out. 2017.

LORD, P. R. **Handbook of Yarn Production**. In: _____. Review of yarn production. 1° Ed. . Manchester: Woodhead Publishing, 2003. pp. 1-17.

LOTFI, M. et al. Fabrication of a highly hard yet tough epoxy nanocomposite coating by incorporating graphene oxide nanosheets dually modified with amino silane coupling agent and hyperbranched polyester-amide. **Progress in Organic Coatings**, v. 162, 106570, jan. 2022.

LUND, A. et al. Electrically conducting fibres for e-textiles: An open playground for conjugated polymers and carbon nanomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 126, pp. 1-29, abr. 2018.

LUO, Y. et al. Effect of the degree of hydrolysis and polymerisation on the melting process of thermoplastic poly(vinyl alcohol). **Plast. Rubber Compos.**, v. 47, pp. 1-9, 2018.

MATSUMURA, S. **Biodegradable Polymers for Industrial Applications**. In: SMITH, R. Mechanism of biodegradation. 1° Ed. Keio University: Woodhead Publishing, 2005. pp. 357-410.

MCCARTHY, B.J. **Handbook of technical textiles**. In: HORROCKS , A. R.; ANAND, S. C. An overview of the technical textiles sector. 2° Ed. Manchester: Woodhead Publishing, 2016. pp. 1-20.

MOHAN., V. B. et al. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, pp. 200-220, jun. 2018

MOTA, C., PINTO, B., LIMA, A. L. Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry. 1° Ed. Brasil: Springer, 2017.

MOZAFARI, M.; CHAUHAN, N. P. S. **Advanced Functional Polymers for Biomedical Applications**. 1° Ed. Beijing: Elsevier, 2019.

MUKOPADHYAY, S. **Technical Textile Yarns**. In: ALAGIRUSAMY, R.; DAS, A. Biodegradable textile yarns. 1° Ed. Delhi: Woodhead Publishing, 2010. pp. 534-567.

OUEDERNI, M. **Polymer Science and Innovative Applications: Materials, Techniques, and Future Developments**. In: ALMAADEED, M. A. A. et al. Polymers in textiles. 1°Ed. Doha: Elsevier, 2020. pp.331-363.

PAGLIARO, M. **Glycerol: The Renewable Platform Chemical**. Palermo: Elsevier, 2017.

PURKAIT, Taniya et al. High-performance flexible supercapacitors based on electrochemically tailored three-dimensional reduced graphene oxide networks. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 1-13, 2018.

QUEIROZ, R. S.; OLIVEIRA, G. P.; SILVA, P. M. S. **Manual de especificações para têxteis médicos**. 1° Ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2017.

RAMAKRISHNA, S. et al. **An introduction to Electrospinning and Nanofibers**. 1° Ed. Singapura: World Scientific, 2005.

RAJI, M. et al. **Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives**. In:_____. Chemical Preparation and Functionalization Techniques of Graphene and Graphene Oxide. 1° Ed. Holanda: Elsevier. 2019. pp 1-20.

REDDY. M; RAJU. V; BHARGAVA, N.R.M.R. Experimental Investigation on the Mechanical and Thermal Properties of Sprouts Center Stem (Asian Palmyra) Fiber Reinforced Polymer Composites. **Materials Today: Proceedings**, v.5, pp. 7808-7817, mar. 2018.

ROACH, B. L. et al. Agarose hydrogel characterization for regenerative medicine applications: Focus on engineering cartilage. **Biomaterials from Nature for Advanced Devices and Therapies**, pp. 258, 2016.

SAHOO, P. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide and graphene from coal. **Materials today: proceedings**, v.206, 2214-7853, agos. 2022.

WYPYCH, G. **Graphene: Important Results and Applications**. Canadá: ChemTec Publishing, 2019.

SÁNCHEZ-SALCEDO, S., NIETO, A., VALLET-REGÍ, M. Hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate/agarose macroporous scaffolds for bone tissue engineering. **Chemical Engineering Journal**, v. 137(1), pp. 62–71, mar. 2008.

SANG, Z. et al. Functionalized alginate with liquid-like behaviors and its application in wet-spinning. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, pp. 933-940, out. 2017.

SATTAR, H.; AMAN, A.; QADER, S. A. Agar-agar immobilization: An alternative approach for the entrapment of protease to improve the catalytic efficiency, thermal stability and recycling efficiency. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.111, pp. 917-922, mai. 2018.

SHIRVAN , A. R.; NOURI, A. **Advances in Functional and Protective Textiles**. In: UL-ISLAM. S, BUTOLA, B. S. Medical textiles. 1° Ed. Melbourne: Woodhead Publishing, 2020. pp. 291-333.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy Economics Laboratory. Department of Socio-Environmental Energy Science. Kyoto University. Japan. Energy**, v. 35, pp. 2493-2504, 2010.

SIVASHANKARI, P.R.; PRABAHARAN, M. Three-dimensional porous scaffolds based on agarose/chitosan/graphene oxide composite for tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, pp. 222-231. mar., 2020.

SU, T. et al. Mussel-inspired agarose hydrogel scaffolds for skin tissue engineering. **Bioactive Materials**, v. 6, pp. 579-588, mar. 2021

SÜLAR, V.; DEVRIM, G. Biodegradation Behaviour of Different Textile Fibres: Visual, Morphological, Structural Properties and Soil Analyses. **Fibres and textiles in eastern Europe**, v.27, pp. 100-111, fev., 2019.

TYAGI, C. et al. Structural changes induced in graphene oxide film by low energy ion beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 196, 10993, mar. 2022.

UDDIN, A. J. **Technical Textile Yarns**. In: ALAGIRUSAMY, R.; DAS, A. Novel technical textile yarns. 1° Ed. Bangladesh: Woodhead Publishing, 2010. pp. 259-297.

UM, I. C. et al. Wet spinning of silk polymer: I. Effect of coagulation conditions on the morphological feature of filament. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 34, pp. 89-105, abr. 2004.

VAISHYA, R. et al. Medical textiles in orthopedics: An overview. **Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma**, v. 9, pp 26-33, mar. 2018.

VARGHESE, A. M., MITTAL, V. **Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications**. In: VARGHESE, A. M.; MITTAL, V. Polymer composites with functionalized natural fibers. Reino Unido: Woodhead Publishing, 2018. pp. 157-186.

VARGHESE, S. A. et al. **Hydrogels Based on Natural Polymers**. In: CHEN, Y. Natural polymers and the hydrogels prepared from them. 1°Ed. Bangkok: Elviesier, 2019. pp. 17-47.

WANG, A. et. al. Aramid nanofiber framework supporting graphene nanoplate via wet-spinning for a high-performance filament. **Carbon**, v. 179, pp. 655-665. Jul., 2021.

WULFHORST, B.; GRIES, T.; VEIT, D. **Textile Technology**. Alemanha: Hanser, 2006.

WYPYCH, G. **Graphene: Important Results and Applications**. Canadá: ChemTec Publishing, 2019.

XIE, F. et al. Graphene quantum dots assisted synthesis of highconcentration nitrogen doped graphene for infrared photodetectors. **Diamond and Related Materials**, v. 121, issue 108774, jan. 2022.

XU, Jie et al. Polypyrrole/reduced graphene oxide coated fabric electrodes for supercapacitor application. **Organic Electronics**, v. 24, p. 153-159, 2015.

YAPICI, Murat Kaya et. al. Graphene-clad textile electrodes for electrocardiogram monitoring. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.221, pp.1469-1474, dez. 2015.

YASIN, S., SUN, D. Propelling textile waste to ascend the ladder of sustainability: EOL study on probing environmental parity in technical textiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 233, pp. 1451-1464, out., 2019.

YAZDANPANAHI, A., AMOABEDINY, G., SHARIATPANAHI, P., NOURMOHAMMADI, J., TAHMASBI, M., & MOZAFARI, M. Synthesis and characterization of polylactic acid tubular scaffolds with improved mechanical properties for vascular tissue engineering. **Trends in Biomaterials & Artificial Organs**, v. 3. pp. 28, mar. 2014.

ZARRINTAJ, P. et al. Can regenerative medicine and nanotechnology combine to heal wounds? The search for the ideal wound dressing. **Nanomedicine**, v. 12(19), pp. 2403–2422., fev. 2018.

ZHAO, J. et al. The application of agar oligosaccharides in directly acidified milk drinks. **Food Hydrocolloids**, v. 77, pp. 421-426, abr. 2018.

ZHANG, H.; et. al. Hollow graphene fibres of highly ordered structure via coaxial wet spinning with application to multi-functional flexible wearables. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 615, 126193. Abr., 2021.

ZHENG, L., HU, X., HUANG, Y., XU, G., YANG, J. e LI, L. In vivo bioengineered ovarian tumors based on collagen, matrigel, alginate and agarose hydrogels: A comparative study. **Biomedical Materials**, v. 10(1), 015016, 2015.

ZHOU, D. et al. Reaction mechanism investigation on the esterification of rosin with glycerol over annealed Fe₃O₄/MOF-5 via kinetics and TGA-FTIR analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, 126024, dez. 2020.