

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

AMIR NASSER INAWASHIRO SHAABAN

FIBRAS REGENERADAS DE QUITINA:
Avaliação do uso de líquidos iônicos e não-solventes *verdes* para aplicação têxtil

SÃO PAULO
2025

Amir Nasser Inawashiro Shaaban

Fibras regeneradas de quitina:

Avaliação do uso de líquidos iônicos e não-solventes *verdes* para aplicação têxtil

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para conclusão do curso de Graduação em
Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Wang Shu Hui
(PMT/EPUSP)

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Shirley Possidonio
(UNIFESP)

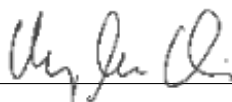
São Paulo
2025

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.

Este trabalho foi revisado e corrigido por seu autor, com a anuência de seu orientador. São Paulo,
27 de dezembro de 2025.



Amir Nasser Inawashiro Shaaban
Autor



Prof.^a. Dr.^a. Wang Shu Hui (PMT/EPUSP)
Orientadora

Prof.^a. Dr.^a. Shirley Possidonio (UNIFESP)
Coorientadora

Catálogo-na-publicação

Shaaban, Amir
FIBRAS REGENERADAS DE QUITINA: Avaliação do uso de líquidos iônicos e não-solventes verdes para aplicação têxtil / A. Shaaban -- São Paulo, 2025.
72 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Quitina 2.Líquidos iônicos 3.Fibras regeneradas 4.Poli(óxido de etileno)
5.Fiação úmida I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Manifesto minha gratidão, em primeiro lugar, aos meus pais, Sherine e Katia, por me terem proporcionado todas as condições necessárias durante minha formação e por jamais terem deixado de acreditar em minha capacidade. Estendo meu agradecimento aos meus sogros, Nelson e Letícia, por me acolherem e por sempre torcerem por meu crescimento. À minha irmã, Layla, pela presença constante, e aos meus gatos, Mica e Mesh, cujo carinho e companhia tornaram cada etapa mais leve.

À minha namorada, Sofia, cuja presença foi essencial em todos os momentos deste percurso. Agradeço pelo apoio emocional incansável, pela paciência nos períodos de maior pressão, pelas conversas que me ajudaram a seguir adiante e por celebrar comigo cada pequena conquista. Sua parceria foi fundamental para que eu chegasse até aqui.

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Wang Shu Hui, pela oportunidade de desenvolver este estudo, pela aprendizagem que me proporcionou, pela orientação sempre precisa e pelo incentivo constante. Agradeço também pela compreensão nos momentos mais desafiadores e, sobretudo, por ter sido a pessoa que mais acreditou em mim ao longo da graduação, contribuindo profundamente para a minha formação acadêmica e pessoal.

À minha coorientadora, Prof^ª. Dr^ª. Shirley Possidonio, e à aluna Bianca Fang, pela paciência, pela disponibilidade e por dedicarem parte de seu tempo para me apresentar o laboratório do IQ-USP, orientar os procedimentos experimentais, realizar a síntese e viabilizar o fornecimento do solvente utilizado neste projeto. A colaboração e o suporte técnico de ambas foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao técnico de laboratório, Marcos, por sua dedicação e por gentilmente ceder parte de sua agenda, em um sábado de um final de semana prolongado, para realizar as análises de MEV, possibilitando o andamento deste trabalho.

Por fim, agradeço aos amigos que fiz ao longo do curso — Fábio Queiroz, Fernando Leal e Rodrigo “Digão” Santana. Aos dois primeiros, deixo um agradecimento especial pelas inúmeras caronas, que tantas vezes facilitaram minha rotina. E aos três, agradeço pela amizade, pelas conversas e por tornarem a graduação mais leve e significativa. Agradeço também aos quatro amigos que seguem firmemente o caminho acadêmico — Bruno Akamine, Felipe Takaki, João Vidigal e Paulo Zanotto. Vocês são futuros mestres e doutores, tornaram-se referências acadêmicas para mim e continuam a inspirar minha própria trajetória.

“SEE YOU SPACE COWBOY...”

— **Cowboy Bebop**

RESUMO

A indústria têxtil enfrenta a necessidade premente de substituir polímeros sintéticos por alternativas renováveis, contexto no qual a quitina se destaca pela abundância e biodegradabilidade, apesar de sua difícil processabilidade. Este trabalho investigou o desenvolvimento de fibras regeneradas a partir de blendas de quitina e poli(óxido de etileno) (PEO), empregando uma rota sustentável baseada em líquidos iônicos. O acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImAc) foi sintetizado e utilizado com êxito na dissolução da quitina, superando a insolubilidade do biopolímero sem o uso de solventes tóxicos. A solução polimérica foi processada via fiação úmida, utilizando um sistema ternário de solventes e coagulação em isopropanol. As fibras obtidas foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados de FTIR confirmaram a remoção do cátion imidazol e evidenciaram interações de hidrogênio entre os polímeros, marcadas pelo deslocamento das bandas do complexo éter do PEO e das amidas da quitina. No DSC, verificou-se um efeito dual na cristalização: a quitina atuou como agente nucleante em concentrações intermediárias, elevando a cristalinidade do PEO para 73,7%, mas impôs restrições severas em teores mais altos, reduzindo a cristalinidade para 42,1% e diminuindo a temperatura de fusão. Entretanto, as análises morfológicas revelaram a formação de uma estrutura heterogênea do tipo pele-núcleo, com superfície densa e núcleo acentuadamente poroso, decorrente da cinética de troca de solvente. Conclui-se que, embora a rota química proposta seja promissora para a regeneração da quitina, a porosidade interna e a miscibilidade restrita limitam, no estágio atual, a aplicação têxtil direta, demandando otimizações no processo de coagulação para atingir as propriedades mecânicas exigidas pelo setor.

Palavras-chave: Quitina; Fibras regeneradas; Líquidos iônicos; Fiação úmida; Poli(óxido de etileno).

ABSTRACT

The textile industry faces a pressing need to replace synthetic polymers with renewable alternatives, a context in which chitin stands out for its abundance and biodegradability, despite its poor processability. This work investigated the development of regenerated fibers from chitin and poly(ethylene oxide) (PEO) blends, employing a sustainable route based on ionic liquids. 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (BuMeImAc) was synthesized and successfully used for chitin dissolution, overcoming the biopolymer's insolubility without the use of toxic solvents. The polymeric solution was processed via wet spinning, utilizing a ternary solvent system and coagulation in isopropanol. The obtained fibers were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Scanning Electron Microscopy (SEM). FTIR results confirmed the removal of the imidazolium cation and evidenced hydrogen interactions between the polymers, marked by the shifting of PEO ether complex and chitin amide bands. In DSC, a dual effect on crystallization was observed: chitin acted as a nucleating agent at intermediate concentrations, increasing PEO crystallinity to 73.7%, but imposed severe restrictions at higher contents, reducing crystallinity to 42.1% and decreasing the melting temperature. However, morphological analyses revealed the formation of a heterogeneous skin-core structure, characterized by a dense surface and a remarkably porous core, resulting from the solvent exchange kinetics. It is concluded that, although the proposed chemical route is promising for chitin regeneration, the internal porosity and restricted miscibility limit, at the current stage, direct textile application, requiring optimizations in the coagulation process to achieve the mechanical properties required by the industry.

Keywords: Chitin; Regenerated fibers; Ionic liquids; Wet spinning; Poly(ethylene oxide).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Proposta de esquema de economia circular no setor têxtil	14
Figura 2.1	Estrutura molecular da quitina: (a) representação limpa; (b) grupos funcionais hidroxila e acetamida em destaque; (c) detalhe da ligação glicosídica β -1,4 e numeração dos carbonos.	18
Figura 2.2	Representação das estruturas em folha (lamela) nas células unitárias da (a) α - e (b) β -quitina, no plano <i>bc</i>	20
Figura 2.3	Estrutura molecular da quitosana (com $m \geq n$): (a) representação limpa; (b) grupos funcionais acetamida e amino em destaque.	22
Figura 2.4	Reação de desacetilação: mecanismo de clivagem da ligação acetamida em solução alcalina concentrada.	23
Figura 2.5	Estrutura molecular do poli(óxido de etileno).	25
Figura 2.6	Representação esquemática do mecanismo de dissolução da quitina em líquidos iônicos à base de imidazólio.	30
Figura 2.7	Sistemas usuais de fiação biopolimérica: (a) fiação úmida; (b) fiação seca-úmida.	31
Figura 3.1	Representação esquemática da reação de síntese do brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.	34
Figura 3.2	Representação esquemática da modificação química da Resina Amberlite IRN 78.	35
Figura 3.3	Ilustração do processo de troca iônica dos líquidos iônicos através da resina previamente modificada.	36
Figura 3.4	Soluções preparadas para fiação por via úmida.	42
Figura 3.5	Fibra de PEO-quitina coagulada durante o processo de fiação por via úmida, utilizando isopropanol como banho de coagulação.	43
Figura 4.1	Espectros FTIR comparativos da quitina, PEO, líquido iônico (LI) e da fibra da blenda quitina-PEO.	47
Figura 4.2	Detalhe dos Espectros FTIR da Região das Amidas (Estrutura da Quitina).	49
Figura 4.3	Detalhe dos Espectros FTIR da Região de Interação e Reorganização Conformacional do PEO.	50
Figura 4.4	Curvas DSC correspondentes ao primeiro aquecimento das amostras de quitina, PEO puro e blendas com 29,7% e 38,8% de quitina.	52
Figura 4.5	Curvas DSC correspondentes ao resfriamento das amostras de quitina, PEO puro e blendas com 29,7% e 38,8% de quitina.	53
Figura 4.6	Curvas DSC correspondentes ao segundo aquecimento das amostras de quitina, PEO puro e blendas com 29,7% e 38,8% de quitina.	54
Figura 4.7	Micrografias obtidas por MEV da amostra do floco de quitina pura.	57
Figura 4.8	Micrografias obtidas por MEV da amostra de filme de PEO puro.	57

Figura 4.9	Micrografias obtidas por MEV do filme de 38,8% quitina.	58
Figura 4.10	Micrografias obtidas por MEV do filme de 29,7% quitina.	59
Figura 4.11	Micrografias obtidas por MEV das fibras de 29,7% quitina.	61
Figura A.1	Curva DSC do PEO puro: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada; (c) identificação da T_g . .	70
Figura A.2	Curva DSC da quitina pura: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada.	71
Figura A.3	Curva DSC da mistura 29,7% quitina: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada; (c) identificação da T_g	72
Figura A.4	Curva DSC da mistura 38,8% quitina: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada.	73

LISTA DE TABELAS

3.1	Proporções volumétricas utilizadas no solvente do sistema ternário.	39
4.1	Limite de Solubilidade e Composição Volumétrica do <i>blend</i> quitina-PEO	46
4.2	Principais bandas de absorção identificadas nos sinais obtidos por FTIR	48
4.3	Parâmetros térmicos de fusão e cristalização obtidos por DSC.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflexão Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
BuMeImAc	Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
BuMeImBr	Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio
DA	Grau de N-Acetilação (<i>Degree of Acetylation</i>)
DCA	Ácido dicloroacético
DD	Grau de desacetilação (<i>Degree of Deacetylation</i>)
DESS	Solventes Eutéticos Profundos (<i>Deep Eutectic Solvents</i>)
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DMAc	N,N-Dimetilacetamida
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FEG	Canhão de Emissão de Campo (<i>Field Emission Gun</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HBA	Aceitador de ligações de hidrogênio (<i>Hydrogen Bond Acceptor</i>)
HBD	Doador de ligações de hidrogênio (<i>Hydrogen Bond Donor</i>)
HFAS	Hexafluoroacetona sesqui-hidrato
HFIP	Hexafluoroisopropanol
IC	Complexo de inclusão (<i>Inclusion Complex</i>)
LIs	Líquidos Iônicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs	Redes Metal-Orgânicas (<i>Metal-Organic Frameworks</i>)
PEO	Poli(óxido de etileno)
SBS	Fiação por sopro de solução (<i>Solution Blow Spinning</i>)
TCA	Ácido tricloroacético
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Quitina	16
2.1.1	Estrutura química da quitina	17
2.1.2	Solubilidade da quitina	21
2.2	Quitosana	21
2.2.1	Processo de desacetilação da quitina	22
2.2.2	Solubilidade da quitosana	24
2.3	Poli(óxido de etileno) (PEO)	24
2.4	Processamento de Biopolímeros	26
2.4.1	Princípios gerais da regeneração de biopolímeros por separação de fase	26
2.4.2	Sistemas de solventes mais comuns dos biopolímeros	27
2.4.3	Métodos de fiação de biopolímeros	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Materiais	33
3.2	Procedimento Experimental	33
3.2.1	Síntese do líquido iônico	33
3.2.1.1	Síntese do brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMelmBr)	34
3.2.1.2	Obtenção do acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMelmAc) por troca iônica	35
3.2.2	Solubilização da quitina no líquido iônico	36
3.2.3	Desenvolvimento da solução polimérica para a fiação	37
3.2.3.1	Avaliação da solubilidade e precipitação do PEO	37
3.2.3.2	Formulação da solução ternária PEO-água-etanol	39
3.2.3.3	Mistura quitina-PEO	40
3.2.4	Processo de fiação e coagulação	41
3.3	Técnicas de Caracterização Realizadas	43
3.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.2	Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	Determinação da proporção crítica de blend quitina-PEO	46
4.2	Análise dos resultados do FTIR	46
4.3	Análise dos resultados do DSC	51
4.4	Caracterização morfológica por MEV	56
5	CONCLUSÕES	62
6	TRABALHOS FUTUROS	64

REFERÊNCIAS	65
APÊNDICE A — TERMOGRAMAS INDIVIDUAIS E ANÁLISE DE DERIVADAS (DSC)	69

1 INTRODUÇÃO

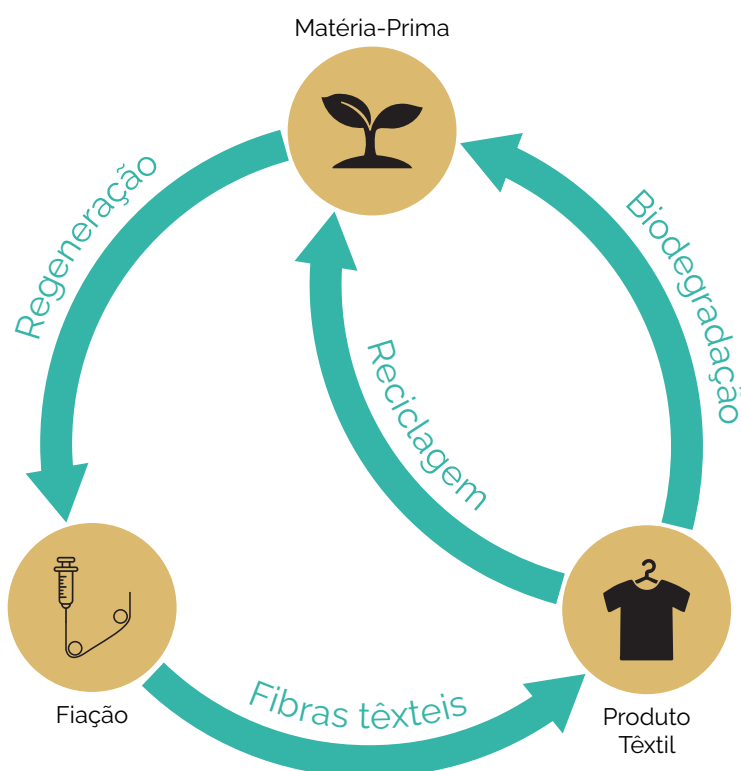
As alterações climáticas, intensificadas por fatores antrópicos como o avanço tecnológico e a expansão da indústria química, impõem uma crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável e a proteção ambiental, visando à mitigação de seus impactos. Em paralelo, o público consumidor, cada vez mais consciente dos efeitos adversos da produção e do uso de materiais sintéticos no meio ambiente e na saúde humana, demonstra cautela acentuada na aquisição desses produtos, impulsionando a atratividade de alternativas ambientalmente amigáveis (Frackowiak *et al.*, 2024).

Nesse cenário, polímeros de base biológica emergem como uma solução promissora. Sua obtenção sustentável, aliada à sua natureza renovável e biodegradável, contribui significativamente para a mitigação de problemas ambientais cruciais, como a dependência de combustíveis fósseis, a poluição por microplásticos e o esgotamento de recursos não renováveis (Ahmad; Kim, B.; Velez, 2025). Adicionalmente, Galiano *et al.* (2018) e Shamshina e Berton (2020) ressaltam a crescente inclinação para a economia circular, na qual o desenvolvimento e a produção de biopolímeros se estabelecem como estratégia central. Em consonância com essa tendência, Kakoria e Sinha-Ray (2018) reportam que a venda de polímeros ambientalmente amigáveis atinge taxas de crescimento de 20% a 30% ao ano. Os mesmos autores, citando um relatório da *Transparency Market Research*, projetam ainda que as indústrias desse setor expandirão a uma taxa de 17% entre 2017 e 2025.

Dentre essas indústrias, o setor têxtil, foco deste trabalho, tem demonstrado especial engajamento ao apostar nas fibras regeneradas, feitas a partir de biopolímeros, como via para assegurar a sustentabilidade, consolidar a economia circular — conceito diagramado na Figura 1.1 — e explorar novas oportunidades comerciais. Essa tendência ganhou força durante a crise da Covid-19, período em que a produção global de fibras registrou declínio entre 2019 e 2020, enquanto a produção de fibras sustentáveis apresentou crescimento (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022). Em detalhe, Taeryn Kim, Daun Kim e Park (2022) descrevem ações proativas de empresas como a H&M, cujo objetivo é utilizar exclusivamente fibras regeneradas celulósicas provenientes de florestas certificadas, resíduos agrícolas ou fontes recicladas, além de investir em *startups* dedicadas a esse tipo de material. Similarmente, a Adidas vem incorporando materiais sustentáveis em seus artigos esportivos, atingindo uma representatividade de até 60% em suas produções.

Nesse contexto de busca por alternativas, a quitina, tema central para este trabalho, destaca-se como um biopolímero barato, abundante e renovável. Proveniente de resíduos da indústria de frutos do mar — notadamente de cascas descartadas de camarão, lagosta e caranguejos, que somam de 6 a 8 milhões de toneladas anuais globalmente e são, em sua maioria,

Figura 1.1 – Proposta de esquema de economia circular no setor têxtil



Fonte: Adaptado de (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022).

acumuladas em aterros sanitários ou devolvidas ao mar, sua utilização não só alinha-se às novas tendências da economia circular, mas também oferece uma solução promissora para o direcionamento desse vasto volume de descarte (Duan *et al.*, 2018).

1.1 Objetivos

O presente estudo tem como objetivo geral a obtenção de fibras regeneradas a partir de blendas de quitina e poli(óxido de etileno) (PEO) via fiação úmida (*wet spinning*), empregando líquidos iônicos como solvente verde e álcoois como sistema de coagulação.

Para tanto, os objetivos específicos compreendem:

- Sintetizar o líquido iônico acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImAc) e avaliar sua eficácia na dissolução da quitina comercial;
- Desenvolver uma formulação de solução polimérica estável, determinando a proporção crítica de miscibilidade entre a solução de quitina e a solução do polímero carreador (PEO);
- Produzir filamentos contínuos através da técnica de fiação úmida, investigando a influência do PEO na processabilidade e na integridade do extrudado;

- d) Caracterizar as fibras e filmes obtidos quanto às suas propriedades químicas (FTIR), térmicas (DSC) e morfológicas (MEV), com ênfase na avaliação das interações intermoleculares entre a quitina e o PEO e no efeito da blenda sobre a cristalinidade final.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Quitina

A quitina, reconhecida como o segundo biopolímero mais abundante do planeta, superada apenas pela celulose, é um polissacarídeo de notável importância, sintetizado por uma vasta gama de organismos (Rinaudo, 2006). Seu aspecto físico é usualmente descrito como um material de coloração branca, rígida e inelástica (Chisty *et al.*, 2020). Na natureza, manifesta-se em microfibrilas cristalinas altamente ordenadas, as quais compõem o exoesqueleto de artrópodes — como crustáceos e insetos — e a parede celular de diversos fungos, conferindo-lhes suporte estrutural.

Embora as fontes comerciais se concentrem predominantemente nas cascas de caranguejo e camarão, a quitina é encontrada em uma grande variedade de outros organismos. Sua ocorrência estende-se a outros crustáceos, moluscos como lulas e polvos, anelídeos, certas algas e microrganismos de diferentes reinos, o que evidencia sua ampla distribuição natural (Rinaudo, 2006).

A qualidade e a pureza da quitina podem variar consideravelmente em função da origem do organismo e das condições de processamento. A matéria-prima industrial frequentemente se mostra heterogênea, visto que as cascas desses artrópodes não contêm apenas quitina, mas também outros componentes, como carbonato de cálcio e proteínas. Tal heterogeneidade resulta em desafios de reprodutibilidade e uniformidade na quitina comercial.

O processo industrial para a obtenção da quitina compreende três etapas essenciais. A primeira é a desmineralização, que consiste na remoção de minerais, sobretudo carbonato de cálcio, por meio de tratamento com ácidos diluídos (e.g., HCl). Posteriormente, procede-se a desproteínização do material, que envolve a eliminação de proteínas via tratamento alcalino, geralmente com NaOH ou KOH. Por fim, a despigmentação é realizada por extração com solventes (como etanol e acetona) ou branqueamento com agentes como KMnO₄, NaOCl ou H₂O₂ (Campana-Filho *et al.*, 2007).

O interesse no estudo da quitina reside em suas notáveis vantagens. Embora seja superada em abundância pela celulose, a quitina a ultrapassa em termos de taxa de reposição, que pode ser até duas vezes maior, configurando uma vantagem significativa para o desenvolvimento de um material sustentável em escala industrial (Campana-Filho *et al.*, 2007). Adicionalmente, destacam-se suas excelentes propriedades "verdes", que incluem biocompatibilidade, biodegradabilidade, segurança ecológica, baixa toxicidade e diversas atividades biológicas, como ação antimicrobiana e baixa imunogenicidade (Pillai; Paul; Sharma,

2009). Em virtude dessas características, diversas aplicações da quitina já foram extensivamente investigadas: suturas cirúrgicas absorvíveis (Rinaudo, 2006), nanomateriais injetáveis para liberação controlada de fármacos (Mallik *et al.*, 2020), matrizes de suporte para *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) (Duan *et al.*, 2018), quitouronato para embalagens, enxertia de polímeros (Kartik *et al.*, 2025), bem como o desenvolvimento de hidrogéis e filmes (Duan *et al.*, 2018).

2.1.1 Estrutura química da quitina

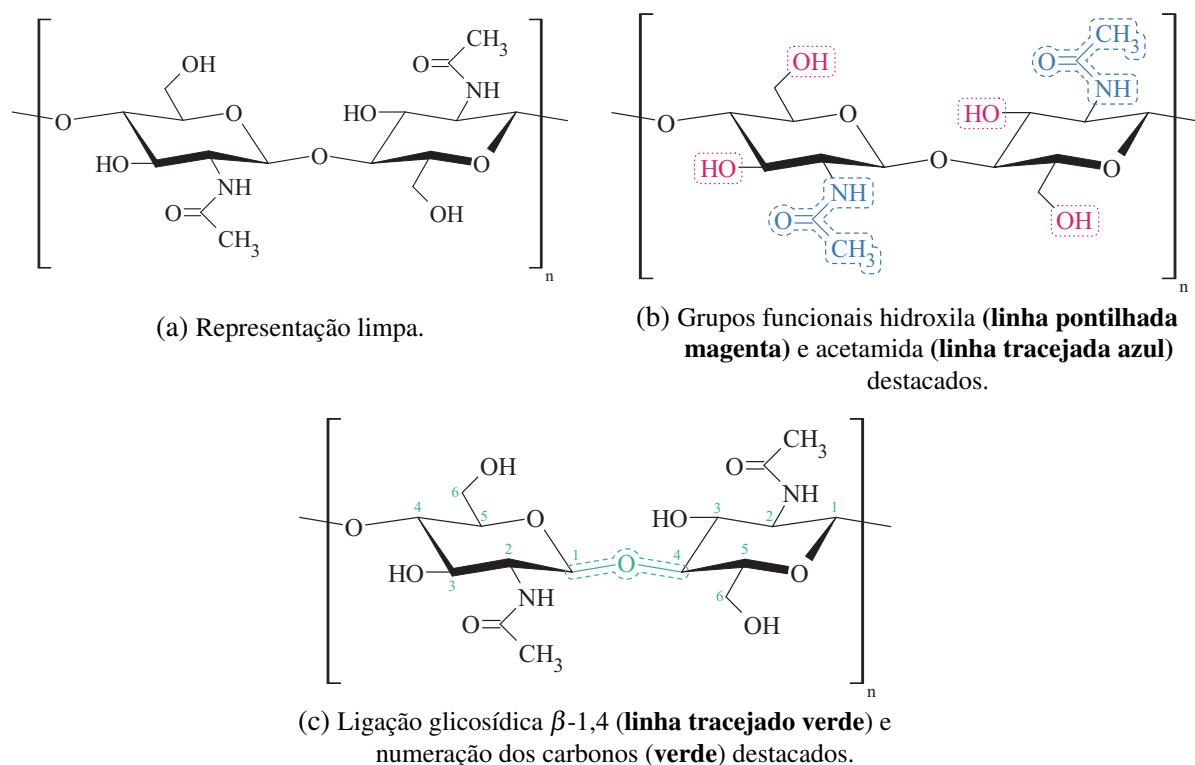
A quitina, definida como poli(β -(1,4)-N-acetil-D-glucosamina) (Rinaudo, 2006), é um polímero linear formado por unidades de N-acetil-D-glucosamina interconectadas por ligações glicosídicas β -(1,4) (El Seoud; Jedvert *et al.*, 2022), conforme ilustrado na Figura 2.1. Os grupos funcionais presentes nas unidades monoméricas da quitina (Figura 2.1b) são determinantes para sua organização estrutural. Cada repetição pode apresentar grupos amida ($-\text{CONH}-$) ou amino ($-\text{NH}_2$) em cadeias parcialmente desacetiladas, além de hidroxila ($-\text{OH}$). Esses grupos estabelecem fortes ligações de hidrogênio (El Seoud; Jedvert *et al.*, 2022), as quais são responsáveis por conectar as cadeias poliméricas entre si e, assim, contribuem para a formação de uma rede cristalina. Tal arranjo resulta do alinhamento paralelo e coplanar das cadeias, o que conduz à formação de estruturas em folha/lamela (Figura 2.2) (Pillai; Paul; Sharma, 2009).

Ademais, as cadeias de quitina possuem orientação definida pelas suas ligações glicosídicas (Figura 2.1c): uma extremidade redutora no carbono 1 do anel e outra não redutora no carbono 4. Essa direcionalidade permite diferentes modos de organização das cadeias dentro de cada folha e elucida as estruturas polimórficas da quitina, que decorrem da variação nos padrões de orientação molecular.

Segundo Rinaudo (2006), a quitina apresenta três principais formas polimórficas, relacionadas às suas funções biológicas. A primeira é a α -quitina, presente em exoesqueletos de crustáceos e insetos, sendo considerada a mais abundante e estável. Sua estrutura caracteriza-se pelo arranjo antiparalelo das cadeias (Figura 2.2a), ou seja, com orientações alternadas. Consequentemente, cada célula unitária da α -quitina contempla duas moléculas antiparalelas. A segunda configuração polimórfica é a β -quitina, encontrada em penas de lulas e nos espinhos da *Sagitta*. Nela, as cadeias poliméricas posicionam-se paralelamente em sentido unidirecional (Figura 2.2b). Por conseguinte, cada célula unitária da β -quitina contém uma única molécula organizada. Embora o autor mencione uma terceira forma (γ -quitina), ele não a considera em sua análise, sugerindo que provavelmente ela constitui uma variação da α -quitina.

O padrão de orientação molecular dos polimorfos influencia diretamente as relações interfolhas. Na α -quitina, a rede cristalina (isto é, a organização entre folhas) é estabilizada por ligações de hidrogênio interfolha do tipo $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ (o grupo carbonila atua comoceptor e o grupo amino como doador de ligações de hidrogênio). Isso resulta em um arranjo compacto,

Figura 2.1 – Estrutura molecular da quitina: (a) representação limpa; (b) grupos funcionais hidroxila e acetamida em destaque; (c) detalhe da ligação glicosídica β -1,4 e numeração dos carbonos.

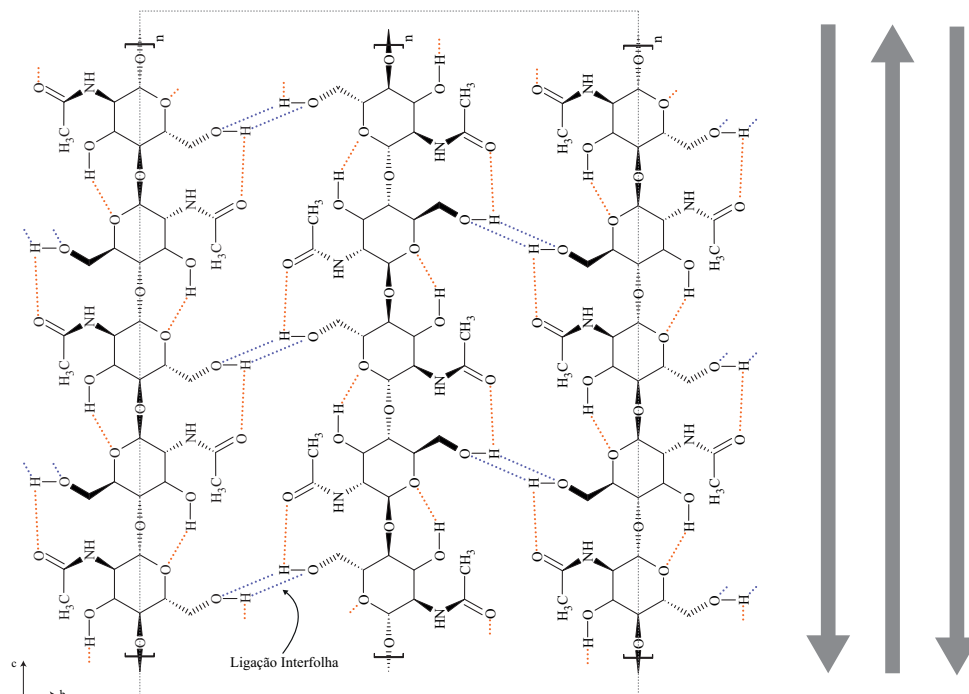


Fonte: Elaboração própria com base em (Akpan *et al.*, 2020) e (Kostag; El Seoud, 2021).

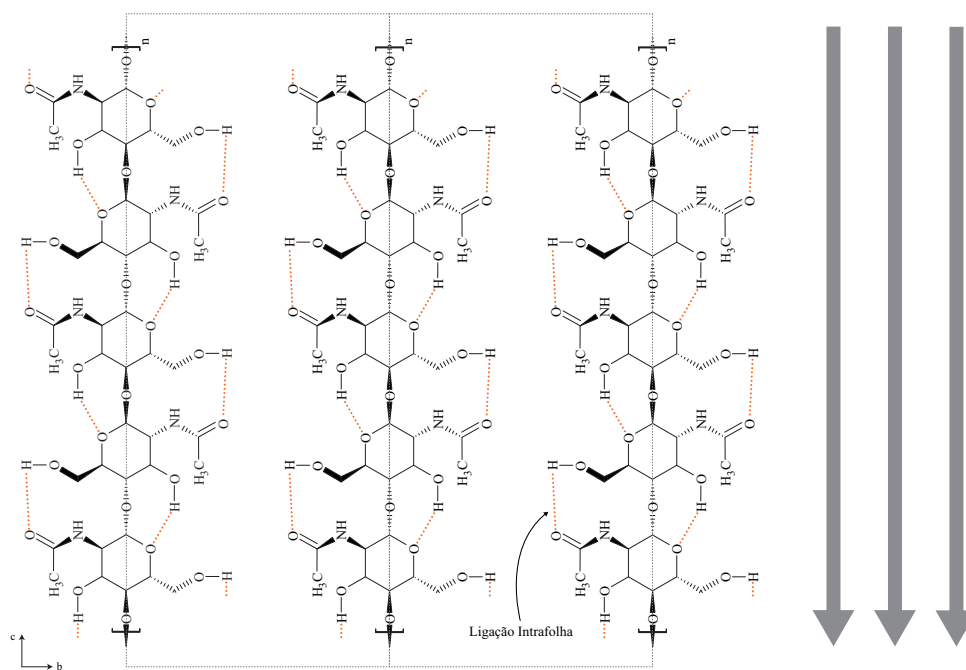
com distância de 0,47 nm entre as camadas. Consequentemente, a α -quitina exibe maior insolubilidade, rigidez e baixa processabilidade. Na β -quitina, contudo, as ligações interfolhas estão ausentes. Essa característica a torna suscetível ao inchamento intracristalino (Pillai; Paul; Sharma, 2009), fenômeno no qual substâncias, geralmente solventes, penetram a rede cristalina, provocando sua expansão volumétrica. Usualmente, o inchaço é causado por moléculas polares, como a água, o álcool e as aminas. Elas penetram sem dificuldades na rede cristalina da β -quitina, sem perturbar a organização das folhas e a cristalinidade da amostra. Ao serem removidas, a β -quitina retorna ao seu estado anidro, o que configura um fenômeno reversível para essas substâncias, apesar de ocorrer uma relativa perda da cristalinidade. Existem situações em que a β -quitina sofre um inchaço intracristalino irreversível, transformando-se em α -quitina. Isso ocorre quando se utilizam ácidos relativamente fortes, como ácido nítrico ou HCl 6-8 M: as ligações intrafolhas são rompidas e a cristalinidade é completamente perdida. No entanto, ao remover o ácido, a quitina se recristaliza na forma de α -quitina. Este fato indica que a α -quitina é mais termodinamicamente estável que a β -quitina, conforme mencionado anteriormente (Rinaudo, 2006). Devido a essa característica e à especificidade biológica, os polimorfos não ocorrem

tipicamente misturados na quitina de uso industrial. A α -quitina consolidou-se como a forma predominante no mercado, tanto pela vasta disponibilidade de sua fonte primária (exoesqueletos de crustáceos) quanto por sua estabilidade superior, uma vez que a conversão das formas β e γ para a estrutura α é um processo irreversível (Rinaudo, 2006; Campana-Filho *et al.*, 2007).

Figura 2.2 – Representação das estruturas em folha (lamela) nas células unitárias da (a) α - e (b) β -quitina, no plano bc .



(a) Visualização do plano bc da célula unitária da α -quitina, evidenciando as ligações de hidrogênio interfolha (**roxo**) e intrafolha (**laranja**). As setas indicam o arranjo antiparalelo das cadeias poliméricas.



(b) Visualização do plano bc da célula unitária da β -quitina, mostrando ligações de hidrogênio intrafolha (**laranja**) e o arranjo paralelo das cadeias poliméricas indicado pelas setas.

2.1.2 Solubilidade da quitina

O empacotamento denso da α -quitina e o fenômeno do inchamento intracristalino da β -quitina evidenciam os desafios inerentes à solubilização desse biopolímero. De fato, sua insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos decorre da neutralidade química, da elevada cristalinidade e das numerosas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre grupos acetamida (Kakoria; Sinha-Ray, 2018). Essa cristalinidade não é apenas uma característica, mas uma manifestação da extensa e forte rede de ligações de hidrogênio que condensa suas cadeias, tornando o arranjo compacto e dificultando a penetração dos solventes (Duan *et al.*, 2018). Consequentemente, a solubilização demanda a ruptura dessas ligações (Duan *et al.*, 2018; Kostag; El Seoud, 2021), que estão associadas diretamente aos grupos acetamida. Qin *et al.* (2010) comparam a quitina a uma "celulose modificada", onde a substituição da hidroxila pela acetamida intensifica as ligações de hidrogênio, tornando a dissolução ainda mais complexa.

Contudo, nem todo monômero retém o grupo acetamido devido à desacetilação parcial, que origina grupos amino. Nesse contexto, o Grau de N-Acetilação (DA) quantifica a proporção de acetamidas na cadeia, configurando-se como o principal indicador da solubilidade da quitina. O DA corresponde à razão entre as unidades estruturais 2-acetamido-2-desoxi-d-glicopiranosose e 2-amino-2-desoxi-d-glicopiranosose. Tipicamente, esse grau é aproximadamente 0,90 nas quitinas, pois cerca de 5 a 15% dos grupos acetamidas são convertidos em aminos durante a extração (Pillai; Paul; Sharma, 2009).

Além disso, conforme Rinaudo (2006, p. 614, tradução nossa)¹, “a distribuição dos grupos acetila ao longo da cadeia (aleatória ou em blocos) pode influenciar a solubilidade do polímero e também as interações entre cadeias devido às ligações de hidrogênio e ao caráter hidrofóbico do grupo acetila”. Assim, tanto o DA quanto o padrão de distribuição dos grupos N-acetamida atuam sinergicamente na regulação da solubilidade da quitina.

2.2 Quitosana

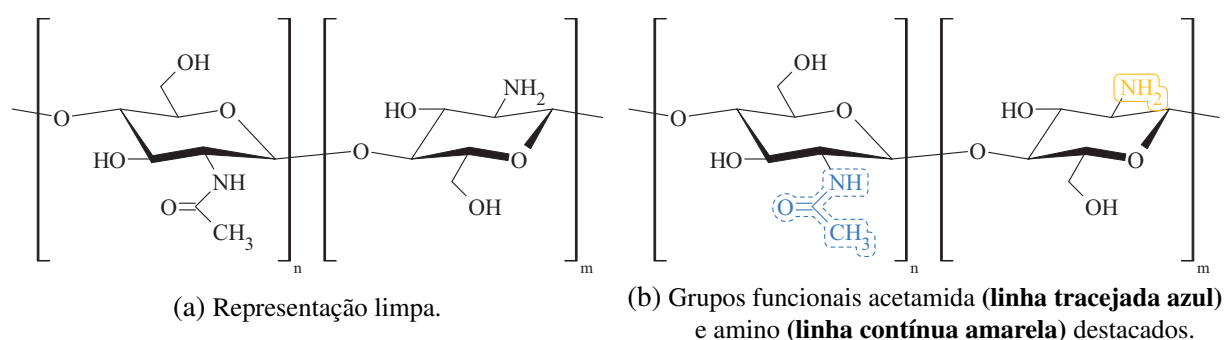
A remoção dos grupos N-acetila do polímero, como se compreende, impulsiona sua solubilidade. Nesse contexto, a quitina pode sofrer desacetilação parcial, convertendo-se na substância denominada quitosana (Ravi Kumar, 2000; Kostag; El Seoud, 2021). Essa transformação conduz à redução de sua massa molar, altera seu grau de desacetilação (DD) — sendo este um valor complementar do grau de N-acetilação (DA) — e modifica a distribuição de carga (Ravi Kumar, 2000). A diminuição da massa advém da despolimerização do biopolímero durante a desacetilação (Kostag; El Seoud, 2021). Para ilustrar, a massa molar média da quitina

¹No original: “The distribution of acetyl groups along the chain (random or blockwise) may influence the solubility of the polymer and also the inter-chain interactions due to H-bonds and the hydrophobic character of the acetyl group.”

situa-se na faixa de $1,03 \times 10^5$ g/mol a $2,5 \times 10^5$ g/mol, e, após a conversão em quitosana, o referido valor decresce para 1×10^3 g/mol a 5×10^3 g/mol (Ravi Kumar, 2000).

O grau de desacetilação (DD) é o parâmetro que distingue a quitina da quitosana. O biopolímero precursor é considerado quitosana quando seu DD excede 50% em mol (Kostag; El Seoud, 2021; Rinaudo, 2006; Kartik *et al.*, 2025). Essa distinção é facilitada pela análise da estrutura química, que revela a remoção dos grupos acetila ($-\text{COCH}_3$) da acetamida e a formação de grupos amino ao longo da cadeia polimérica (Figura 2.3). Contudo, a quitosana comercial apresenta, comumente, um DD próximo a 85% (Kakoria; Sinha-Ray, 2018). Tal perspectiva é reforçada por Rinaudo (2006), o qual salienta que os estudos sobre quitosana estão fundamentalmente vinculados à sua preparação a partir da quitina, considerando massas molares e graus de desacetilação (DD), bem como a sua solubilidade intrínseca. Essa dependência é crucial para aplicação em processos que visam à obtenção de produtos com aspectos físicos específicos, tais como esponjas, pós e fibras, via regeneração.

Figura 2.3 – Estrutura molecular da quitosana (com $m \geq n$): (a) representação limpa; (b) grupos funcionais acetamida e amino em destaque.



Fonte: Adaptado de (Rinaudo, 2006).

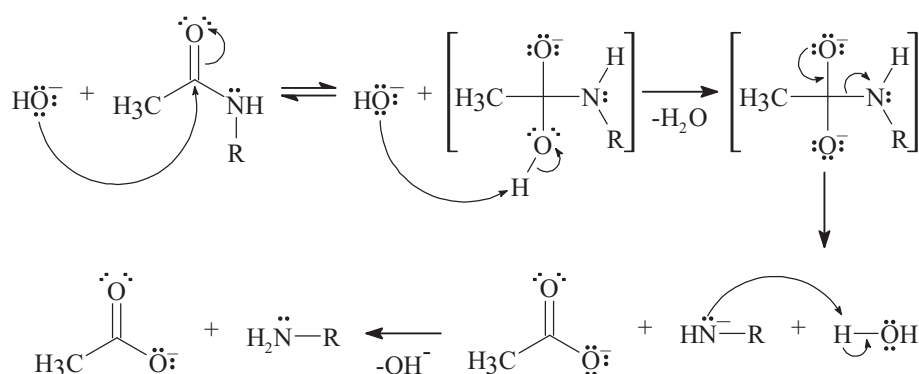
2.2.1 Processo de desacetilação da quitina

Como sugere o nome, a desacetilação da quitina envolve a transformação de grupos acetamida mediante a remoção de grupos N-acetila, resultando em grupos amino. Métodos mais comuns empregam álcali devido à sensibilidade das ligações glicosídicas a ácidos, que podem rompê-las. Existem duas formas de realização: heterogênea e homogênea (Akpan *et al.*, 2020).

A desacetilação heterogênea ocorre pela suspensão da quitina em solução cáustica quente e concentrada por várias horas (Kostag; El Seoud, 2021). Nesse processo, a quitina é utilizada em seu estado sólido, produzindo quitosana com distribuição heterogênea de grupos

N-acetila devido à estrutura semicristalina da amostra (Rinaudo, 2006) — as regiões cristalinas e amorfas sofrem desacetilação desigual, gerando heterogeneidade na distribuição de grupos N-acetila. Quimicamente, essa reação é uma hidrólise alcalina de ligações acetamida, ou seja, uma substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), na qual o forte nucleófilo hidroxila ataca tais ligações (Figura 2.4) (Novikov *et al.*, 2023).

Figura 2.4 – Reação de desacetilação: mecanismo de clivagem da ligação acetamida em solução alcalina concentrada.



Fonte: Adaptado de (Novikov *et al.*, 2023).

Em contraste, a desacetilação homogênea utiliza quitina dissolvida (Rinaudo, 2006), realizada em baixa temperatura com suspensão em NaOH/ureia concentrada sobre gelo triturado (Kostag; El Seoud, 2021). O mecanismo de dissolução reside no congelamento, que expande a rede cristalina da quitina e concentra solutos; e na fase líquida, íons OH^- do NaOH ligam-se à quitina via ligações de hidrogênio, favorecidas termodinamicamente pela baixa temperatura. Ciclos repetidos de congelamento e descongelamento forçam a quebra da rede cristalina. Simultaneamente, o grupo amino da ureia liga-se ao OH^- do NaOH, também por ligação de hidrogênio, formando um complexo de inclusão solúvel (IC), cujos hidratos envolvem o complexo quitina-NaOH como uma cápsula, o que impede a reorganização das cadeias e mantém a quitina dissolvida (Duan *et al.*, 2018).

Comparado ao método heterogêneo, a desacetilação homogênea gera produto com grau de desacetilação superior, pois a reação em meio solúvel permite distribuição uniforme de grupos acetila ao longo da cadeia. Contudo, o método homogêneo não se limita a álcali, Kostag e El Seoud (2021) demonstraram rotas alternativas com líquidos iônicos (tetraalquilamônio) e enzimática — um processo controlado que catalisa a hidrólise de ligações N-acetila sem degradar a quitina.

2.2.2 Solubilidade da quitosana

Discussões anteriores sugerem que a desacetilação aumenta a solubilidade da quitosana. Entretanto, mesmo após o processo, esta mantém uma densa rede de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares em sua rede cristalina, o que dificulta sua dissolução, principalmente em pH neutro e alcalino, e não apresenta um ponto de fusão. Uma mudança notória, contudo, é que altos graus de desacetilação tornam a quitosana uma base forte devido ao aumento do número de grupos amino primários em sua estrutura. Isso faz com que a quitosana, em baixo pH, tenha seus grupos amino protonados, alterando positivamente sua carga e, assim, tornando-a um polieletrólito catiônico solúvel em ácidos diluídos (Akpan *et al.*, 2020).

A desacetilação não é o único fator importante para a solubilidade da quitosana, como destaca Rinaudo (2006, p. 612, tradução nossa)²: “as propriedades de solução da quitosana dependem não apenas do seu DD médio, mas também da distribuição dos grupos acetila ao longo da cadeia principal, além do peso molecular”. Nesse sentido, a distribuição de grupos acetila já foi evidenciada nas discussões da solubilidade da quitina e da desacetilação homogênea. A massa molar, entretanto, constitui um fator novo, pois, diferentemente da quitina, a solubilidade da quitosana depende diretamente da sua massa molar (El Knidri; Laajeb; Lahsini, 2020).

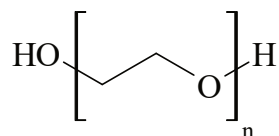
2.3 Poli(óxido de etileno) (PEO)

Para viabilizar o processamento de biopolímeros complexos, recorre-se frequentemente ao uso de polímeros sintéticos versáteis como coadjuvantes. O poli(óxido de etileno) (PEO) destaca-se neste cenário como um polímero termoplástico, cristalino e solúvel em água (Bailey; Koleske, 1976a). Sua síntese ocorre predominantemente através da polimerização por abertura de anel do monômero óxido de etileno — um anel de três membros contendo oxigênio —, catalisada por agentes ácidos, básicos ou aniônicos coordenados que promovem a ruptura da ligação carbono-oxigênio e o consequente crescimento da cadeia polimérica (Bailey; Koleske, 1976b,c). É justamente a versatilidade e o controle proporcionados por esse mecanismo de síntese que permitem a formação desde oligômeros curtos até cadeias moleculares extremamente longas.

Essa característica resulta na disponibilidade comercial do material em uma gama ampla de pesos moleculares, o que fundamenta uma distinção de nomenclatura: o termo polietilenoglicol (PEG) é aplicado a polímeros de menor massa molar (<100.000 g/mol), que se apresentam tipicamente como fluidos viscosos ou sólidos cerosos (Bailey; Koleske, 1976a). Em contrapartida, polímeros com massa molar superior (entre 100.000 e 7.000.000 g/mol) são classificados como poli(óxido de etileno) (PEO) (Al-moalemi; Razak; Mohd Bohari, 2022). Estes últimos comportam-se como termoplásticos, capazes de serem moldados em estruturas resistentes e

²No original: “The solution properties of a chitosan depend not only on its average DA but also on the distribution of the acetyl groups along the main chain in addition of the molecular weight.”

Figura 2.5 – Estrutura molecular do poli(óxido de etileno).



Fonte: Adaptado de (Al-moalemi; Razak; Mohd Bohari, 2022).

compactas, uma diferença de propriedades ditada fundamentalmente pelo comprimento da cadeia e pela influência relativa dos grupos terminais (Bailey; Koleske, 1976a).

A aplicabilidade do PEO de alta massa molar em processos de fiação reside em seu comportamento reológico. Em solução aquosa, especialmente quando a massa molar excede um milhão, o polímero exibe comportamento pseudoplástico e alta viscosidade intrínseca, características necessárias para o controle hidrodinâmico (Bailey; Koleske, 1976d). Observa-se que a viscosidade dessas soluções diminui com o aumento da tensão de cisalhamento e, em concentrações elevadas (cerca de 20%), o sistema pode evoluir para géis elásticos e reversíveis, onde a água atua como plastificante (Bailey; Koleske, 1976d). Essas propriedades reológicas estabelecem o uso do PEO como um "polímero carreador". Ele é essencial para facilitar o processamento de materiais naturais que, isoladamente, apresentam baixa fiabilidade, como a quitosana, o alginato e a fibroína da seda (Al-moalemi; Razak; Mohd Bohari, 2022). A capacidade de formar fibras contínuas depende da densidade de emaranhamentos físicos entre as cadeias. Na ausência destes, a solução polimérica tende a sofrer instabilidades, resultando na formação de gotas ou contas em vez de filamentos uniformes (Al-moalemi; Razak; Mohd Bohari, 2022).

O mecanismo de estabilização da blenda ocorre via interações moleculares específicas. A estrutura química do PEO possui um átomo de oxigênio na unidade repetitiva éter com pares de elétrons livres, atuando como um forte acceptor de prótons. Isso permite a formação de complexos de associação através de ligações de hidrogênio com os grupos doadores (como hidroxilas) presentes na estrutura dos polissacarídeos (Bailey; Koleske, 1976e). Dessa forma, o PEO atua modulando as forças de repulsão eletrostática e a rigidez de polieletrólitos como o alginato e a quitina, aumentando a flexibilidade do sistema e melhorando a integridade do jato durante a fiação (Al-moalemi; Razak; Mohd Bohari, 2022). Além das vantagens técnicas de processamento, o PEO é amplamente empregado devido à sua solubilidade em solventes verdes, baixo custo e perfil de segurança biológica, sendo biocompatível, não tóxico e biodegradável, o que o torna ideal para aplicações nas áreas biomédica e farmacêutica (Al-moalemi; Razak; Mohd Bohari, 2022).

2.4 Processamento de Biopolímeros

2.4.1 Princípios gerais da regeneração de biopolímeros por separação de fase

A natureza química intrínseca de biopolímeros como a celulose, a quitina e a quitosana impõe desafios significativos à sua processabilidade, fato amplamente corroborado por diferentes autores. Ravi Kumar (2000) os descreve como materiais altamente cristalinos e intratáveis, que se degradam antes da fusão em virtude de suas extensas redes de ligação de hidrogênio — uma característica intrínseca de polissacarídeos. Diante desse obstáculo, o autor enfatiza a necessidade de dissolver esses materiais em solventes específicos, a fim de viabilizar sua aplicabilidade.

Kakoria e Sinha-Ray (2018) complementam essa discussão, expandindo-a para a esfera produtiva. Os autores ressaltam que a fabricação de fibras de biopolímeros não atinge a escalabilidade direta observada em polímeros sintéticos. Enquanto termoplásticos podem ser extrudados e submetidos a técnicas como *melt blowing* ou deposição úmida, os biopolímeros, por sua natureza, sofrem desnaturação térmica, o que restringe as rotas viáveis a processos não térmicos baseados em soluções poliméricas.

Adicionalmente, El Seoud, Jedvert *et al.* (2022) reforçam a origem molecular dessas limitações. A coexistência de domínios hidrofílicos e hidrofóbicos nesses biopolímeros gera interações de Van der Waals que, igualmente, impedem o processamento por extrusão no estado fundido (em razão da decomposição térmica). Essa coexistência molecular também elucida suas morfologias semicristalinas e, em última instância, restringe a eficácia de solventes dipolares convencionais, que apenas incham a rede cristalina sem conseguir a dissolução efetiva.

A intersecção dessas três perspectivas conduz à conclusão de que o processo de regeneração por meio da dissolução em solventes específicos emerge como uma estratégia primordial, seja para funcionalização (Ravi Kumar, 2000), produção de fibras (Kakoria; Sinha-Ray, 2018), ou fabricação de nanocompósitos (El Seoud; Jedvert *et al.*, 2022). Superar as barreiras do processamento de biopolímeros exige o domínio de sistemas de solventes capazes de modular as complexas interações intermoleculares características desses polímeros.

De modo geral, a regeneração de biopolímeros consiste em dissolvê-los em um solvente apropriado e, a partir dessa solução, conformar o material de acordo com a morfologia desejada. Desse modo, o processo compreende pelo menos duas etapas: a dissolução do biopolímero — um ponto reafirmado pelas três perspectivas — e a subsequente separação de fases. A separação de fases constitui um método físico que isola o biopolímero de seu solvente. Esse processo é realizado mediante a alteração das condições físicas do solvente, como a temperatura ou a composição, utilizando não-solventes que induzem a precipitação do biopolímero. Assim, a separação de fases se concretiza à medida que o biopolímero é conformado em produtos com

diversos formatos.

A partir da ideia de regeneração via separação de fases, surgem outros métodos. A liofilização, por exemplo, permite a produção de microcápsulas ocas de quitosana; a fiação úmida, a de fibras; e a fundição em solução, a de filmes de biopolímeros. Todos esses são exemplos de métodos derivados da ideia geral de separação de fases (Ahmad; Kim, B.; Velez, 2025).

2.4.2 Sistemas de solventes mais comuns dos biopolímeros

Diversos sistemas de solventes foram explorados para a dissolução e regeneração da quitina e outros biopolímeros. Sistemas halogenados e ácidos fortes, como ácido tricloroacético (TCA) e ácido dicloroacético (DCA), demonstraram capacidade de dissolução da quitina, conforme relatado em estudos. Entretanto, esses solventes apresentam natureza corrosiva que reduz o peso molecular do biopolímero, comprometendo propriedades mecânicas como a resistência e tenacidade no estado úmido. Adicionalmente, sua remoção completa é dificultada por altos pontos de ebulição, exigindo etapas de pós-tratamento complexas, como observado no caso do TCA (Pillai; Paul; Sharma, 2009). Dentre outros solventes contemplados por esse sistema, o hexafluoroisopropanol (HFIP) e a hexafluoroacetona sesqui-hidrato (HFAS) foram empregados na fabricação de filmes e nanofibras de quitina via eletrofiação (Duan *et al.*, 2018). Contudo, esses compostos são altamente corrosivos, tóxicos e prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, limitando severamente sua aplicabilidade (Pillai; Paul; Sharma, 2009; Duan *et al.*, 2018; Ceylan *et al.*, 2020).

Sistemas binários são amplamente reconhecidos, com destaque para o sistema N,N-Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio (DMAc/LiCl), considerado um dos solventes mais utilizados para dissolução de quitina, especialmente em processos de fiação de fibras (Campana-Filho *et al.*, 2007; Pillai; Paul; Sharma, 2009). Este solvente dissolve quitina preservando sua estrutura química e permitindo soluções concentradas (Campana-Filho *et al.*, 2007). O mecanismo envolve a coordenação do cátion lítio com grupos carbonila da acetamida, formando complexos solúveis no DMAc (Pillai; Paul; Sharma, 2009). Paralelamente, soluções aquosas de álcali/ureia (NaOH/ureia, KOH/ureia e LiOH/ureia) destacam-se como solventes universais, dissolvendo quitina e quitosana em graus de desacetilação de 5–94% mediante mecanismos distintos: íons potássio, presentes no KOH, rompem ligações de hidrogênio via interação com carbonilas, dissolvendo, assim, a quitina; enquanto íons lítio do LiOH coordenam-se com grupos amino para a dissolução da quitosana (Duan *et al.*, 2018).

Quanto às limitações críticas, os sistemas binários apresentam desafios substanciais que comprometem sua eficácia. Embora alguns autores classifiquem sistemas como NaOH/ureia como ambientalmente amigáveis e de baixo custo (Duan *et al.*, 2018), estudos recentes

evidenciam problemas graves. Azimi *et al.* (2022) apontam limitações como baixa solubilidade, alto consumo energético, toxicidade, emissões gasosas, degradação polimérica e dificuldade de recuperação de solventes — críticas extensivas também ao DMAc/LiCl. Complementando essa perspectiva, fibras produzidas com DMAc/LiCl podem apresentar contaminação residual por LiCl (Pillai; Paul; Sharma, 2009), fator que inviabiliza aplicações que exigem alta pureza do biopolímero regenerado.

Diante dos problemas de toxicidade e recuperação energética dos sistemas convencionais, solventes eutéticos profundos (DESs) emergem como plataforma sustentável. Eles são estáveis, biodegradáveis e possuem baixa toxicidade. Quanto à estrutura química, os DESs são formados pela mistura de dois componentes com funções distintas: o primeiro atua como um aceitador de ligações de hidrogênio (HBA) — exemplos conhecidos: cloreto de colina, betaína e prolina — e o segundo atua como um doador de ligações de hidrogênio (HBD) — exemplos utilizados com frequência: ureia, etilenoglicol, ácido oxálico, ácido láctico e ácido fórmico. A interação mútua de ambos leva à redistribuição das cargas eletrônicas, tornando as ligações de hidrogênio entre os pares mais fortes e eficazes. Essas ligações impedem a organização dos componentes em uma estrutura cristalina sólida, permitindo que a mistura permaneça no estado líquido de forma estável e em temperaturas mais baixas do que seus pontos de fusão individuais. Na prática, isso torna o sistema de fácil preparo, pois se limita apenas a misturar e aquecer tais componentes, e, como consequência, torna-o economicamente vantajoso devido à ausência de necessidade de uma etapa de purificação que poderia aumentar o seu custo (Frąckowiak *et al.*, 2024).

Essa mesma capacidade de formar redes complexas de ligações de hidrogênio é o que viabiliza a dissolução de biopolímeros insolúveis, como a quitina. Nesse processo, a ação conjunta de cada componente da mistura auxilia na interrupção das ligações de hidrogênio dentro da estrutura da quitina: o HBA puxa as ligações de hidrogênio dos grupos laterais da quitina, enquanto o HBD forma ligações com esses mesmos grupos para estabilizar a solução (Frąckowiak *et al.*, 2024).

O quarto e último sistema de solventes discutido são os líquidos iônicos (LIs), os quais, embora compartilhem protagonismo com os DESs em pesquisas recentes, constituem o foco principal deste estudo. Por definição, os líquidos iônicos são sais orgânicos que permanecem no estado líquido em temperaturas inferiores a 100 °C (El Seoud; Koschella *et al.*, 2007; Frąckowiak *et al.*, 2024; Welton, 2018). Como reforçado por Welton (2018), esses compostos são formados exclusivamente por íons, sem a presença de espécies moleculares neutras. A natureza líquida desses sais em baixas temperaturas deve-se principalmente à assimetria estrutural dos seus cátions, a qual dificulta o empacotamento eficiente no retículo cristalino (Azimi *et al.*, 2022).

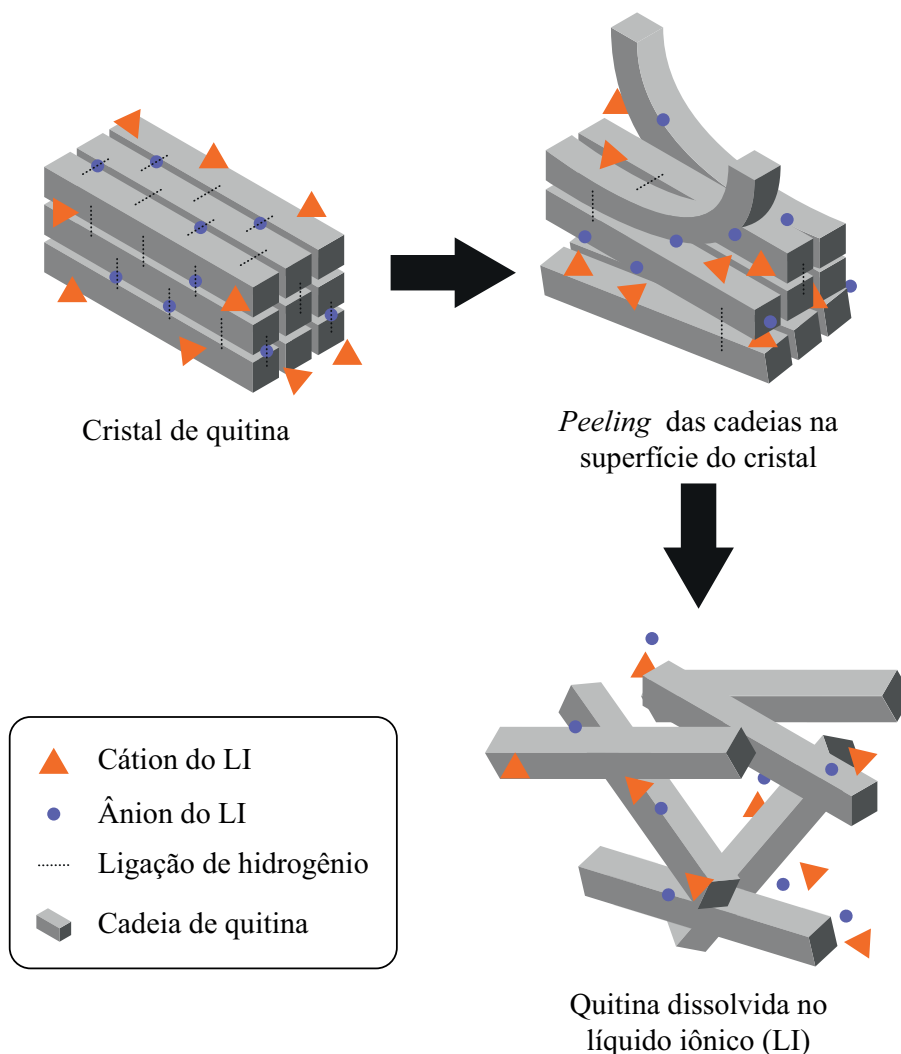
Há várias razões para o crescente interesse no estudo desses compostos, que vão além da sua capacidade de dissolver biopolímeros quase insolúveis (Azimi *et al.*, 2022). Uma

delas são as propriedades "verdes" que os líquidos iônicos possuem, como pressão de vapor extremamente baixa, incombustibilidade e alta estabilidade térmica e química. A principal vantagem dessas propriedades é a possibilidade de reciclar esses líquidos indefinidamente no processo (El Seoud; Koschella *et al.*, 2007). Outro motivo de grande interesse é sua versatilidade estrutural molecular, a qual pode ser alcançada combinando diferentes ânions (como haleto, carboxilato, dialquilfosfato, entre outros) com cátions (geralmente heterocíclicos), o que permite a formação de uma vasta gama de líquidos iônicos (El Seoud; Jedvert *et al.*, 2022). A escolha de cátions e ânions influencia diretamente as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos, como viscosidade, condutividade, hidrofobicidade, polaridade e a capacidade de formar ligações de hidrogênio (Azimi *et al.*, 2022). Por fim, há um interesse significativo na aplicação dos líquidos iônicos em processos como a fiação de biopolímeros, extrusão em lâminas e bastões, e a formação de matrizes e nanocompósitos (El Seoud; Koschella *et al.*, 2007).

Cada íon presente no sal desempenha uma função específica no mecanismo de dissolução dos biopolímeros, de forma análoga ao que ocorre com os solventes eutéticos profundos (DESSs) e frequentemente observado em líquidos iônicos (LIs) à base de imidazólio. De modo simplificado, os ânions atuam na quebra das ligações de hidrogênio e na separação das cadeias poliméricas. Inicialmente, eles estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos funcionais hidroxila e acetamida dos biopolímeros, resultando na formação de complexos ânion-biopolímero com carga negativa. Essa eletronegatividade induz à repulsão eletrostática entre as cadeias complexadas que promove um efeito de *peeling* (destacamento), onde cadeias individuais se desprendem progressivamente da superfície cristalina e se dispersam no meio, caracterizando a dissolução (Figura 2.6).

Em seguida, os cátions garantem a solubilidade do polímero. Conforme os complexos ânion-biopolímero se formam, os cátions se agregam em torno desses complexos, neutralizando a carga elétrica. Devido à sua natureza volumosa e assimétrica, os cátions intensificam a separação das cadeias por meio de repulsão estérica, desfazendo as interações inespecíficas. Consequentemente, impede-se o reempacotamento das cadeias em uma estrutura cristalina, mantendo-as efetivamente dissolvidas no meio (Arshad; Zubair; Ullah, 2020; Kostag; El Seoud, 2021).

Figura 2.6 – Representação esquemática do mecanismo de dissolução da quitina em líquidos iônicos à base de imidazólio.



Fonte: Adaptado de (Arshad; Zubair; Ullah, 2020) e (Feng *et al.*, 2020).

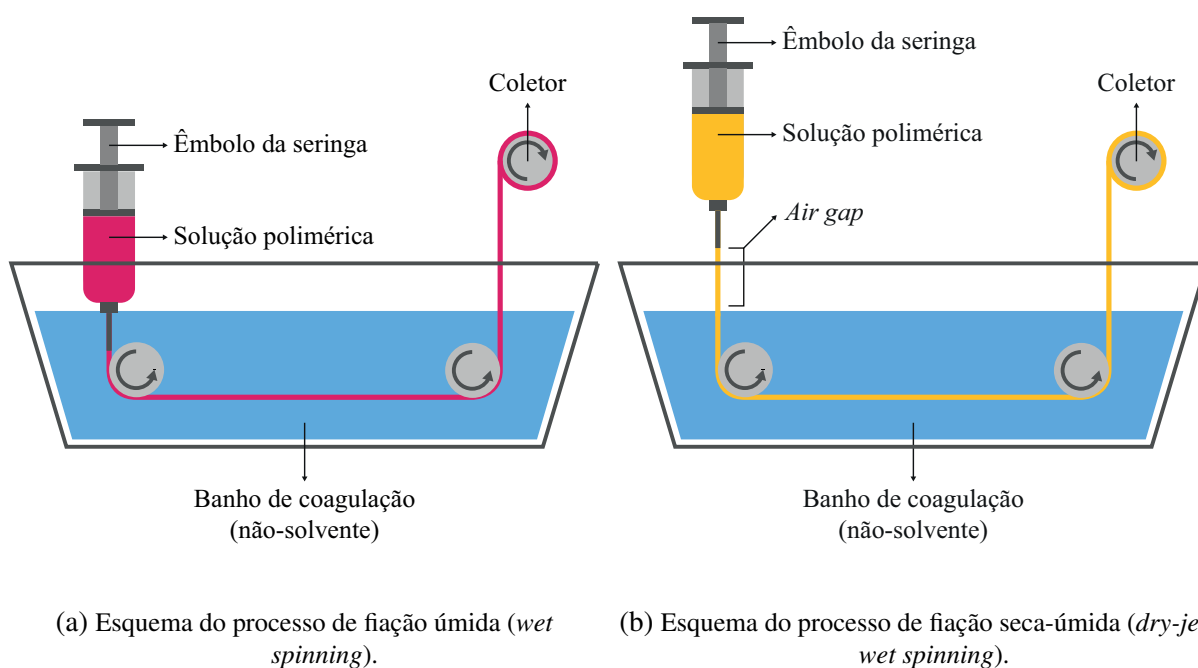
2.4.3 Métodos de fiação de biopolímeros

Dentre os diversos métodos de fiação por solução empregados para moldar biopolímeros não termoplásticos em fibras contínuas (El Seoud; Jedvert *et al.*, 2022), o mais tradicional é a fiação úmida/*wet spinning* (Figura 2.7a). Este processo compreende pelo menos cinco etapas. Inicialmente, o biopolímero é dissolvido em solução apropriada. Em seguida, essa solução é introduzida em uma bomba de seringa (fieira) e extrudada em filamentos contínuos diretamente em um banho de coagulação. O banho de coagulação (não-solvente) remove o solvente por meio de reações químicas ou difusão, promovendo a solidificação da fibra. Uma vez solidificada, a fibra é estirada para fora do banho para aumentar o alinhamento molecular das fibras, resultando

em maior rigidez e resistência mecânica. Por fim, a fibra é lavada para a remoção de impurezas residuais (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022). Devido à sua consolidação técnica para biopolímeros e à adequação experimental, este foi o método de conformação selecionado para o desenvolvimento das fibras deste trabalho.

Uma variante conhecida do método tradicional é a fiação seca-úmida/*dry-jet wet spinning* (Figura 2.7b). A principal diferença reside na presença de um espaço de ar (*air gap*) entre a fieira e o banho de coagulação. Assim, o filamento polimérico é extrudado no ar antes de atingir o banho, permitindo uma pré-orientação molecular sob tensão controlada. Consequentemente, o produto resultante apresenta ligeira superioridade nas propriedades mecânicas em comparação com o método anterior (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022).

Figura 2.7 – Sistemas usuais de fiação biopolimérica: (a) fiação úmida; (b) fiação seca-úmida.



Fonte: Adaptado de (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022).

A capacidade de modificar as características de fibras está intrinsecamente ligada a fatores como a concentração da solução polimérica, o diâmetro da fieira e a taxa de fluxo da solução durante o processo de fiação (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022). No entanto, a produção de nanofibras impõe desafios específicos, pois os métodos tradicionais, como a fiação úmida e a fiação seca-úmida, são limitados pelos dois últimos parâmetros. Para superar essas limitações e fabricar nanofibras de forma eficiente, destacam-se dois processos: a eletrofiação (*electrospinning*) e a fiação por sopro de solução (*solution blow spinning - SBS*).

Na eletrofiação, um campo elétrico potente é empregado para estirar nanofibras a partir de uma gota de solução polimérica eletricamente carregada, suspensa na extremidade de uma fieira (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022; Kartik *et al.*, 2025). Já na fiação por sopro de solução, a solução polimérica é introduzida em um fluxo de gás em alta velocidade. Esse processo resulta na formação de mantas de nanofibras não tecidas no coletor (Kakoria; Sinha-Ray, 2018; Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022). Ao comparar os dois métodos, a fiação por sopro de solução se sobressai por sua maior taxa de produção e por não requerer equipamentos de alta voltagem. Tais vantagens conferem ao SBS um grande potencial para a fabricação em larga escala de nanofibras (Kim, T.; Kim, D.; Park, 2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram empregados conforme recebidos, sem etapas adicionais de purificação química, exceto onde mencionado no procedimento experimental.

A quitina comercial foi adquirida da empresa Biotech4life (Brasil), apresentando-se sob a forma de flocos grosseiros, com pureza mínima especificada de 97%.

O polímero carreador poli(óxido de etileno) (PEO) foi fornecido pela Scientific Polymer Products, Inc., com massa molar média viscosimétrica (M_w) nominal de 4.000.000 g/mol. O material encontra-se no formato de pó e foi mantido vedado com Parafilm[®] até o momento do uso para evitar a absorção de umidade.

O líquido iônico empregado neste trabalho foi sintetizado por Bianca Fang (bolsista PIBIC) no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP), em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Shirley Possidônio da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). Os reagentes precursores utilizados em sua síntese (1-metilimidazol e 1-bromobutano) foram de grau analítico e empregados sem purificação prévia.

Os solventes utilizados no processamento das fibras foram de grau analítico (P.A.): etanol absoluto (99,5%) da marca CAAL; isopropanol (99,8%) da marca TOGMAX; e água deionizada obtida no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT/USP).

3.2 Procedimento Experimental

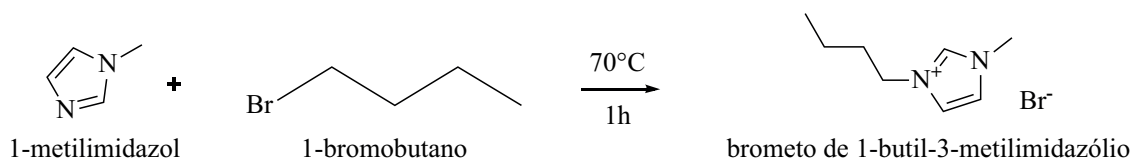
3.2.1 Síntese do líquido iônico

A preparação do líquido iônico acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMelmAc) esteve a cargo da aluna Bianca Fang (bolsista PIBIC), no Instituto de Química da USP (IQ-USP), sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Shirley Possidônio, que o cedeu para este estudo. O procedimento experimental desdobrou-se em duas etapas sequenciais: primeiramente, a síntese do intermediário brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMelmBr), da qual se partiu para a troca iônica visando à obtenção do produto final, o BuMelmAc.

3.2.1.1 Síntese do brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBr)

O cálculo dos volumes dos reagentes visou à produção de 30 g (0,14 mol) do produto intermediário. Em um recipiente apropriado para aquecimento por micro-ondas (30 W), combinaram-se 12 mL (0,147 mol) de 1-metilimidazol e 15 mL (0,14 mol) de 1-bromobutano. A mistura reacional foi mantida sob aquecimento (70 °C) e agitação por 1 hora, com interrupções periódicas de 15 minutos para o monitoramento do progresso da reação (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Representação esquemática da reação de síntese do brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.



Fonte: Adaptado de (Fang, 2025).

Finalizada a reação, o líquido iônico BuMeImBr foi submetido a um processo de lavagem. Em um béquer de 250 mL, adicionaram-se 20 mL de acetato de etila ao produto, que foi mantido sob agitação magnética por 5 minutos. Essa etapa resultou na formação de um sobrenadante, composto pelas impurezas dissolvidas na camada sobrenadante de acetato de etila.

A eficácia de cada ciclo era verificada pela retirada de uma alíquota de 2 mL do sobrenadante com uma pipeta de Pasteur. A essa alíquota, adicionavam-se 10 mL de água destilada, e procedia-se à medição do pH. Considerava-se o produto intermediário limpo quando o pH desta solução se encontrava na faixa de 7 a 8. Caso contrário, o sobrenadante remanescente (18 mL) era descartado e um novo ciclo de lavagem era iniciado.

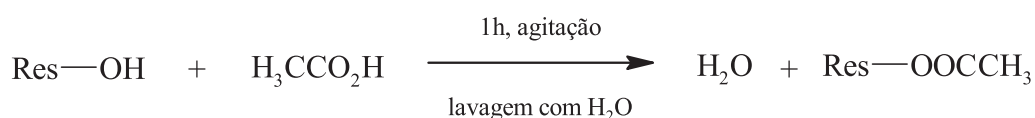
Concluído o ciclo de lavagens – ou seja, atingida a faixa de pH entre 7 e 8 –, removeu-se o sobrenadante remanescente (18 mL). O líquido iônico (BuMeImBr) foi então transferido para um frasco e submetido à secagem em estufa a vácuo (aproximadamente 55 °C). Esse procedimento visou à remoção de resíduos de acetato de etila e de traços de umidade, eventualmente incorporados ao processo. Ao final, a pesagem do produto revelou um rendimento de 92,37% (Fang, 2025).

3.2.1.2 Obtenção do acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImAc) por troca iônica

O cálculo volumétrico da Resina Amberlite IRN 78 e do ácido acético teve como base a massa de líquido iônico intermediário (BuMeImBr) previamente obtida.

Para dar prosseguimento à troca iônica, tornou-se necessária a modificação química prévia da Resina Amberlite IRN 78. Essa etapa consistiu na substituição dos seus grupos hidroxila ($-\text{OH}$) originais pelos íons acetato ($-\text{AcO}$) de interesse para a reação. Para esse procedimento, preparou-se uma suspensão com 200 mL da resina e 500 mL de água destilada gelada, ambos medidos em proveta. A mistura foi então transferida para um Erlenmeyer, ao qual se adicionaram 15 mL de ácido acético. O sistema foi mantido sob agitação por 1 hora (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Representação esquemática da modificação química da Resina Amberlite IRN 78.



Fonte: Adaptado de (Fang, 2025).

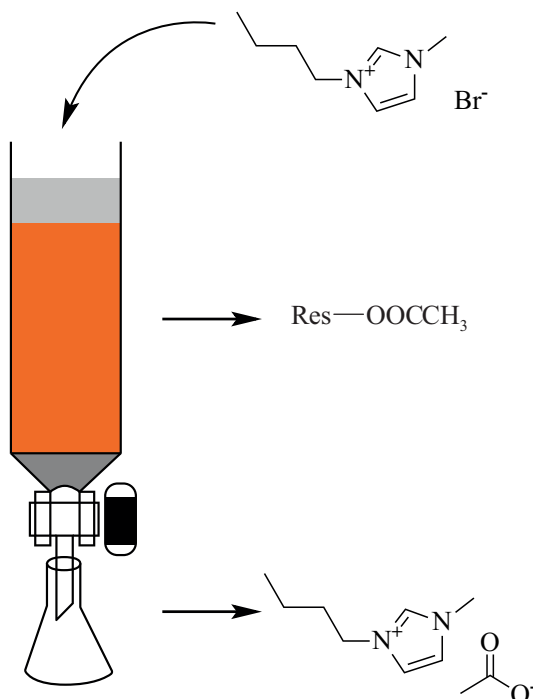
Encerrada a etapa de agitação, a resina foi filtrada e submetida a uma sequência de lavagens: primeiramente, com água destilada, para a remoção do excesso de ácido acético, e, posteriormente, com metanol, para a remoção da umidade residual. O material foi então transferido para uma coluna, onde se deu início à troca iônica.

O procedimento visou à substituição dos ânions brometo (Br^-) do líquido iônico intermediário (BuMeImBr) pelos ânions acetato (AcO^-) da resina. Para tanto, eluiu-se o BuMeImBr, previamente dissolvido em metanol, através da coluna. Concluída a passagem do produto, o sistema foi lavado com um volume adicional de metanol a fim de assegurar a completa recuperação do líquido iônico final (BuMeImAc) (Figura 3.3).

A verificação da efetividade da troca aniônica consistiu na adição de uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) ao líquido iônico eluído. A presença residual de ânions brometo (Br^-) era detectada pela reação com o sal, o que resultava na formação imediata de um precipitado branco de AgBr , insolúvel no metanol. Caso se constatasse a precipitação, o eluato era submetido a um novo ciclo de eluição, a fim de assegurar a completa substituição dos íons.

Garantida a troca iônica, o líquido iônico eluído foi transferido a um evaporador rotatório, a fim de remover completamente o metanol via evaporação, por meio de aquecimento e aplicação

Figura 3.3 – Ilustração do processo de troca iônica dos líquidos iônicos através da resina previamente modificada.



Fonte: Adaptado de (Fang, 2025).

de pressão reduzida. Por fim, o BuMeImAc foi submetido à secagem final em uma estufa a vácuo (Fang, 2025).

3.2.2 Solubilização da quitina no líquido iônico

Nesta etapa realizada pelo autor, a quitina em flocos foi pulverizada em um triturador com o objetivo de maximizar a área superficial e otimizar a cinética de dissolução no líquido iônico. O material resultante foi peneirado em uma malha de 200 mesh para garantir uma granulometria fina e uniforme. A fração de pó com a granulometria desejada foi coletada e armazenada em um recipiente de vidro.

A solução de quitina foi preparada na concentração final de 3% em massa. Para isso, foram pesados 5,00 g do acetato de 1-butil-3-metilimidazól (Líquido Iônico, LI) em um frasco de reação (capacidade de 50 mL) com tampa. Na sequência, 0,150 g (150 mg) da quitina em pó foram adicionados cuidadosamente com o auxílio de um funil de vidro, seguida pela inserção de uma barra de agitação magnética.

O recipiente foi tampado, vedado com Parafilm® e transferido para um banho de óleo de silicone posicionado sobre uma placa de aquecimento e agitação magnética. O frasco foi suspenso por uma garra para evitar o contato direto com o fundo do banho, garantindo um aquecimento homogêneo. O sistema foi ajustado para uma temperatura de 90 °C, e a dissolução foi conduzida sob agitação magnética constante por um período de 20 minutos a 2 horas. A homogeneidade da solução foi verificada visualmente a cada 30 minutos, e o ponto final da dissolução foi determinado pelo desaparecimento completo das partículas sólidas de quitina. Observou-se que a solução final adquiriu uma coloração âmbar, ligeiramente mais escura que o solvente puro, atribuída ao histórico térmico. Apesar do escurecimento, o meio manteve-se translúcido, o que permitiu a inspeção visual e a confirmação da homogeneidade do sistema.

3.2.3 Desenvolvimento da solução polimérica para a fiação

A obtenção de fibras a partir da solução binária de quitina e líquido iônico apresenta desafios de processabilidade, notadamente a baixa coesão elástica e a cinética de precipitação insuficiente no banho de coagulação. Visando superar a rigidez e a baixa flexibilidade inerentes à estrutura da α -quitina e evitar o colapso morfológico do extrudado, optou-se pela incorporação de poli(óxido de etileno) (PEO) na composição do material.

O PEO foi adotado como agente plastificante para conferir flexibilidade à fibra, mitigando a fragilidade inerente à quitina sólida pura, marcada pela rigidez e densidade de empacotamento. No que tange à processabilidade, a inclusão de PEO de elevado peso molecular visou suprir as características de coesão elástica previamente ausentes, capacitando, assim, a fibra a suportar a tensão de estiramento sem apresentar ruptura durante o alongamento.

Além disso, o PEO foi empregado no controle da viscosidade da solução, evitando a deformação e o colapso morfológico do extrudado no banho de precipitação. A incorporação do PEO ao material foi concretizada por intermédio da mistura de uma solução de PEO em solvente apropriado com a solução binária de quitina e líquido iônico. Os tópicos subsequentes elucidam o desenvolvimento da solução de PEO e a etapa de mistura com a solução de quitina.

3.2.3.1 Avaliação da solubilidade e precipitação do PEO

A primeira etapa do estudo consistiu na determinação dos solventes mais adequados para o PEO. A solubilidade do PEO foi avaliada em soluções de concentração nominal de 5% (m/v) utilizando três solventes: água destilada, etanol e isopropanol. Para tanto, foram preparados três tubos de ensaio distintos. Em cada um, adicionou-se 0,05 g de PEO. Em seguida, foi adicionado 1,0 mL de cada um dos solventes correspondentes aos respectivos tubos. Os tubos foram tampados, vedados com Parafilm® e submetidos a um banho de água termostatizado a 75 °C durante 2 horas. Após o aquecimento, as amostras foram mantidas em repouso por 24 horas.

A análise de solubilidade indicou que o PEO demonstrou solubilidade apenas na água destilada, permanecendo insolúvel no etanol e no isopropanol. Estes últimos, sendo classificados como potenciais não-solventes, foram selecionados para o ensaio de precipitação subsequente.

A segunda etapa do estudo consistiu na avaliação do limite de solubilidade do PEO em água. Partiu-se do pressuposto de que o aumento da concentração levaria a um aumento progressivo da viscosidade da solução, culminando na gelificação ao atingir o limite de solubilidade. O limite foi avaliado em três soluções com concentrações nominais de 10%, 15% e 20% (m/v). Para esta avaliação, foram preparados três tubos de ensaio distintos. Em cada um, adicionou-se 1,0 mL de água destilada, seguido da adição de 0,1 g, 0,15 g e 0,2 g de PEO aos respectivos tubos. Os tubos foram tampados, vedados com Parafilm[®] e submetidos ao banho de água termostatizado a 75 °C durante 2 horas. Após o aquecimento, as amostras foram mantidas em repouso por 24 horas.

A avaliação de limite de solubilidade demonstrou que todas as amostras apresentaram solubilização completa sem gelificação. No entanto, foi observado que a solução contendo 0,2 g de PEO demonstrou estar na iminência de gelificar, estabelecendo o limite superior de concentração para as formulações.

A terceira e última etapa do estudo consistiu na análise da precipitação da solução de PEO em água nos potenciais não-solventes determinados na primeira etapa. Para este ensaio, foram preparadas duas placas de Petri, preenchidas, respectivamente, com etanol e isopropanol. Para facilitar a visualização dos efeitos do experimento, as soluções de PEO em água foram tingidas com azul de metileno. Em cada um dos banhos, foi gotejada uma alíquota de cada amostra de solução de PEO-água. Para as concentrações mais baixas (5% e 10% m/v), utilizou-se uma pipeta micrométrica para gotejar 50 μ L. Para as concentrações mais altas (15% e 20% m/v), o gotejamento foi realizado com o auxílio de uma espátula, devido à alta viscosidade destas soluções.

Após o ensaio, observou-se que nenhuma precipitação foi observada no banho de etanol. No entanto, verificou-se um aumento no tempo de dispersão da gota à medida que a concentração de PEO aumentava. Com relação ao banho de isopropanol, ocorreu a precipitação das soluções de 10%, 15% e 20% m/v, e o tempo de precipitação diminuía com o aumento da concentração. Todavia, foi também verificado que a gota achata-se no banho, formando um disco de formato circular cujo contorno apresentava um gradiente entre o precipitado e o meio do banho, em vez de um limite bem definido, o que sugere uma precipitação incompleta. Apesar do gradiente, o formato da gota mostrou-se bastante uniforme e definido, indicando que a viscosidade e a coesão elástica da solução estavam apropriadas, mas que a otimização da cinética de precipitação ainda é necessária.

3.2.3.2 Formulação da solução ternária PEO-água-etanol

Para otimizar a cinética de precipitação e as características da solução de PEO-água, etanol foi adicionado para a formação de um sistema ternário PEO-água-etanol. Neste sistema, o etanol foi incorporado com dupla função: atuar como co-solvente, permitindo o controle da viscosidade e o aumento da coesão elástica sem a gelificação da solução; e servir como agente de pré-coagulação controlada, uma vez que o PEO é insolúvel no etanol, mas não é imediatamente precipitado por ele. Essa condição permite que o etanol seja incorporado em alta proporção à solução sem causar a coagulação imediata. Isso estabelece o sistema em um estado de instabilidade controlada, essencial para garantir uma precipitação rápida e completa no banho coagulante. Desta forma, o sistema opera com uma proporção de etanol maior em relação à água, reduzindo a quantidade de água a ser difundida no banho coagulante e, consequentemente, aumentando a cinética de precipitação.

O objetivo desta etapa consistiu em determinar a proporção de água e etanol que mantém o sistema ternário solubilizado e não gelificado. Para tanto, fixou-se a massa de PEO para o ajuste das proporções volumétricas do solvente. As amostras foram preparadas com uma concentração nominal de 10% (m/v) de PEO em relação ao volume total do solvente (água-etanol). As proporções volumétricas entre água e etanol foram variadas conforme especificado na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Proporções volumétricas utilizadas no solvente do sistema ternário.

Amostra	% Volume de água	% Volume de etanol
T1	50%	50%
T2	40%	60%
T3	30%	70%
T4	20%	80%

Fonte: Dados experimentais obtidos pelo autor (2025).

Em todas as amostras, foram preparados 1,0 mL da mistura água-etanol em tubos de ensaio. A massa de PEO foi fixada em 0,10 g (distribuída em 5 porções de 0,02 g). Devido à dissolução mais lenta do PEO no solvente misto, as soluções foram montadas em camadas subsequentes, o que aumentou a superfície de contato, acelerando a dissolução. A sequência de adição foi realizada de forma alternada a fim de maximizar a área de contato, iniciando-se com a adição do PEO (soluto) no fundo do tubo. Foram realizadas um total de cinco adições de soluto e quatro adições de solvente em camadas subsequentes. As amostras foram tampadas, vedadas com Parafilm[®], e submetidas a um banho de água termostaticado a 70 °C durante 2 horas, seguidas de um período de repouso de 24 horas.

Na segunda parte do estudo, foi realizado o teste de precipitação da solução ternária. A

solução de 80% de etanol foi selecionada para o teste, por apresentar a menor quantidade de água e, consequentemente, o maior potencial para otimizar a cinética de precipitação. Para o teste, o gotejamento da solução foi realizado com o auxílio de uma espátula, diretamente no banho de isopropanol em uma placa de Petri.

Após o teste, observou-se uma redução significativa no tempo de precipitação e na molhabilidade em comparação com os testes da solução PEO-água binária. Esta observação resultou na formação de discos sólidos com raio inferior aos observados nos testes anteriores. Apesar disso, o precipitado ainda apresentou um gradiente entre a fase sólida e o meio contínuo do líquido coagulante.

3.2.3.3 Mistura quitina-PEO

O objetivo desta etapa consistiu no desenvolvimento de uma solução de *blend* estável e homogênea para o processo de fiação, mediante a incorporação da solução ternária de PEO (PEO-água-etanol) à solução binária de quitina-líquido iônico (quitina-LI). Como etapa inicial, realizou-se um teste de miscibilidade entre as soluções. Em um béquer de 15 mL, foi pesado 1,0 g da solução de quitina-LI. Em seguida, uma alíquota da solução ternária de PEO, contida em uma espátula, foi vigorosamente misturada à solução de quitina, momento em que se observou a precipitação imediata do PEO, evidenciando sua incompatibilidade direta com o líquido iônico (LI). Para contornar o problema, implementou-se uma inversão metodológica, que consistiu em preparar uma mistura com volume inicial maior da solução ternária de PEO em relação à solução de quitina. O propósito foi estabelecer uma mistura estável por meio da adição controlada da solução de quitina, a fim de determinar o limite de proporção no qual a precipitação do PEO seria deflagrada.

Verificação de Volume Efetivo: Uma verificação de calibração posterior revelou um desvio sistemático da pipeta micrométrica utilizada, na qual cada alíquota nominalmente adicionada continha um volume efetivo 250 μL superior ao marcado. Assim, o volume efetivo adicionado em cada etapa de 200 μL nominal foi, na realidade, de 450 μL (200 μL + 250 μL), valor que foi adotado em todos os cálculos e discussões subsequentes, substituindo os volumes nominais.

Para a execução deste ensaio, a solução ternária de PEO foi quantificada em massa em razão de sua alta viscosidade, ao passo que a solução de quitina foi medida em volume, utilizando-se uma pipeta micrométrica. A pipeta micrométrica foi utilizada para garantir a precisão na transferência da quitina-LI e viabilizar uma adição controlada, o que facilitou a homogeneização da mistura, preveniu a precipitação localizada e minimizou a evaporação do etanol. Para a avaliação do limite de solubilidade, pesou-se a massa nominal de 0,5 g da solução ternária de PEO em um béquer de 15 mL, e a solução de quitina foi adicionada em alíquotas

de 450 μL . A solução de quitina não foi vertida de uma só vez, mas sim gotejada lentamente: à medida que cada alíquota era adicionada, a mistura era vigorosamente homogeneizada com uma espátula. Após a adição de cada alíquota de 450 μL da solução de quitina, verificava-se a presença de uma ou duas fases. O procedimento foi realizado em três adições completas, totalizando 1350 μL (três alíquotas de 450 μL), ponto no qual se observou a precipitação. Para determinar a proporção final em % (v/v), procedeu-se à conversão da massa da solução de PEO para volume; a densidade aparente da solução de PEO calculou-se pela pesagem de 1,0 mL da solução em uma proveta (previamente tarada), resultando no valor de $\rho_{PEO} = 0,7452 \text{ g/mL}$.

A despeito do limite de solubilidade aparente de 1350 μL , a solução foi submetida a aquecimento a 60 °C e mistura vigorosa, forçando-se sua solubilidade, o que culminou na obtenção de uma solução homogênea.

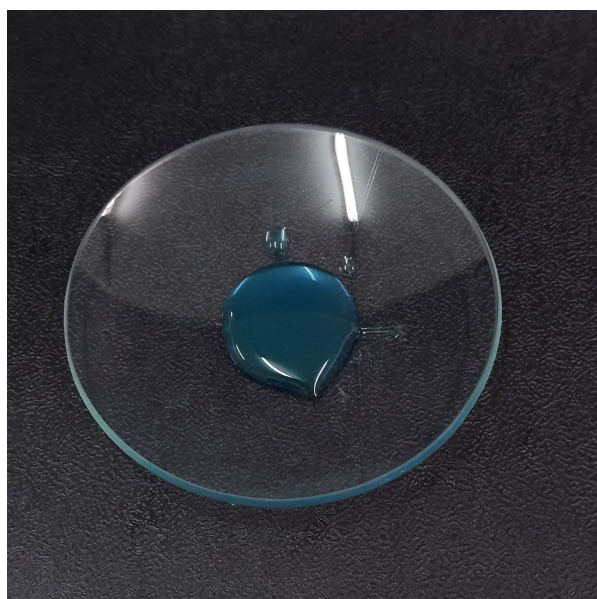
Para o teste de precipitação e preparo de amostras, duas formulações foram preparadas. A primeira, contendo 900 μL de solução de quitina (correspondente a duas alíquotas de 450 μL), representava uma proporção inferior ao limite aparente de precipitação. A segunda, com 1350 μL de solução de quitina, correspondeu à solução homogênea cuja solubilidade foi forçada por aquecimento. Em ambos os béqueres, adicionou-se isopropanol. As formulações foram então mantidas tampadas em capela desligada por 48 horas para induzir a coagulação lenta. O banho de isopropanol era trocado a cada 24 horas a fim de evitar a saturação do não-solvente pelo solvente (líquido iônico e água). Ao final do período, descartou-se o banho coagulante e transferiram-se os filmes precipitados para uma estufa à vácuo à 40 °C por 72 horas, visando à secagem completa. Como resultado, formaram-se filmes com aspecto não-uniforme, destinados à caracterização físico-química subsequente.

3.2.4 Processo de fiação e coagulação

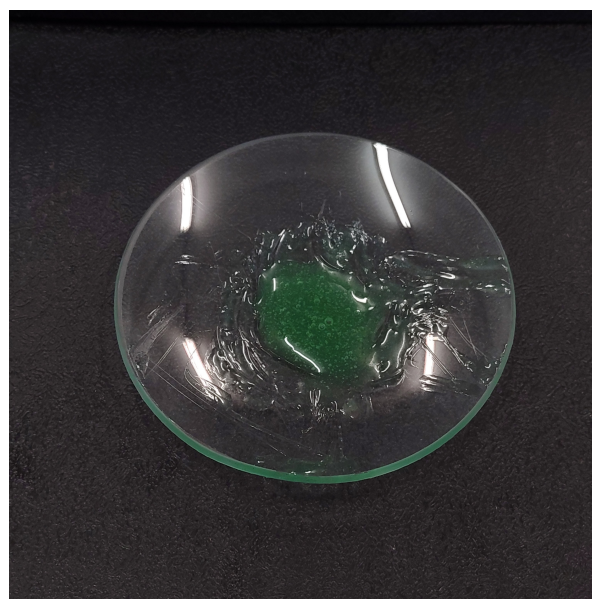
O procedimento de fiação por via úmida visou à obtenção de fibras contínuas a partir da solução de quitina-PEO. Com base nos testes de miscibilidade realizados na seção 3.2.3.3, nos quais o limite de solubilidade aparente foi estabelecido em 1350 μL , selecionou-se a proporção de 900 μL de solução de quitina para a fiação, a fim de garantir uma margem de segurança contra a precipitação e a instabilidade morfológica. Para facilitar o manuseio durante a extrusão, a solução foi refeita e subsequentemente transferida para um vidro de relógio (Figura 3.4).

Para a fiação, aspirou-se a solução polimérica para o interior de uma seringa de 5 mL, equipada com uma agulha de canhão rosa (40 mm de comprimento e 1,2 mm de diâmetro externo) com a ponta serrada. O processo de extrusão realizou-se manualmente, com a ponta da agulha mantida em contato direto com o banho coagulante. O banho coagulante consistiu em isopropanol, disposto em uma placa de Petri.

Figura 3.4 – Soluções preparadas para fiação por via úmida.



(a) Solução ternária PEO-água-etanol.



(b) Mistura da solução ternária com solução de quitina-LI (900 μ L).

Fonte: Elaboração própria (2025).

Para maximizar o comprimento da fibra produzida, executou-se um movimento espiralado, movendo-se a ponta da agulha de fora para dentro da placa de Petri. Após a extrusão, manteve-se o sistema (placa de Petri contendo a fibra e o banho coagulante) tampado em capela desligada por 48 horas, ação que minimizou a evaporação do banho e induziu a coagulação lenta (Figura 3.5).

O banho de isopropanol era trocado a cada 24 horas para evitar a saturação do não-solvente pelos componentes da solução (líquido iônico e água). Concluído o tempo de repouso, o banho coagulante foi descartado e o precipitado, ainda úmido, foi puxado com o auxílio de uma pinça para induzir o estiramento das fibras. Esta etapa exigiu cautela devido à baixa tenacidade do material no estado úmido. Observou-se que a fibra suportava deformação plástica sob tensão controlada, porém a aplicação de força excessiva levava à ruptura imediata dos filamentos. As estruturas estiradas foram então transferidas para uma nova placa de Petri, que foi levada para uma estufa a vácuo à 40 °C por 72 horas para a secagem final.

Figura 3.5 – Fibra de PEO-quitina coagulada durante o processo de fiação por via úmida, utilizando isopropanol como banho de coagulação.



Fonte: Elaboração própria (2025).

3.3 Técnicas de Caracterização Realizadas

3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada com o objetivo de identificar a incorporação da quitina no PEO em todas as amostras (fibras e filmes), comparar os grupos funcionais presentes nos materiais puros (quitina e PEO) e verificar a presença de possíveis resíduos do líquido iônico (LI).

As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LEM/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP.

Utilizou-se o módulo de Reflexão Total Atenuada (ATR) para a obtenção dos espectros no modo de absorbância. A aquisição foi conduzida com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , abrangendo a faixa espectral de $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$. Para a análise das fibras, não foi realizado tratamento químico ou físico prévio, procedendo-se à leitura direta sobre o cristal com a aplicação de pressão mecânica para garantir o contato adequado. Os espectros foram gerados no software OMNIC® (Thermo Fisher Scientific), enquanto o processamento dos espectros, incluindo a correção de linha de base utilizando um algoritmo de ajuste polinomial iterativo e a geração

dos gráficos, foi executado utilizando a linguagem de programação em ambiente Python e as bibliotecas NumPy e Matplotlib.

3.3.2 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi empregada para investigar as transições térmicas do poli(óxido de etileno) (PEO), da quitina e das misturas binárias PEO-quitina (1350 μL quitina-LI) e PEO-quitina (900 μL quitina-LI). As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (CA/IQ-USP). O equipamento utilizado foi o DSC Q20 da TA Instruments, operando na faixa de temperatura de -80 °C a 400 °C. As amostras foram analisadas em cadinho fechado de alumina sob atmosfera inerte de nitrogênio. Para cada ensaio, utilizou-se uma massa variando entre 2,4 mg e 3,3 mg. As misturas binárias foram analisadas na forma de filmes, enquanto os materiais puros foram caracterizados em sua forma original: pó (PEO) e flocos (quitina).

O procedimento consistiu em um ciclo duplo de aquecimento, crucial para eliminar o histórico térmico e garantir a reprodutibilidade dos dados. Primeiramente, realizou-se o Primeiro Aquecimento de -80 °C a 150 °C a uma taxa de 10 °C/min. Na etapa seguinte, seguiu-se o Resfriamento de 150 °C a -80 °C com taxa de 10 °C/min, ressaltando que para a quitina pura a taxa preferencial utilizada foi de 5 °C/min. Por fim, concluiu-se o ciclo com o Segundo Aquecimento de -80 °C a 150 °C a uma taxa de 10 °C/min.

Os termogramas de interesse corresponderam aos de primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento. A temperatura máxima de 150 °C foi estabelecida 50 °C abaixo da temperatura de decomposição térmica do PEO, visando evitar a degradação da amostra durante o experimento. O estudo objetivou identificar as transições vítreas, de fusão e outras transições de fase relevantes, inerentes aos materiais poliméricos.

O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras foi determinado utilizando-se os dados térmicos obtidos no segundo ciclo de aquecimento, escolha justificada pela melhor definição do pico de fusão em comparação ao pico de cristalização ou ao primeiro aquecimento, garantindo maior precisão na integração da área. O cálculo foi realizado relacionando a entalpia de fusão medida no segundo aquecimento (ΔH_{m_2}) com a entalpia de fusão teórica de um cristal de PEO 100% cristalino (ΔH_m^0), adotando-se o valor de referência de 203 J/g (Caramia *et al.*, 2013). Para as fibras das blendas, o cálculo foi normalizado pela fração mássica de PEO (w_{PEO}) presente na amostra, conforme a Equação 3.1:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{m_2}}{\Delta H_m^0 \times w_{PEO}} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

- χ_c : Grau de cristalinidade (%);
- ΔH_{m2} : Entalpia de fusão do segundo aquecimento (J/g);
- ΔH_m^0 : Entalpia de fusão do PEO 100% cristalino (J/g);
- w_{PEO} : Fração mássica de PEO na blenda.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise microestrutural foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a preparação, as amostras foram submetidas à criofratura, sendo imersas em nitrogênio líquido por alguns minutos e subsequentemente fraturadas com o auxílio de uma pinça, com o objetivo de se obter superfícies de fratura representativas da morfologia interna e minimizar deformações plásticas.

Os espécimes criofraturados foram montados individualmente em suportes (*stubs*) metálicos para MEV, utilizando fita de carbono dupla face para fixação. Foram preparadas e analisadas as seguintes amostras: floco de quitina pura, filme de PEO puro precipitado, filme da mistura binária PEO-quitina (1350 μL de quitina-LI), filme da mistura binária PEO-quitina (900 μL de quitina-LI) e fibra da mistura binária PEO-quitina (900 μL de quitina-LI).

Para conferir condutividade elétrica, os *stubs* contendo as amostras foram recobertos com uma fina camada de ouro em um metalizador do tipo Sputter (Balzers SCD 050).

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LabMicro) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da USP (EPUSP), em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) modelo Inspect F50 (FEI). A aquisição de imagens foi realizada no modo de elétrons secundários, sob vácuo alto, empregando-se voltagens de aceleração variando entre 5 a 20 kV, conforme a amostra. A execução do ensaio contou com o suporte técnico de Marcos Alexandre.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação da proporção crítica de blend quitina-PEO

A Tabela 4.1 apresenta os dados consolidados do ensaio de titulação realizado para avaliar a miscibilidade entre as soluções poliméricas. As duas primeiras colunas detalham as proporções volumétricas misturadas, mantendo-se fixo o volume da solução ternária de PEO (calculado a partir da densidade experimental) e incrementando-se a solução de quitina-LI. As colunas centrais convertem esses volumes em porcentagem mássica dos componentes sólidos (quitina e PEO), permitindo correlacionar a composição final da blenda com a estabilidade da mistura. Por fim, a coluna referente ao "Número de fases" indica o resultado da inspeção visual, onde a transição de 1 para 2 fases define o ponto crítico de precipitação. Com base nesses dados, estabelece-se que o limite de compatibilidade do *blend* nas condições do ensaio foi alcançado com um volume efetivo de 1,35 mL de solução quitina-LI. Para a determinação das proporções volumétricas finais e, conseqüentemente, das porcentagens mássicas dos componentes puros, o volume da solução PEO foi calculado a partir de sua massa inicial de 0,5 g e da densidade aparente medida. A incorporação deste valor de densidade, somada à correção do volume efetivo da quitina-LI, garantiu a acurácia na determinação da proporção real de sólidos nas formulações.

Tabela 4.1 – Limite de Solubilidade e Composição Volumétrica do *blend* quitina-PEO

Solução ternária PEO-água-etanol (μL)	Solução quitina-LI (μL)	Sólidos de quitina (%)	Sólidos de PEO (%)	Número de fases
683 (60%)	450 (40%)	17,4	82,6	1
683 (43%)	900 (57%)	29,7	70,3	1
683 (34%)	1350 (66%)	38,8	61,2	2

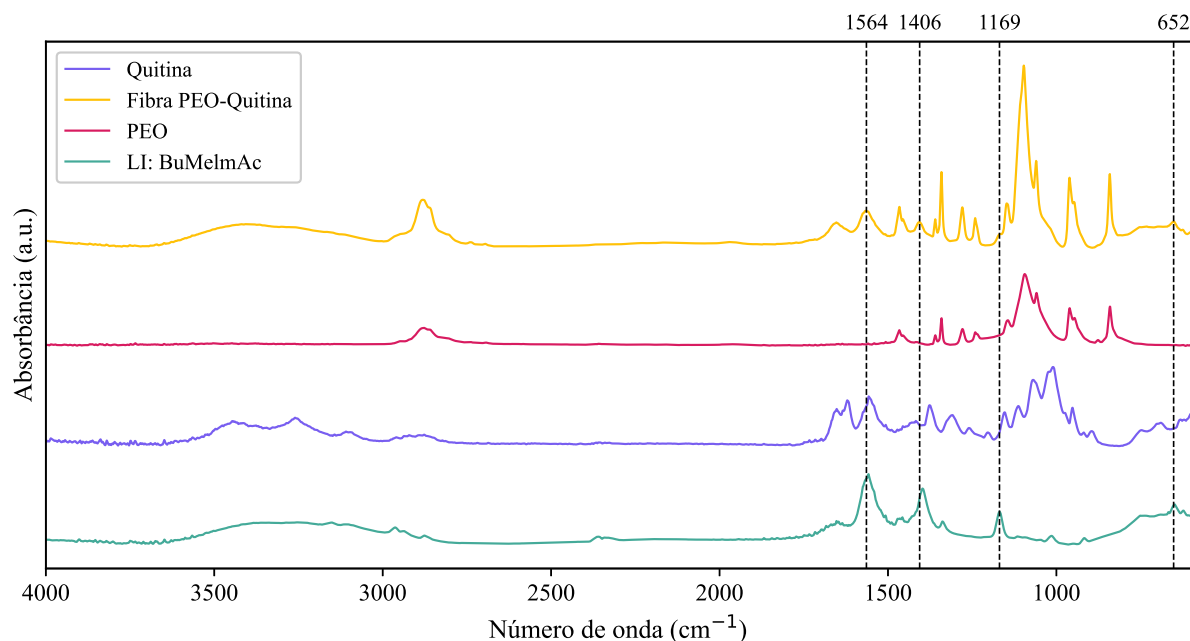
Fonte: Elaboração própria (2025).

4.2 Análise dos resultados do FTIR

A análise FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) teve como objetivo a validação composicional da fibra de PEO-quitina, bem como a avaliação da eficácia na remoção do líquido iônico (LI) empregado como solvente. Ressalta-se que as análises também foram conduzidas nos filmes poliméricos, os quais apresentaram perfis espectrais e bandas de absorção sobreponíveis aos das fibras. Isso indica que a conformação química e as interações intermoleculares da blenda se mantiveram estáveis independentemente da geometria de processamento. Portanto, por questões de concisão e representatividade, optou-se por apresentar e discutir apenas os dados referentes à fibra. A Figura 4.1 apresenta o espectro da fibra da blenda em justaposição aos espectros de referência dos componentes puros (quitina e PEO) e do solvente.

A Tabela 4.2, por sua vez, sumariza as atribuições dos picos de interesse.

Figura 4.1 – Espectros FTIR comparativos da quitina, PEO, líquido iônico (LI) e da fibra da blenda quitina-PEO.



Fonte: Elaboração própria (2025).

O espectro da mistura confirmou a presença de ambos os polímeros. A assinatura da quitina é atestada pelas bandas de Amida I (1653 cm^{-1}) e Amida II (1564 cm^{-1}); em paralelo, a incorporação do PEO se evidencia pelo estiramento do metileno (2881 cm^{-1}) e pelo complexo éter (1147 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} e 1060 cm^{-1}), em clara correspondência com as referências.

A investigação quanto aos resíduos do solvente revelou um quadro dual. Primeiramente, verificou-se uma remoção efetiva do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio. A quase ausência do pico de flexão no plano (δ) dos C(2,4,5) – H em 1169 cm^{-1} , característico do imidazol, corrobora esta conclusão; no espectro da fibra, esta região reduz-se a um degrau sutil (visível na Figura 4.1), indicando que qualquer remanescente do cátion é vestigial. Embora uma banda larga (3000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1}) esteja presente tanto na fibra quanto no solvente, a ausência do pico em 1169 cm^{-1} impede que ela seja associada ao cátion, em específico, a banda associada ao estiramentos (ν) dos C(2,4,5) – H (detalhado na Figura 4.2). Interpreta-se, portanto, como água adsorvida — consequência da natureza higroscópica dos três componentes —, sugerindo que o banho de não-solvente foi eficaz na coagulação, mas não na desidratação (Campana-Filho *et al.*, 2007).

Tabela 4.2 – Principais bandas de absorção identificadas nos sinais obtidos por FTIR

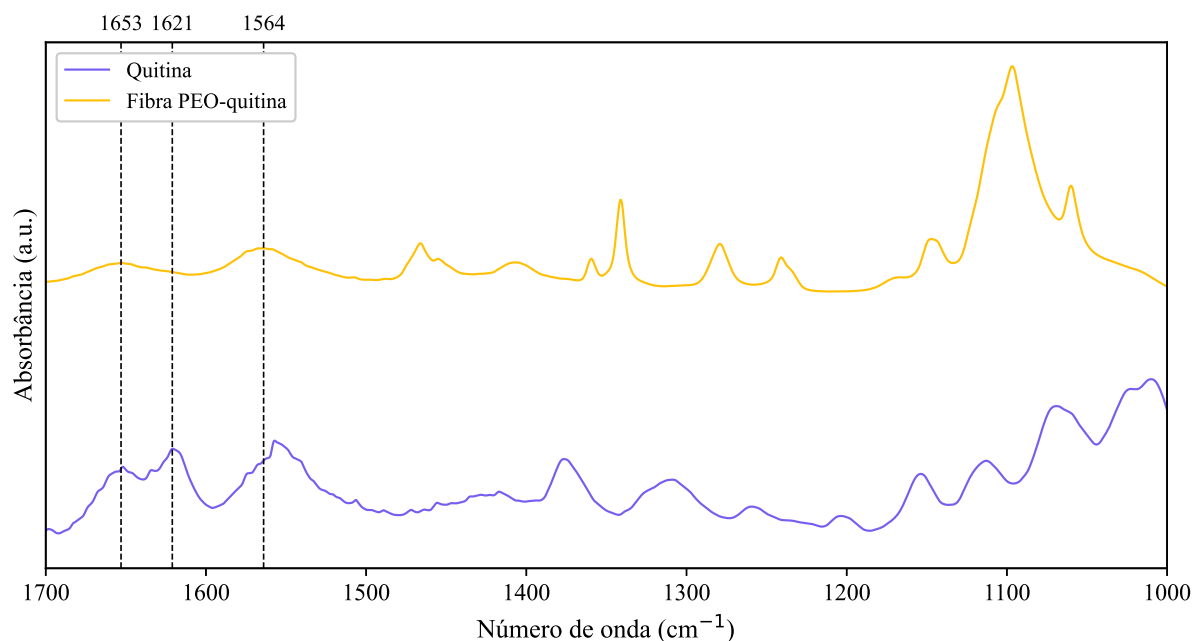
Atribuição do Grupo Funcional	Banda de Absorção (cm ⁻¹)			
	Quitina	PEO	LI	Fibra PEO-quitina
Estiramento do metileno (Pucić; Jurkin, 2012)	-	2877	-	2881
Amida I (Alongamento da carbolina) (Campana-Filho <i>et al.</i> , 2007)	1652	-	-	1653
Amida I (Ligação de hidrogênio) (Campana-Filho <i>et al.</i> , 2007)	1621	-	-	-
Amida II (Rinaudo, 2006)	1557	-	1558	1564
Vibrações do metileno (<i>wagging</i>) fase cristalino (Pucić; Jurkin, 2012)	-	1360	-	1360
Vibrações do metileno (<i>wagging</i>) fase amorfa (Pucić; Jurkin, 2012)	-	1341	-	1341
Estiramento simétrico (ν_s) do acetato (Marekha <i>et al.</i> , 2015)	-	-	1397	1406
Flexão no plano (δ) do acetato (Marekha <i>et al.</i> , 2015)	-	-	649	652
Complexo éter (Pucić; Jurkin, 2012)	-	1144, 1094, 1059	-	1147, 1097, 1060
Flexão no plano (δ) dos C(2,4,5) – H (Marekha <i>et al.</i> , 2015)	-	-	1169	-
Região cristalina (Chisty <i>et al.</i> , 2020)	-	1280	-	-

Fonte: Elaboração própria (2025).

Em contrapartida, detectaram-se evidências de resíduo do ânion acetato, o qual aparenta estar complexado e interagindo com a matriz polimérica. Sua presença é confirmada em três regiões: pelo surgimento do pico em 652 cm⁻¹ (flexão no plano (δ) do acetato); pela banda em 1406 cm⁻¹ (estiramento simétrico (ν_s) do acetato); e, notavelmente, pela banda em 1564 cm⁻¹ (estiramento assimétrico (ν_{as}) do acetato). Esta última, que também identifica a Amida II da quitina, sugere um efeito de mascaramento por sobreposição. A absorbância em 1564 cm⁻¹ aumentou em relação à quitina pura, mas diminuiu drasticamente em relação ao solvente, indicando uma remoção parcial do ânion, mas com uma contribuição funcional sobreposta. O deslocamento *blue shift* e a diminuição da absorbância observados nestas regiões (visíveis na Figura 4.1) confirmam a redução em volume do acetato, ao mesmo tempo que sinalizam uma interação intermolecular significativa do íon com a matriz hospedeira.

Além das interações com o ânion, a própria miscibilidade entre quitina e PEO é sugerida por uma reorganização conformacional de ambos os componentes. No que tange à quitina, é

Figura 4.2 – Detalhe dos Espectros FTIR da Região das Amidas (Estrutura da Quitina).

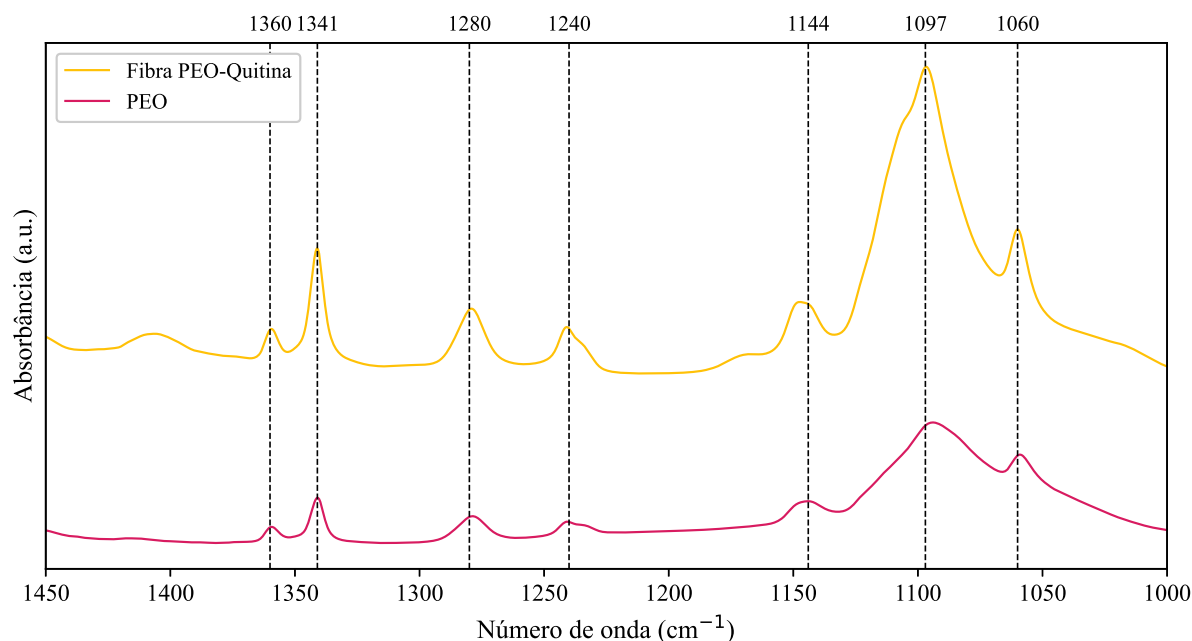


Fonte: Elaboração própria (2025).

notável o desaparecimento da banda em 1621 cm^{-1} , a qual, juntamente com o pico em 1653 cm^{-1} , compõe a assinatura da estrutura da α -quitina (Margoutidis *et al.*, 2018). A supressão desta banda, visível na Figura 4.2, implica que a dissolução e a regeneração destruíram a rede de ligações de hidrogênio original. O processo resultou não em uma estrutura puramente amorfa ou β -quitina, mas em uma estrutura semi- α com baixa cristalinidade, conformação esta que facilita a incorporação molecular do PEO (Wu *et al.*, 2008).

O PEO, por sua vez, embora retenha domínios cristalinos e amorfos — como indicado pela manutenção dos picos em 1360 cm^{-1} e 1341 cm^{-1} (vibrações *wagging* de CH_2 cristalino e amorfo, respectivamente), os quais são fortes indicadores da fase cristalina do PEO (Pucić; Jurkin, 2012) — exibe alterações significativas nas absorvâncias relativas (evidenciadas na Figura 4.3). No espectro do PEO puro, o pico em 1341 cm^{-1} já é mais intenso que o pico 1360 cm^{-1} . No entanto, na fibra de PEO-quitina, o pico 1341 cm^{-1} demonstra um crescimento de absorvância significativo, aumentando a diferença em relação ao 1360 cm^{-1} . Esse aumento seletivo no pico 1341 cm^{-1} sugere uma reorganização preferencial na conformação das cadeias de PEO dentro da fase cristalina, induzida pelo confinamento ou pelas interações com a quitina, aumentando a fração amorfa no PEO.

Figura 4.3 – Detalhe dos Espectros FTIR da Região de Interação e Reorganização Conformacional do PEO.



Fonte: Elaboração própria (2025).

Similarmente, essa exacerbação é observada nos picos do complexo éter: o pico 1097 cm^{-1} já é o mais intenso em relação ao 1144 cm^{-1} no PEO puro. O complexo éter é muito sensível a diferentes conformações de cadeia presentes no PEO. O aumento expressivo da absorbância do pico 1097 cm^{-1} , que, junto ao 1341 cm^{-1} , se tornam os mais intensos do espectro, confirma que o grupo éter é profundamente alterado no compósito. Esta alteração na conformação do grupo éter sugere que ele atua como o principal local de interação (receptor de ligações de hidrogênio) com a Quitina, conforme o mecanismo esperado em *blends* de biopolímeros (Pucić; Jurkin, 2012).

Essa alteração seletiva na absorbância também é notada nos picos de 1280 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} , onde o crescimento reforça a ideia de que a conformação da fase cristalina do PEO foi rigidificada e reordenada devido à formação de interações intermoleculares novas entre PEO e quitina. Embora o pico em 1280 cm^{-1} , juntamente com 947 cm^{-1} e 843 cm^{-1} , seja atribuído por alguns estudos à região cristalina do PEO (Chisty *et al.*, 2020), ele representa um modo de vibração altamente sensível à conformação da cadeia (Pucić; Jurkin, 2012). Sua intensificação, paralelamente ao marcador 1341 cm^{-1} , é uma evidência corroborativa da reordenação estrutural e rigidificação do PEO no compósito, um processo que leva a fibras mais densas e menos

porosas. O pico em 1240 cm^{-1} também demonstra um aumento de absorbância, reforçando a reorganização estrutural, embora a literatura não forneça uma atribuição molecular direta.

Esta alteração conformacional da fase cristalina do PEO, evidenciada pela amplificação preferencial de vibrações estruturalmente sensíveis, é fundamental, pois impacta diretamente na capacidade da fibra regenerada de atingir as propriedades mecânicas esperadas para biopolímeros processados por esta via.

4.3 Análise dos resultados do DSC

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os resultados obtidos a partir da análise térmica para a quitina pura, o poli(óxido de etileno) (PEO) puro, e as misturas quitina-PEO preparadas com 29,7% e 38,8% de quitina, respectivamente. A partir dos termogramas obtidos, foram identificadas as temperaturas relativas aos picos endotérmicos (T_m) durante as etapas de aquecimento e aos picos exotérmicos (T_c) durante o resfriamento. Adicionalmente, calculou-se a área sob os picos para a obtenção da entalpia de fusão (ΔH_m), referente aos eventos endotérmicos, e de cristalização (ΔH_c), referente aos eventos exotérmicos. Para a confirmação dos picos e avaliação de possíveis transições vítreas (T_g), foram calculadas as derivadas de cada curva, com enfoque no segundo aquecimento.

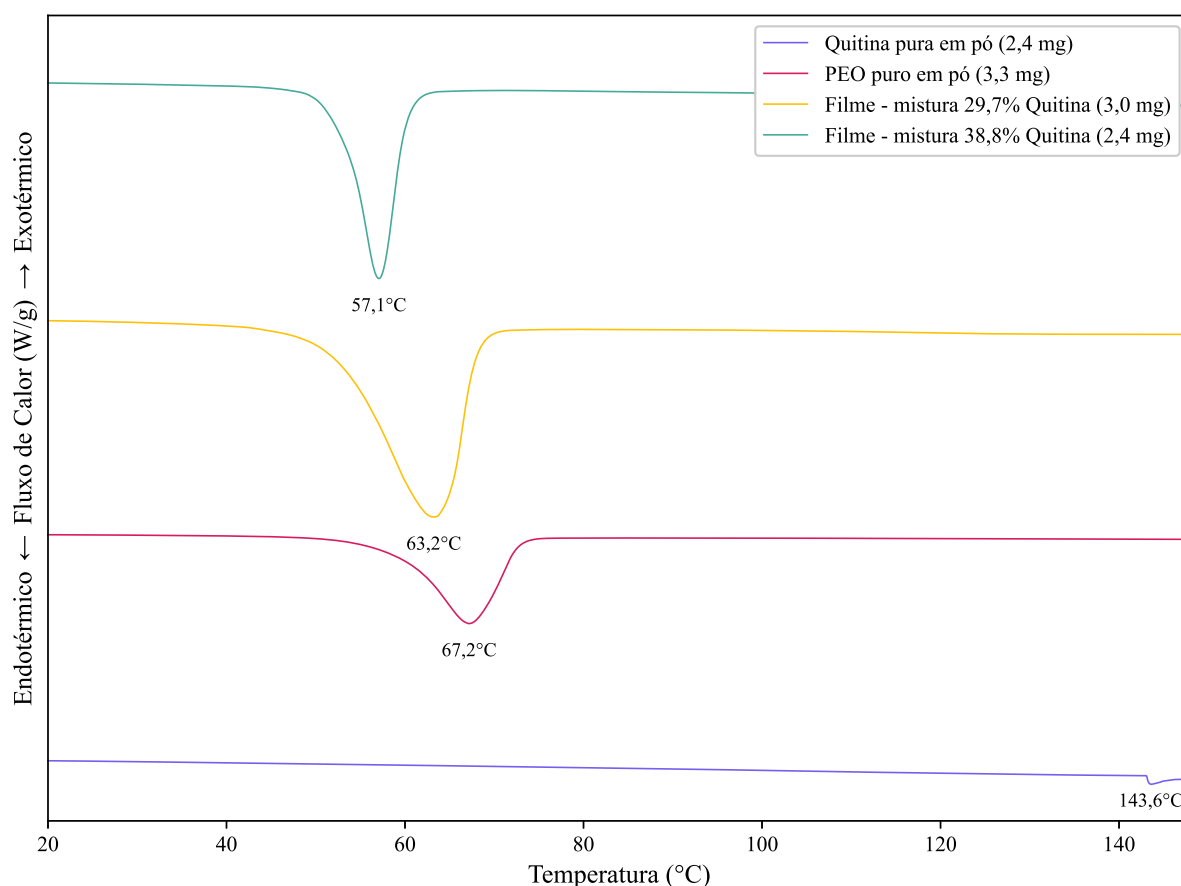
Tabela 4.3 – Parâmetros térmicos de fusão e cristalização obtidos por DSC.

	PEO	Mistura 29,7% quitina	Mistura 38,8% quitina	Quitina
T_{m1} (°C)	67,2	63,2	57,1	-
T_{m2} (°C)	62,8	60,2	55,1	-
T_c (°C)	37,8	36,8	38,0	-
T_g (°C)	-63,6	-67,5	-	-
T_{cc} (°C)	-	-	-	-
ΔH_{m1} (J/g)	171,3	133,1	65,1	-
ΔH_{m2} (J/g)	115,5	105,1	52,3	-
χ_c (%)	56,9	73,7	42,1	-

Fonte: Elaboração própria (2025).

Os dados térmicos experimentais e calculados encontram-se sumarizados na Tabela 4.3. O percentual de cristalinidade (χ_c) das amostras foi determinado a partir da entalpia de fusão do segundo aquecimento (ΔH_{m2}), conforme os parâmetros e a equação de normalização pela fração mássica detalhados na seção 3.3.2. A pertinência dessa abordagem é evidenciada pela análise do PEO puro (Figura 4.4), que demonstra a importância da eliminação da história

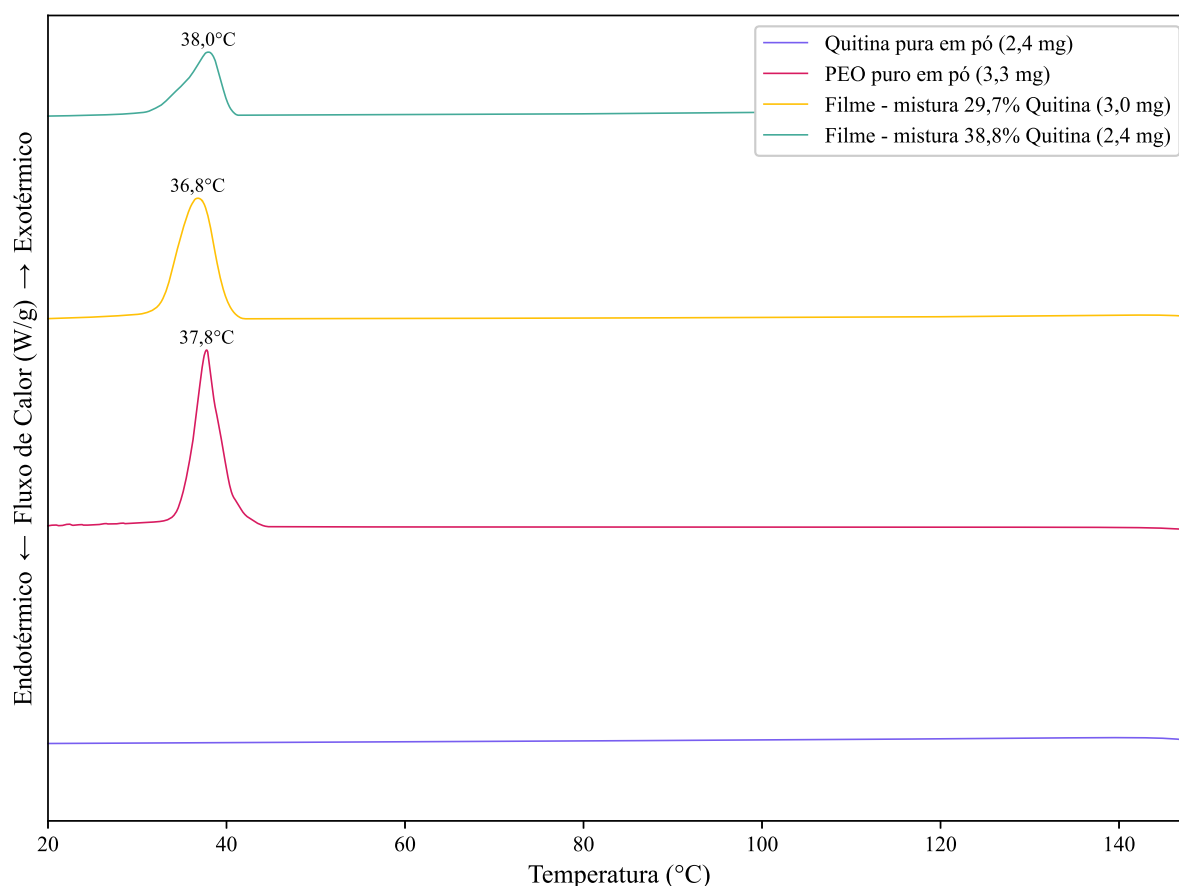
Figura 4.4 – Curvas DSC correspondentes ao primeiro aquecimento das amostras de quitina, PEO puro e blendas com 29,7% e 38,8% de quitina.



Fonte: Elaboração própria (2025).

térmica, uma vez que o processamento pode induzir orientações moleculares específicas que são relaxadas após a primeira fusão (Arshad; Zubair; Ullah, 2020). Conforme a Tabela 4.3, a temperatura de fusão ($T_{m1} = 67,2\text{ °C}$) e a entalpia ($\Delta H_{m1} = 171,3\text{ J/g}$) do primeiro aquecimento são significativamente superiores às do segundo aquecimento ($T_{m2} = 62,8\text{ °C}$ e $\Delta H_{m2} = 115,5\text{ J/g}$), resultando em uma cristalinidade de 56,9% para a matriz pura no segundo ciclo. Essa redução nos valores entre os ciclos indica que a morfologia inicial do polímero é desfeita na primeira fusão, de modo que a estrutura observada no segundo ciclo reflete fielmente o grau de cristalinidade formado sob o resfriamento controlado do DSC. Entretanto, para a avaliação da compatibilidade polimérica e da morfologia cristalina estabelecida durante a formação da fibra, a análise dos dados do primeiro aquecimento (T_{m1} e ΔH_{m1}) é fundamental, pois reflete o estado do material "como-processado" (Bailey; Koleske, 1976f). Vale ressaltar que a temperatura de cristalização (T_c) do PEO puro foi observada a $37,8\text{ °C}$.

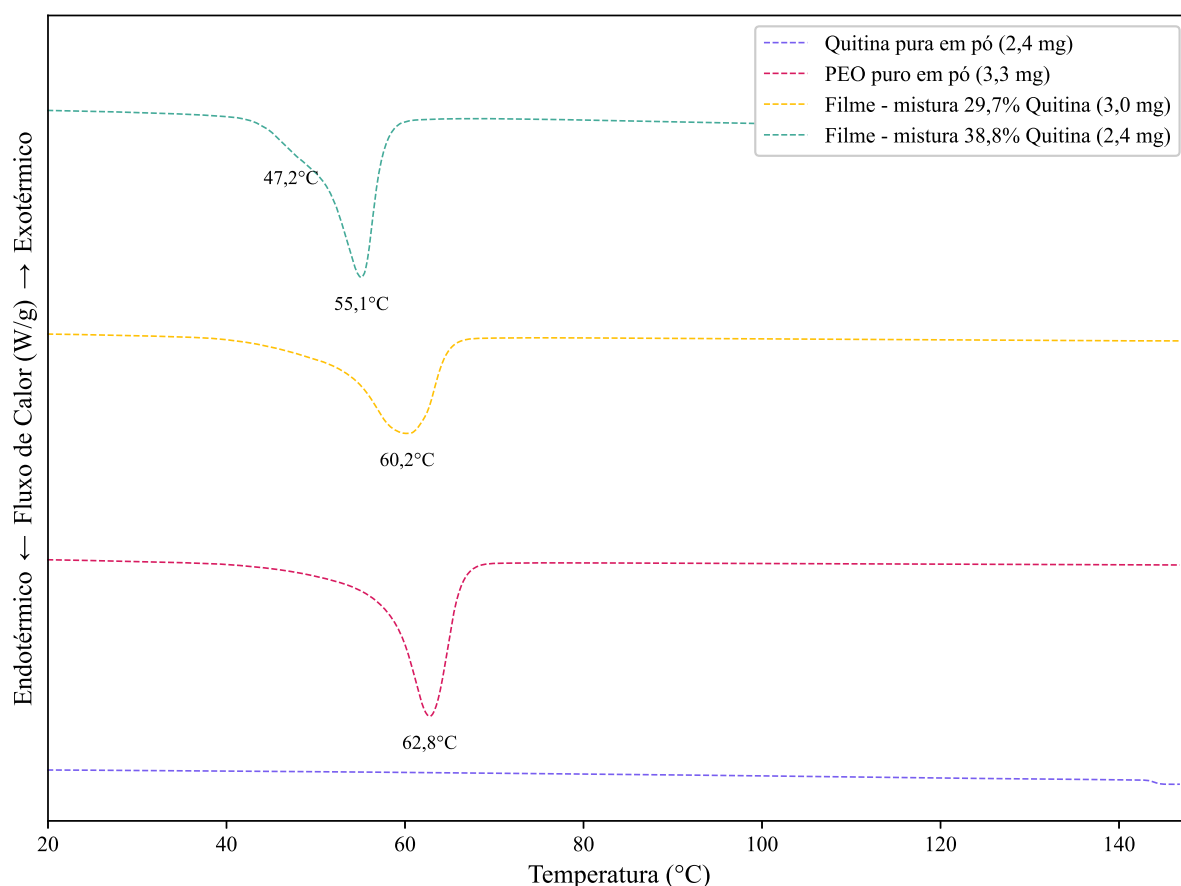
Figura 4.5 – Curvas DSC correspondentes ao resfriamento das amostras de quitina, PEO puro e blends com 29,7% e 38,8% de quitina.



Fonte: Elaboração própria (2025).

No que tange à análise do componente polissacarídico, a quitina pura (Figura A.2) não apresentou eventos térmicos — como fusão, cristalização ou transição vítrea — na faixa de temperatura estudada, conforme disposto na Tabela 4.3. O único evento observado foi um pico endotérmico em 143,6 °C, referente à evaporação da água absorvida pela estrutura da quitina (Campana-Filho *et al.*, 2007). Esse comportamento é esperado, visto que a quitina possui uma estrutura cristalina rígida com fortes ligações de hidrogênio intermoleculares, degradando-se antes de fundir (Rinaudo, 2006). A degradação térmica da quitina geralmente ocorre em temperaturas muito mais elevadas, tipicamente acima de 250 °C (Campana-Filho *et al.*, 2007). Portanto, os termogramas na faixa de operação focada nas transições do PEO não registram mudanças de fase da quitina, mas revelam sua influência inibitória sobre a cristalização da matriz polimérica.

Figura 4.6 – Curvas DSC correspondentes ao segundo aquecimento das amostras de quitina, PEO puro e blendas com 29,7% e 38,8% de quitina.



Fonte: Elaboração própria (2025).

Ao analisar as misturas poliméricas, observa-se um decréscimo progressivo na temperatura de fusão do PEO (T_{m1} e T_{m2}) concomitante ao aumento da concentração de quitina. A amostra contendo 29,7% de quitina apresentou uma redução na temperatura de fusão ($T_{m2} = 60,2$ °C) em relação ao polímero puro. Contudo, ao normalizar o cálculo pela fração mássica de PEO, observou-se um aumento significativo na cristalinidade, que atingiu 73,7% (superior aos 56,9% do PEO puro). Esse fenômeno sugere que, nesta concentração, as partículas de quitina atuam como agentes de nucleação heterogênea, fornecendo superfícies adicionais que diminuem a barreira energética para o início da cristalização do PEO (Bailey; Koleske, 1976f).

A caracterização da temperatura de transição vítrea (T_g), cujos valores são sumarizados na Tabela 4.3 e nas Figuras A.1c e A.3c, exigiu uma adaptação metodológica. A reduzida massa de amostra (≈ 3 mg) implicou uma alteração mínima na capacidade calorífica durante a

análise, tornando o deslocamento da linha de base no segundo aquecimento imperceptível. Para contornar essa limitação, optou-se pela análise da derivada da curva de resfriamento. Embora esta abordagem seja intrinsecamente mais suscetível a ruídos, ela demonstra maior sensibilidade para detectar mudanças sutis na transição, permitindo a identificação do amplo pico de formato gaussiano típico da derivada da T_g após a amplificação do sinal. Mediante essa técnica, foi possível determinar a T_g do PEO puro em $-64,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na mistura contendo 29,7% de quitina, detectou-se uma T_g em $-67,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa redução de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ em relação ao polímero puro ($-63,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) é um indicativo de interações específicas (associação) entre os polímeros (Bailey; Koleske, 1976e). Tais interações, que resultam na queda da T_g , sugerem que a quitina (ou resíduos de LI) age como um plastificante na fase amorfa do PEO, aumentando a mobilidade das cadeias (Bailey; Koleske, 1976d). Essa plastificação contribui para a compatibilidade parcial da mistura. Já na amostra com 38,8% de quitina (correspondente a 61,2% de PEO), a T_g não foi detectada. Este resultado é justificado pela diluição crítica do PEO na mistura e, principalmente, pela restrição molecular imposta pelo processo de coagulação, fixando uma morfologia altamente tensionada que inibe a transição vítrea perceptível.

Um impacto mais drástico na morfologia cristalina foi verificado na amostra de 38,8% de quitina (Figura 4.6), que apresentou a maior perturbação, com cristalinidade reduzida a 42,1% e T_m de $55,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse comportamento não é determinado apenas pela composição, mas determinado pela morfologia final estabelecida durante a coagulação para remoção do líquido iônico (LI). O uso de LIs permite a dissolução da quitina através da ruptura das ligações de hidrogênio, mas a regeneração rápida (coagulação) fixa uma estrutura desordenada (Qin *et al.*, 2010). O preparo dessa amostra exigiu solubilização forçada por aquecimento, levando o sistema a um estado homogêneo termodinamicamente instável. A rápida precipitação no banho coagulante fixou uma estrutura molecular altamente desordenada e tensionada, impedindo a cristalização eficiente do PEO. A heterogeneidade dessa morfologia é evidenciada pela presença de um "mini-pico" de fusão a $47,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, sobreposto ao pico principal, e confirmado pela derivada da curva que apresenta dois pontos de inflexão (Figura A.4). O pico principal refere-se à fusão da maioria dos cristais imperfeitos, enquanto o pico secundário indica uma população de cristais extremamente pequenos formados em domínios de alta restrição molecular, uma característica comum em sistemas regenerados a partir de LIs onde a cristalinidade é frequentemente reduzida (Austen Angell; Ansari; Zhao, 2012).

Por fim, a análise do mecanismo de cristalização sugere que a quitina atua principalmente como inibidora do crescimento cristalino. A temperatura de início da formação dos núcleos cristalinos (T_c) permaneceu praticamente inalterada (Tabela 4.3), indicando que a nucleação primária não foi afetada. No entanto, as cadeias rígidas de quitina interferem na mobilidade das cadeias de PEO. A presença de interações fortes, como ligações de hidrogênio entre os componentes da mistura, dificulta o empacotamento ordenado necessário para o crescimento dos

esferulitos (Wu *et al.*, 2008). Conclui-se que a quitina, ao restringir a mobilidade das cadeias de PEO, limita o tamanho e a quantidade dos cristais formados, refletido na menor entalpia de fusão, sem impedir que o processo se inicie na temperatura termodinamicamente preferencial.

4.4 Caracterização morfológica por MEV

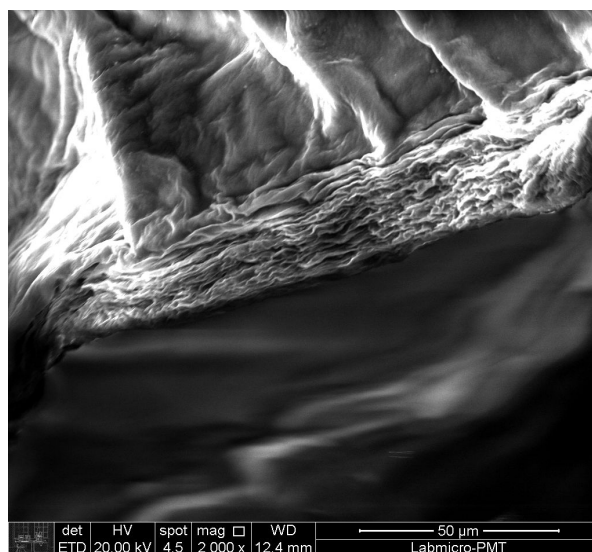
A análise morfológica das amostras, realizada através das superfícies de fratura criogênica, revelou que tanto os filmes quanto as fibras produzidos apresentam essencialmente uma microestrutura heterogênea, caracterizada por camadas externas mais compactas e regiões internas acentuadamente porosas. Esta configuração estrutural é atribuída ao método de processamento utilizado, no qual a precipitação da solução polimérica em um não-solvente, seguida de secagem a vácuo, induz uma rápida troca de solvente na interface (formação de pele) e uma separação de fases mais lenta no interior.

Na amostra de quitina pura (em floco), a micrografia da Figura 4.7 evidencia um comportamento de fratura frágil típica de materiais cristalinos orientados. A superfície apresenta uma morfologia lamelar estratificada, assemelhando-se a camadas finas sobrepostas e compactadas (estrutura em folhas). Essa aparência reflete a organização supramolecular nativa da α -quitina, na qual as cadeias poliméricas se arranjam de forma antiparalela, formando folhas cristalinas estabilizadas por fortes ligações de hidrogênio intermoleculares. A fratura tende a propagar-se entre esses planos preferenciais, resultando na superfície de aspecto "folheado" e rígido observada, sem indícios de deformação plástica (El Knidri; Laajeb; Lahsini, 2020).

Em contraste, as superfícies de fratura do PEO puro (Figura 4.8) apresentam características mistas de superfície frágil e deformação plástica. É notável o detalhe da formação de fibrilas com diâmetros submicrométricos (observadas em 8.000x na Figura 4.8b) e uma morfologia lamelar emaranhada. Este comportamento confirma a natureza do PEO de alta massa molecular como um polímero semicristalino tenaz (Bailey; Koleske, 1976a). A presença de grandes canais dividindo a amostra em blocos (Figura 4.8a) sugere que a cristalização e a contração durante a secagem criam zonas de tensão que, sob fratura, revelam as lamelas internas (Bailey; Koleske, 1976f).

A adição de quitina à matriz de PEO alterou a morfologia das fibrilas e a porosidade. Nos filmes da mistura com 38,8% de quitina e 61,2% de PEO, as Figuras 4.9a e 4.9b exibem superfícies com fratura frágil e deformação plástica, com formação de fibrilas submicrométricas (10.000x), que se apresentam mais grosseiras do que as observadas no PEO puro. A figura 4.9c é particularmente representativa do efeito de inversão de fase, mostrando uma "pele" superficial mais compacta comparada com a região interna, que contém grandes cavidades. Essa diferença de microestrutura, observada também em aumentos menores (2.000x), indica que a solidificação rápida da superfície no banho de isopropanol retardou a saída do solvente do interior, gerando

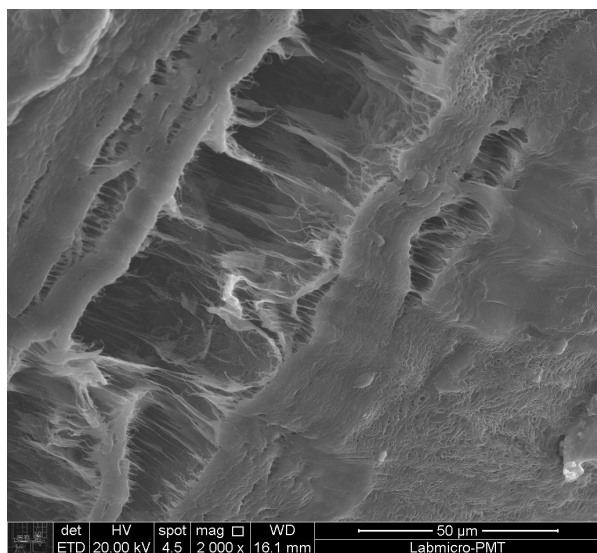
Figura 4.7 – Micrografias obtidas por MEV da amostra do floco de quitina pura.



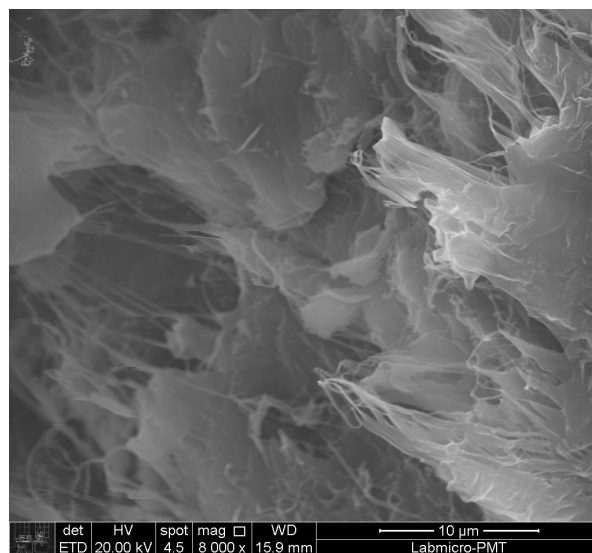
(a) Borda de quebra (canto) com região central lamelar e dobrada, com transição abrupta para uma superfície lisa e uniforme na parte inferior.

Fonte: Dados primários obtidos por Marcos Alexandre (2025), no LabMicro/PMT/EPUSP.

Figura 4.8 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de filme de PEO puro.



(a) Superfície de fratura com grandes fissuras ou canais e morfologia rugosa e compacta nos blocos.



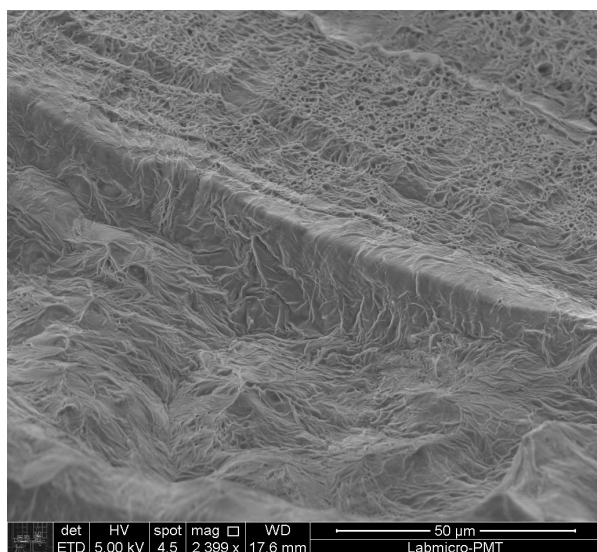
(b) Estrutura altamente fibrilar e lamelar, com filamentos emaranhados e sobrepostos, formando uma rede desorganizada.

Fonte: Dados primários obtidos por Marcos Alexandre (2025), no LabMicro/PMT/EPUSP.

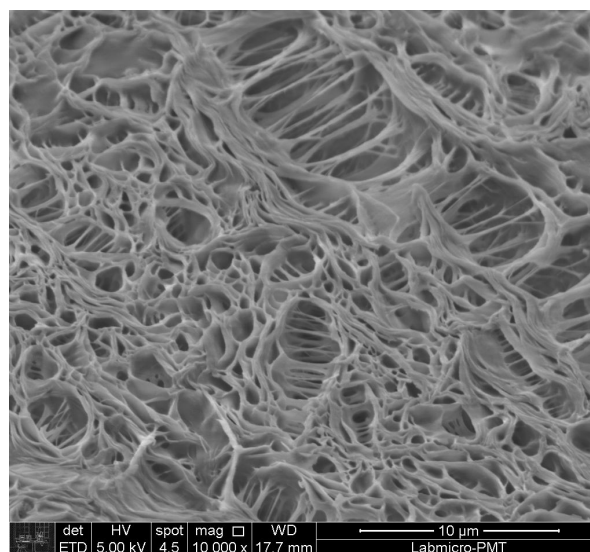
vazios macroscópicos (Caramia *et al.*, 2013).

Fenômeno similar ocorre nos filmes da mistura com 29,7% de quitina e 70,3% de PEO. A

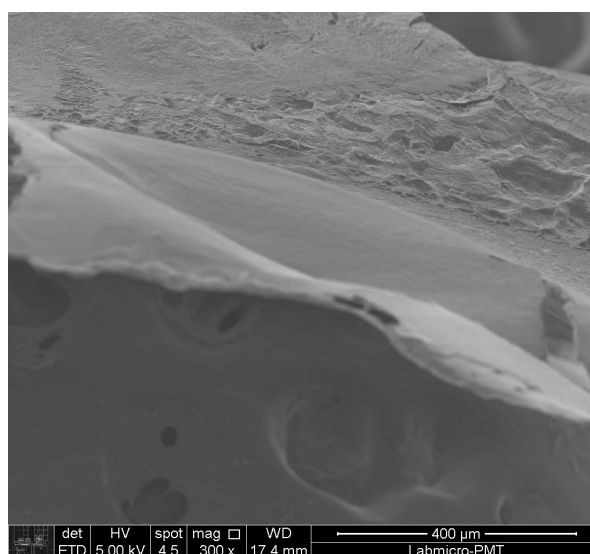
Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV do filme de 38,8% quitina.



(a) Superfície com banda central elevada e lisa, e regiões laterais altamente rugosas, fibrilares e porosas em rede.



(b) Estrutura altamente porosa e em rede, similar a uma esponja, composta por filamentos finos e lamelas interconectadas.

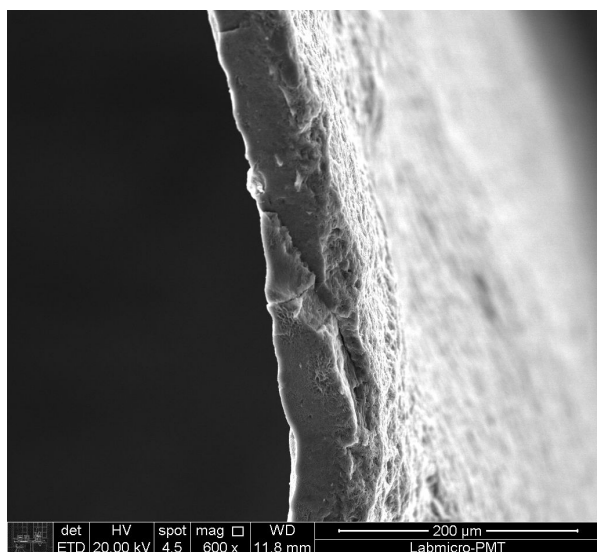


(c) Superfície de fratura ou corte, mostrando uma área porosa e aberta com grandes cavidades arredondadas (inferior) e região superior densa.

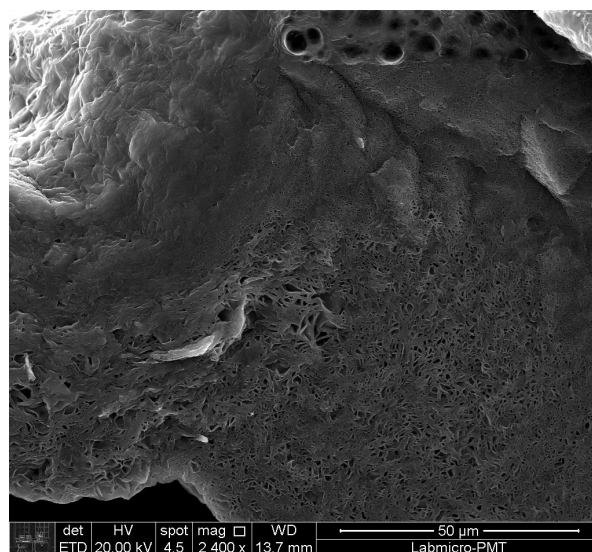
Fonte: Dados primários obtidos por Marcos Alexandre (2025), no LabMicro/PMT/EPUSP.

superfície de fratura em vista de corte (Figura 4.10a) delimita claramente a "pele" compacta em oposição à região interna porosa, detalhada na Figura 4.10c como uma rede de malha interligada. A Figura 4.10b corrobora essa observação em 2.400x, exibindo regiões densas convivendo com áreas de rede fibrilar. Adicionalmente, a micrografia Figura 4.10d revela um mecanismo de tenacidade importante: a presença de finos filamentos conectando blocos de material separados pela fratura. Estes "filamentos ponte" sugerem que, apesar da porosidade, existe uma continuidade na fase polimérica capaz de suportar deformação antes da falha total.

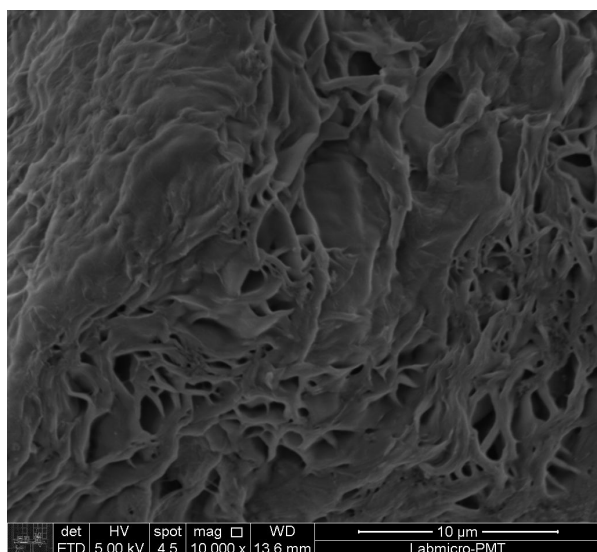
Figura 4.10 – Micrografias obtidas por MEV do filme de 29,7% quitina.



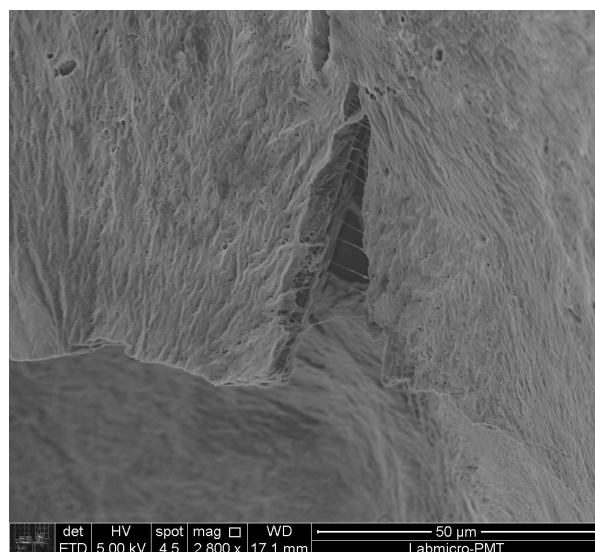
(a) Imagem em vista de corte ou de borda, mostrando a espessura e a morfologia transversal da amostra.



(b) Superfície com duas regiões morfológicas: porção superior densa/rugosa e porção central/inferior porosa em rede ou fibrilar.



(c) Superfície com morfologia de rede porosa ou malha interligada, composta por dobras, lamelas e filamentos irregulares.



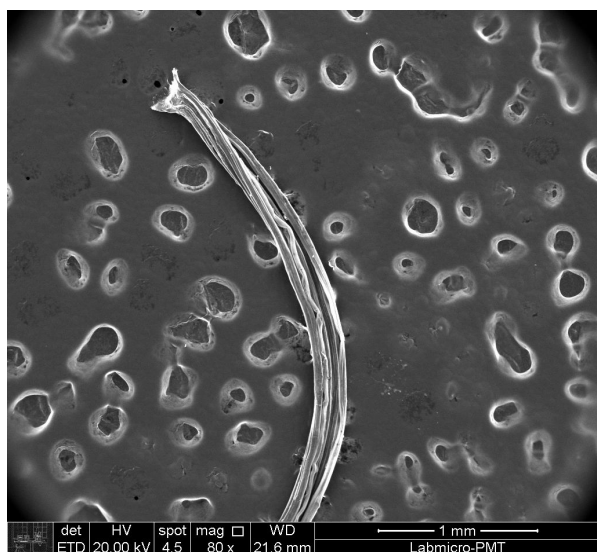
(d) Fratura de superfície com separação de blocos e filamentos de ligação entre as paredes rugosas da abertura.

Fonte: Dados primários obtidos por Marcos Alexandre (2025), no LabMicro/PMT/EPUSP.

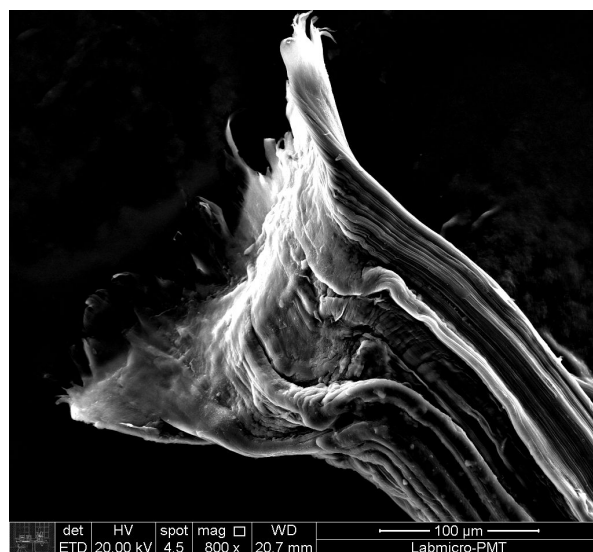
Nas fibras da mistura (29,7% quitina e 70,3% de PEO), a microscopia permitiu observar que a estrutura macroscópica (Figura 4.11a) é composta por um conjunto de fibras submicrométricas e filamentos menores torcidos. Diferentemente da morfologia de rede esponjosa e aleatória observada nos filmes, onde a coagulação ocorreu de forma estática, as fibras exibem um arranjo estrutural anisotrópico. A orientação imposta pelo processo de fiação favorece a formação de fibrilas alinhadas mesmo na fratura frágil, conforme visto na Figura 4.11d e na estrutura altamente laminada da Figura 4.11b. A literatura destaca que processos de fiação geram arquiteturas fibrosas com orientação unidimensional, fundamentais para propriedades mecânicas anisotrópicas (Kakoria; Sinha-Ray, 2018).

Contudo, a heterogeneidade radial da fibra é um ponto crítico observado na 4.11c. Nesta imagem, observa-se nitidamente estruturas mais porosas sendo recobertas com estruturas mais compactas (camadas externas). Isso confirma que o mecanismo de formação de pele-núcleo também atua na escala da fibra durante a coagulação no não-solvente: a camada externa solidifica instantaneamente formando uma "casca" compacta, enquanto o núcleo retém solvente por mais tempo, desenvolvendo porosidade. A formação final da fibra depende, portanto, do equilíbrio entre troca de solvente e a solidificação da PEO-quitina (El Knidri; Laajeb; Lahsini, 2020).

Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV das fibras de 29,7% quitina.



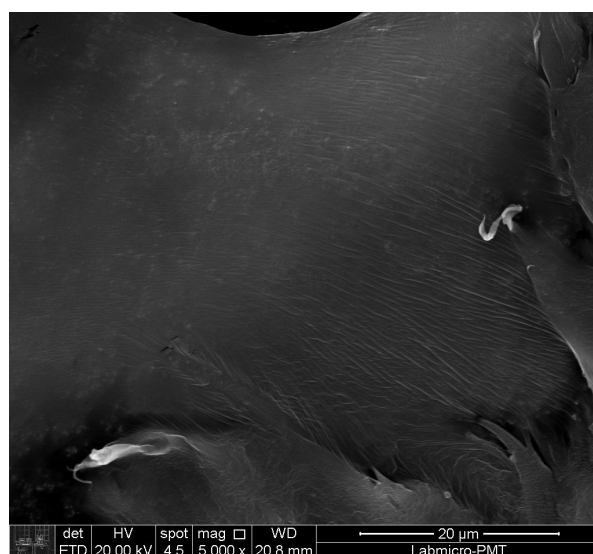
(a) Fibra alongada e torcida (fio composto por filamentos menores) sobre uma superfície pontilhada por orifícios arredondados.



(b) Estrutura altamente fibrosa e laminada, com o material em camadas alongadas e sobrepostas, parecendo ter sido puxado ou rompido.



(c) Estrutura em camadas ou folhas altamente alinhadas e dobradas, com uma região de contraste no meio revelando morfologia rugosa e micro-irregular.



(d) Superfície relativamente lisa, mas com rugosidade ou estrias finas paralelas e presença de pequenos fragmentos ou fibras curtas isoladas.

Fonte: Dados primários obtidos por Marcos Alexandre (2025), no LabMicro/PMT/EPUSP.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho explorou a viabilidade de produção de fibras regeneradas de quitina através de uma rota sustentável, utilizando o líquido iônico acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImAc) e poli(óxido de etileno) (PEO) como agente auxiliar de processamento. Embora o estudo tenha logrado êxito na dissolução da quitina e na formação experimental de filamentos contínuos, os resultados indicam que o material obtido ainda não atingiu os requisitos morfológicos e mecânicos necessários para a aplicabilidade têxtil direta.

A síntese e aplicação do líquido iônico, realizada em colaboração interinstitucional, demonstraram-se eficazes na ruptura das fortes ligações de hidrogênio da quitina, superando a barreira de insolubilidade do biopolímero sem o uso de solventes tóxicos convencionais. A introdução de um sistema ternário de solventes e a incorporação de PEO foram cruciais para conferir a viscoelasticidade mínima necessária à extrusão, permitindo a formação de fibras que não seriam possíveis com a quitina pura devido à sua rigidez excessiva.

Contudo, as caracterizações revelaram limitações estruturais significativas que restringem o uso imediato do material. A análise morfológica (MEV) evidenciou uma estrutura heterogênea do tipo pele-núcleo, onde uma superfície densa encapsula um interior acentuadamente poroso. Essa porosidade interna, decorrente da cinética de troca de solvente durante a coagulação em isopropanol, compromete a integridade mecânica da fibra, impedindo que ela suporte as tensões de tração típicas de processos de tecelagem industrial.

Adicionalmente, as análises térmicas (DSC) e espectroscópicas (FTIR) apontaram para uma interação restrita entre a quitina e o PEO. Embora existam interações específicas evidenciadas pelo deslocamento de bandas no infravermelho, os dados térmicos revelaram um efeito dual sobre a matriz polimérica: observou-se um aumento de cristalinidade em concentrações intermediárias (73,7%) favorecido pela nucleação heterogênea, seguido de uma redução para 42,1% nas misturas com maior teor de quitina, indicando que o excesso de carga impõe restrições estéricas que inibem a ordenação estrutural. Essa falta de homogeneidade molecular contribui para a fragilidade do material final e confirma que a mistura atua mais como uma mistura física compatibilizada do que como uma solução sólida verdadeira.

Em suma, a pesquisa validou com sucesso a rota química "verde" para a solubilização e regeneração da quitina, cumprindo o objetivo de propor alternativas ambientalmente amigáveis. No entanto, para atingir propriedades mecânicas compatíveis com a aplicação têxtil comercial, é imperativo mitigar a formação da estrutura pele-núcleo. Para tal, sugere-se como estratégia futura a redução da agressividade da coagulação, seja pela utilização de banhos mistos (solvente/não-solvente) ou pela redução da temperatura do banho, medidas que desacelerariam a troca de massa

e favoreceriam a formação de fibras mais densas, homogêneas e resistentes.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como desdobramento deste estudo, sugere-se a realização de caracterizações estruturais complementares, especialmente Difractometria de Raios X (DRX), a fim de quantificar alterações na cristalinidade e confirmar possíveis mudanças polimórficas da quitina regenerada. Também se recomenda o uso de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) para investigar o comportamento viscoelástico das fibras e identificar transições vítreas (T_g) sutis não observadas no DSC, permitindo uma avaliação mais precisa da miscibilidade entre as fases. Além disso, a Análise Termogravimétrica (TGA) pode ser empregada para determinar a estabilidade térmica e o teor residual de solvente.

Para validar a aplicabilidade têxtil, é importante realizar ensaios mecânicos de tração em monofilamento, visando determinar a tenacidade e o alongamento na ruptura. Por fim, propõe-se a otimização da taxa de coagulação, de modo a mitigar a porosidade interna e obter fibras com morfologia mais homogênea e densa.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M.; KIM, B.; VELEV, O. D. **Sustainable Biopolymer Colloids: Advances in Morphology for Enhanced Functionalities**. *Langmuir*, v. 41, n. 11, p. 7160–7173, 2025. PMID: 40071655. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5c00013. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c00013>. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c00013>.

AKPAN, E. *et al.* **Chapter 5 - Solubility, degree of acetylation, and distribution of acetyl groups in chitosan**. In: GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. (ed.). **Handbook of Chitin and Chitosan**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 131–164. ISBN 978-0-12-817970-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817970-3.00005-5>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128179703000055>.

ARSHAD, M.; ZUBAIR, M.; ULLAH, A. **Chapter 12 - Miscibility, properties, and biodegradability of chitin and chitosan**. In: GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. (ed.). **Handbook of Chitin and Chitosan**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 377–399. ISBN 978-0-12-817970-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817970-3.00012-2>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128179703000122>.

AUSTEN ANGELL, C.; ANSARI, Y.; ZHAO, Z. **Ionic Liquids: Past, present and future**. *Faraday Discuss.*, The Royal Society of Chemistry, v. 154, p. 9–27, 0 2012. DOI: 10.1039/C1FD00112D. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C1FD00112D>.

AZIMI, B. *et al.* **Cellulose-based fiber spinning processes using ionic liquids**. *Cellulose*, v. 29, n. 6, p. 3079–3129, abr. 2022. ISSN 1572-882X. DOI: 10.1007/s10570-022-04473-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04473-1>.

BAILEY, F.; KOLESKE, J. **Chapter 1 - Introduction**. In: BAILEY, F.; KOLESKE, J. (ed.). **Poly (ethylene Oxide)**. [S. l.]: Academic Press, 1976a. p. 1–4. ISBN 978-0-12-073250-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-073250-0.50005-2>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780120732500500052>.

BAILEY, F.; KOLESKE, J. **Chapter 2 - Preparation of Ethylene Oxide**. In: BAILEY, F.; KOLESKE, J. (ed.). **Poly (ethylene Oxide)**. [S. l.]: Academic Press, 1976b. p. 5–11. ISBN 978-0-12-073250-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-073250-0.50006-4>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780120732500500064>.

BAILEY, F.; KOLESKE, J. **Chapter 3 - Polymerization of Ethylene Oxide**. In: BAILEY, F.; KOLESKE, J. (ed.). **Poly (ethylene Oxide)**. [S. l.]: Academic Press, 1976c. p. 13–28. ISBN 978-0-12-073250-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-073250-0.50007-6>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780120732500500076>.

BAILEY, F.; KOLESKE, J. **Chapter 4 - SOLUTION PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)**. In: BAILEY, F.; KOLESKE, J. (ed.). **Poly (ethylene Oxide)**. [S. l.]: Academic Press, 1976d. p. 29–86. ISBN 978-0-12-073250-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-073250-0.50008-8>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780120732500500088>.

BAILEY, F.; KOLESKE, J. **Chapter 5 - ASSOCIATION COMPLEXES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)**. In: BAILEY, F.; KOLESKE, J. (ed.). **Poly (ethylene Oxide)**. [S. l.]: Academic Press, 1976e. p. 87–104. ISBN

978-0-12-073250-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-073250-0.50009-X>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012073250050009X>.

BAILEY, F.; KOLESKE, J. **Chapter 5 - ASSOCIATION COMPLEXES OF POLY(ETHYLENE OXIDE)**. In: BAILEY, F.; KOLESKE, J. (ed.). **Poly (ethylene Oxide)**. [S. l.]: Academic Press, 1976f. p. 87–104. ISBN 978-0-12-073250-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-073250-0.50009-X>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012073250050009X>.

CAMPANA-FILHO, S. P. *et al.* **Extração, estruturas e propriedades de alfa- e beta-quitina**. Química Nova, FapUNIFESP (SciELO), v. 30, n. 3, p. 644–650, jun. 2007. ISSN 0100-4042. DOI: 10.1590/s0100-40422007000300026. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300026>.

CARAMIA, V. *et al.* **Tailoring the morphology of poly(ethylene oxide)/silver triflate blends: from crystalline to self-assembled nanofibrillar structures**. Nanotechnology, IOP Publishing, v. 24, n. 5, p. 055602, jan. 2013. DOI: 10.1088/0957-4484/24/5/055602. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055602>.

CEYLAN, Z. *et al.* **Chapter 7 - Importance of electrospun chitosan-based nanoscale materials for seafood products safety**. In: GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. (ed.). **Handbook of Chitin and Chitosan**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 195–223. ISBN 978-0-12-817970-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817970-3.00007-9>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128179703000079>.

CHISTY, A. H. *et al.* **Chapter 3 - PEGylated chitin and chitosan derivatives**. In: GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. (ed.). **Handbook of Chitin and Chitosan**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 59–100. ISBN 978-0-12-817970-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817970-3.00003-1>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128179703000031>.

DUAN, B. *et al.* **Recent advances in chitin based materials constructed via physical methods**. Progress in Polymer Science, v. 82, p. 1–33, 2018. ISSN 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.04.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670017301958>.

EL KNIDRI, H.; LAAJEB, A.; LAHSINI, A. **Chapter 2 - Chitin and chitosan: chemistry, solubility, fiber formation, and their potential applications**. In: GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. (ed.). **Handbook of Chitin and Chitosan**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 35–57. ISBN 978-0-12-817970-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817970-3.00002-X>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012817970300002X>.

EL SEOUD, O. A.; JEDVERT, K. *et al.* **Cellulose, chitin and silk: the cornerstones of green composites**. Emergent Materials, v. 5, n. 3, p. 785–810, jun. 2022. ISSN 2522-574X. DOI: 10.1007/s42247-021-00308-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00308-0>.

EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A. *et al.* **Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities**. Biomacromolecules, v. 8, n. 9, p. 2629–2647, 2007. PMID: 17691840. DOI: 10.1021/bm070062i. eprint: <https://doi.org/10.1021/bm070062i>. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bm070062i>.

FANG, B. **Preparação de filmes híbridos de quitina e grafeno utilizando líquidos iônicos**. 2025. Relatório parcial de Iniciação Científica – Universidade de São Paulo, São Paulo.

FENG, M. *et al.* **Chapter 4 - Solubility, chain characterization, and derivatives of chitin**. In: GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. (ed.). **Handbook of Chitin and Chitosan**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 101–129. ISBN

978-0-12-817970-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817970-3.00004-3>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128179703000043>.

FRACKOWIAK, P. *et al.* **Revolutionizing electrospinning: Sustainable solutions through deep eutectic solvents in biopolymer processing.** Journal of Applied Polymer Science, v. 141, n. 34, e55864, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.55864>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.55864>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.55864>.

GALIANO, F. *et al.* **Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications.** Journal of Membrane Science, v. 564, p. 562–586, 2018. ISSN 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.059>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738818313097>.

KAKORIA, A.; SINHA-RAY, S. **A Review on Biopolymer-Based Fibers via Electrospinning and Solution Blowing and Their Applications.** Fibers, v. 6, n. 3, 2018. ISSN 2079-6439. DOI: 10.3390/fib6030045. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6439/6/3/45>.

KARTIK, R. *et al.* **Chemical Modifications of Chitin and Chitosan Fibers and Filaments: A Review.** Macromolecular Chemistry and Physics, v. 226, n. 12, p. 2400422, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.202400422>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/macp.202400422>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/macp.202400422>.

KIM, T.; KIM, D.; PARK, Y. **Recent progress in regenerated fibers for “green” textile products.** Journal of Cleaner Production, v. 376, p. 134226, 2022. ISSN 0959-6526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134226>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652622037982>.

KOSTAG, M.; EL SEOUD, O. A. **Sustainable biomaterials based on cellulose, chitin and chitosan composites - A review.** Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, v. 2, p. 100079, 2021. ISSN 2666-8939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100079>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666893921000475>.

MALLIK, A. K. *et al.* **Chapter 6 - Chitin nanomaterials: preparation and surface modifications.** In: GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. (ed.). **Handbook of Chitin and Chitosan.** [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 165–194. ISBN 978-0-12-817970-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817970-3.00006-7>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128179703000067>.

MAREKHA, B. A. *et al.* **Intermolecular interactions in mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium acetate and water: Insights from IR, Raman, NMR spectroscopy and quantum chemistry calculations.** Journal of Molecular Liquids, v. 210, p. 227–237, 2015. Mesoscopic structure and dynamics in ionic liquids. ISSN 0167-7322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.015>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215300878>.

MARGOUTIDIS, G. *et al.* **Mechanochemical Amorphization of alpha-Chitin and Conversion into Oligomers of N-Acetyl-d-glucosamine.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 6, n. 2, p. 1662–1669, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02870. eprint: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02870>. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02870>.

AL-MOALEMI, H.; RAZAK, S. I. A.; MOHD BOHARI, S. P. **ELECTROSPUN SODIUM ALGINATE/POLY(ETHYLENE OXIDE) NANOFIBERS FOR WOUND HEALING APPLICATIONS: CHALLENGES AND FUTURE DIRECTIONS.** Cellulose Chemistry and Technology, v. 56, p. 251–270, maio 2022. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.23.

NOVIKOV, V. Y. *et al.* **Mechanism of Heterogeneous Alkaline Deacetylation of Chitin: A Review.** *Polymers*, v. 15, n. 7, 2023. ISSN 2073-4360. DOI: 10.3390/polym15071729. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/7/1729>.

PILLAI, C.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. **Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation.** *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 7, p. 641–678, 2009. ISSN 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000318>.

PUCIĆ, I.; JURKIN, T. **FTIR assessment of poly(ethylene oxide) irradiated in solid state, melt and aqueous solution.** *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 9, p. 1426–1429, 2012. Proceedings of the 12th Tihany Symposium on Radiation Chemistry. 27 August - 1 September 2011, Zalakaros, Hungary. ISSN 0969-806X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.12.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X11004749>.

QIN, Y. *et al.* **Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers.** *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 12, n. 6, p. 968, 2010. ISSN 1463-9270. DOI: 10.1039/c003583a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C003583A>.

RAVI KUMAR, M. N. V. **A review of chitin and chitosan applications.** *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000. ISSN 1381-5148. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514800000389>.

RINAUDO, M. **Chitin and chitosan: Properties and applications.** *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006. ISSN 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670006000530>.

SHAMSHINA, J. L.; BERTON, P. **Use of Ionic Liquids in Chitin Biorefinery: A Systematic Review.** *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 8, 2020. ISSN 2296-4185. DOI: 10.3389/fbioe.2020.00011. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/bioengineering-and-biotechnology/articles/10.3389/fbioe.2020.00011>.

WELTON, T. **Ionic liquids: a brief history.** *Biophysical Reviews*, v. 10, n. 3, p. 691–706, jun. 2018. ISSN 1867-2469. DOI: 10.1007/s12551-018-0419-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0419-2>.

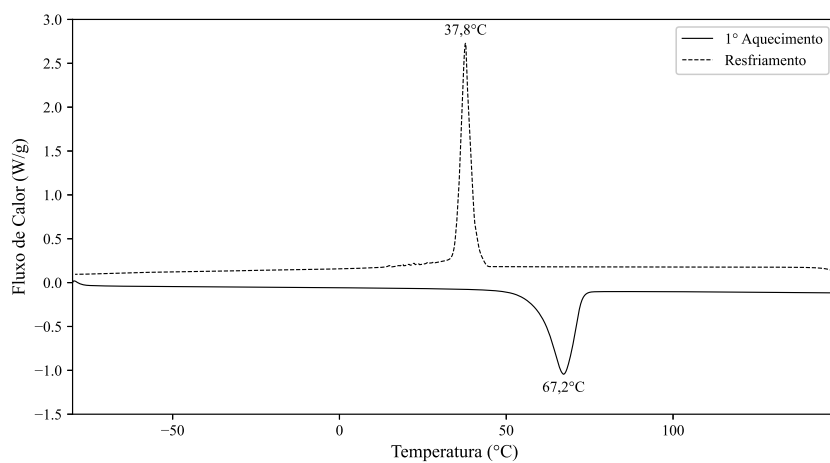
WU, Y. *et al.* **A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin.** *Polymer*, v. 49, n. 9, p. 2321–2327, 2008. ISSN 0032-3861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.027>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108002632>.

APÊNDICE A — TERMOGRAMAS INDIVIDUAIS E ANÁLISE DE DERIVADAS (DSC)

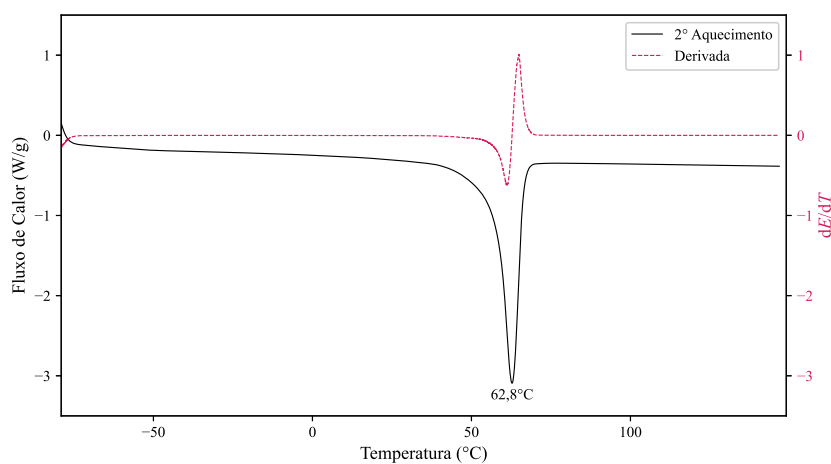
Este apêndice apresenta os termogramas detalhados das amostras de Poli(óxido de etileno) (PEO), quitina e suas misturas, obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Diferentemente das curvas comparativas apresentadas na seção 4.3, os gráficos abaixo exibem os dados isolados para cada composição, incluindo a curva da primeira derivada do fluxo de calor (em vermelho/tracejado).

A análise da derivada foi fundamental para identificar transições térmicas sutis, permitindo a determinação precisa da temperatura de transição vítrea (T_g) através do ponto de inflexão da curva de resfriamento ou aquecimento. Adicionalmente, esta ferramenta matemática foi utilizada para confirmar a separação de picos de fusão sobrepostos na amostra com 38,8% de quitina, evidenciando a heterogeneidade cristalina do material.

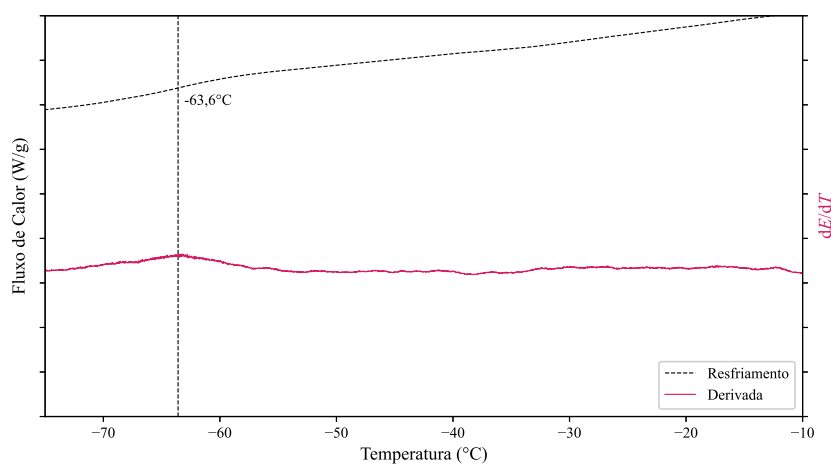
Figura A.1 – Curva DSC do PEO puro: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada; (c) identificação da T_g .



(a) Curvas do primeiro aquecimento e resfriamento.



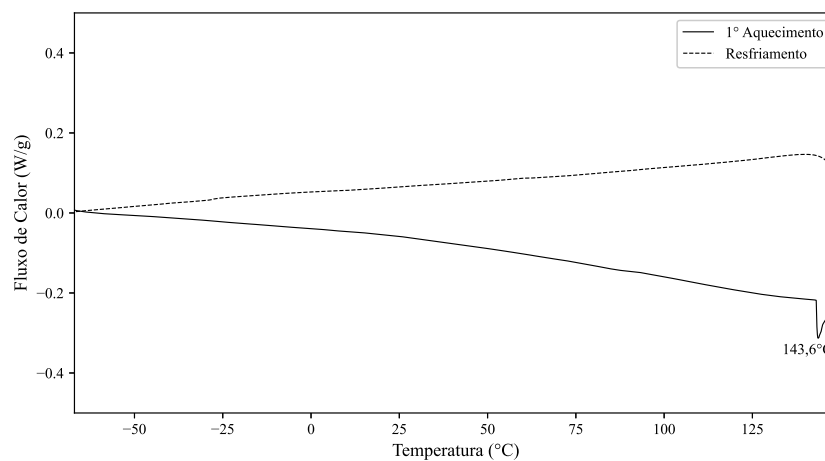
(b) Curvas do segundo aquecimento e sua derivada.



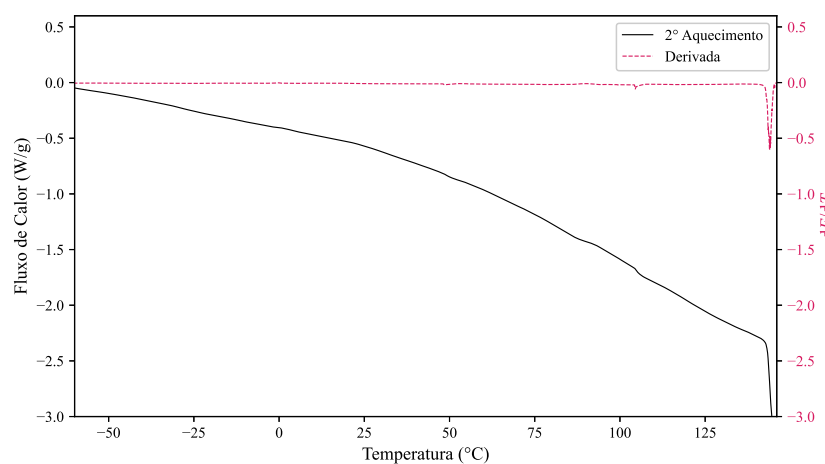
(c) Curvas do resfriamento e sua derivada (identificação da T_g).

Fonte: Elaboração própria (2025).

Figura A.2 – Curva DSC da quitina pura: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada.



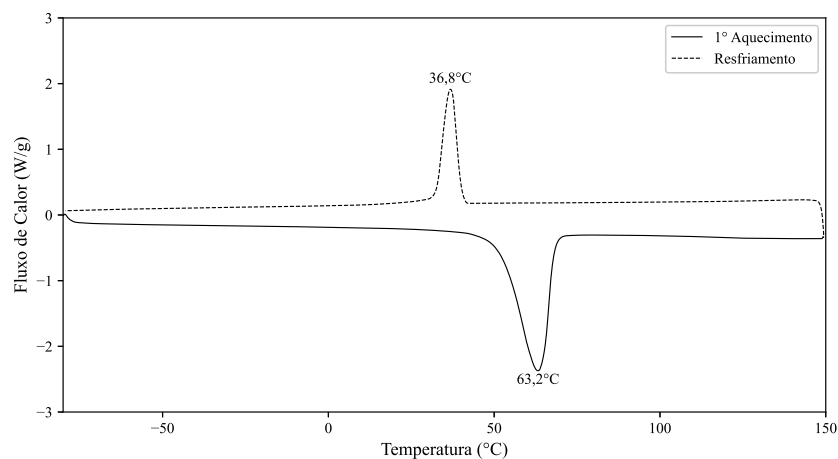
(a) Curvas do primeiro aquecimento e resfriamento.



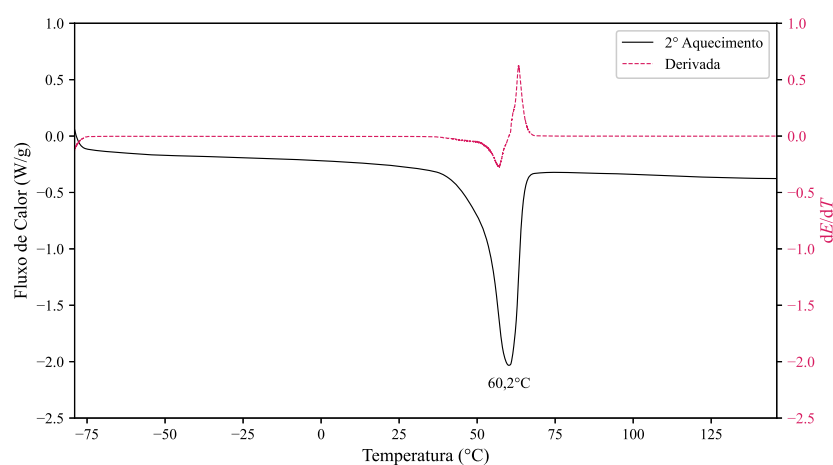
(b) Curvas do segundo aquecimento e sua derivada.

Fonte: Elaboração própria (2025).

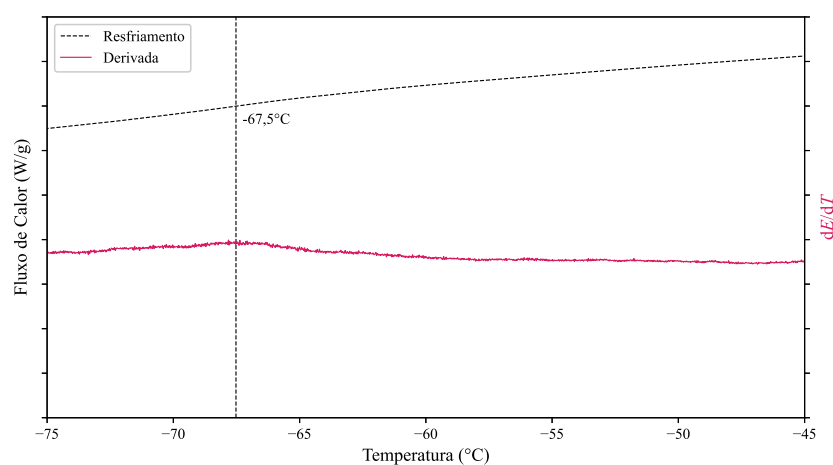
Figura A.3 – Curva DSC da mistura 29,7% quitina: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada; (c) identificação da T_g .



(a) Curvas do primeiro aquecimento e resfriamento.



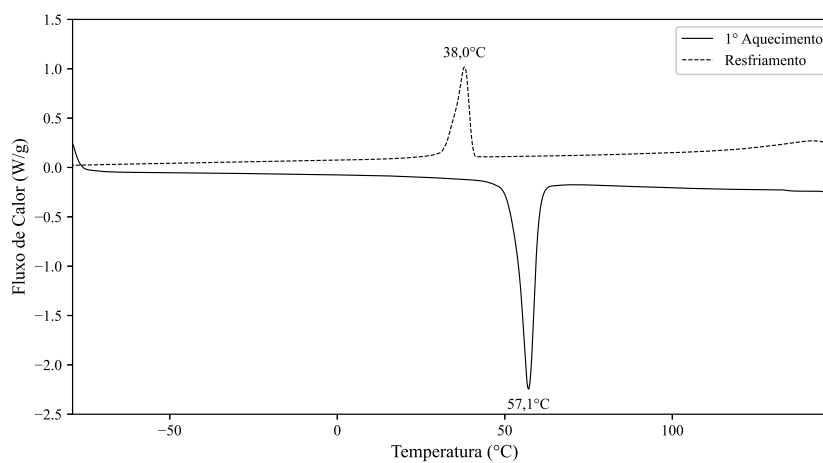
(b) Curvas do segundo aquecimento e sua derivada.



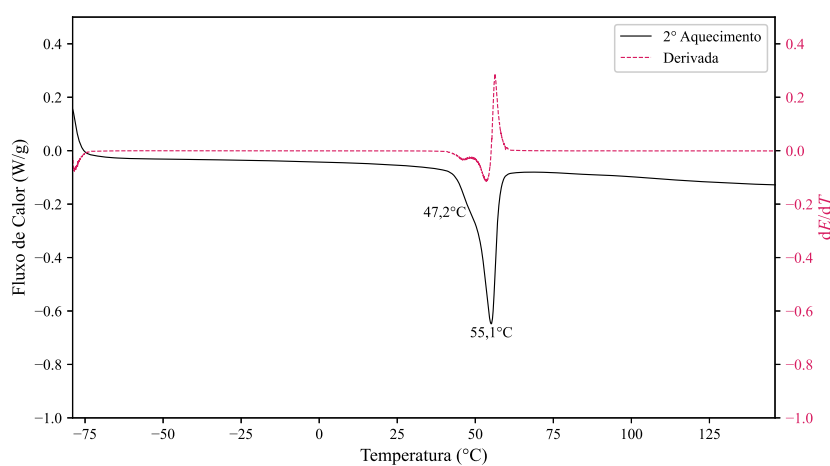
(c) Curvas do resfriamento e sua derivada (identificação da T_g).

Fonte: Elaboração própria (2025).

Figura A.4 – Curva DSC da mistura 38,8% quitina: (a) curvas do primeiro aquecimento e resfriamento; (b) curvas do segundo aquecimento e sua derivada.



(a) Curvas do primeiro aquecimento e resfriamento.



(b) Curvas do segundo aquecimento e sua derivada.

Fonte: Elaboração própria (2025).