

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

FILIPE DE ALMEIDA ARAÚJO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA NANOFIBRA DE
POLICARBONATO RECICLADO PELA TÉCNICA *BLOW-SPINNING***

**RIO DE JANEIRO
2021**

FILIFE DE ALMEIDA ARAÚJO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA NANOFIBRA DE
POLICARBONATO RECICLADO PELA TÉCNICA *BLOW-SPINNING*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber, D.Sc.

Rio de Janeiro

2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

de Almeida Araújo, Filipe.

Produção e caracterização de uma nanofibra de policarbonato reciclado pela técnica *blow-spinning* / Filipe de Almeida Araújo. – Rio de Janeiro, 2021.

86 f.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Engenharia de Materiais, 2021.

1. nanofibra. 2. policarbonato. 3. *solution blow spinning*. i. Pondé Weber, Ricardo (orient.) ii. Título

FILIPE DE ALMEIDA ARAÚJO

Produção e caracterização de uma nanofibra de policarbonato reciclado pela técnica *blow-spinning*

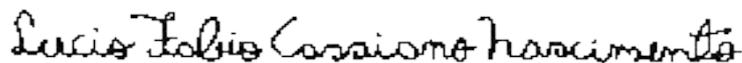
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber.

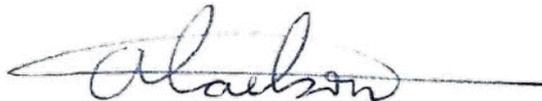
Aprovado em Rio de Janeiro, 02 de dezembro de 2021, pela seguinte banca examinadora:



Prof. **Ricardo Pondé Weber** - D.Sc. do IME - Presidente



Prof. **Lucio Fabio Cassiano Nascimento** - D.Sc. do IME



Prof. **Alaelson Vieira Gomes** - D.Sc. do IME



Prof^a. **Patricia Soares da Costa Pereira** - D.Sc. da UEZO

Rio de Janeiro
2021

*Este trabalho é dedicado a minha família,
Alacid, Elizete, Tiago e a Lucky e Black.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a minha família que me apoiou durante minha estadia no Rio de Janeiro e em minha decisão de iniciar o mestrado.

Agradeço ao meu orientador Prof. Ricardo Pondé Weber por me receber no laboratório e pela inspiração e orientação.

Agradeço aos meus colegas que caminharam comigo na jornada e aos integrantes do laboratório de polímeros, que me apoiaram durante os trabalhos e me ensinaram muito sobre essa área.

Agradecimentos especiais ao Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano (IMA-UFRJ) e ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM) pelo apoio e disponibilidade de realizar ensaios, contribuindo imensamente para a evolução deste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Apoio à Pessoal de Ensino Superior), pelo suporte financeiro deste projeto.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

RESUMO

Polímeros possuem um desafio recorrente relacionado ao seu descarte incorreto ao meio ambiente, levando a graves impactos ambientais. Existem métodos de reciclagem que podem ser aplicados a polímeros entretanto os mesmos possuem desvantagens, gerando uma motivação contínua para a obtenção de novos métodos de reciclagem e degradação segura. Dentre os polímeros utilizados pela indústria o policarbonato possui uma crescente demanda global devido ao seu uso em vários setores e a suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas. Surgindo como um novo método de produção de nanofibras, a técnica *solution blow spinning* permite a obtenção de fibras com diâmetros nanométricos de diferentes tipos de polímeros termoplásticos. É um processo de baixo custo com aplicações em diversas áreas, apresentando um potencial de se tornar uma nova alternativa de reprocessamento e reciclagem de materiais. O objetivo deste trabalho foi o de produzir nanofibras através de rejeitos industriais de policarbonato, isto é, através de um processo de reciclagem secundária. Os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstraram uma melhora gradual da morfologia e uma redução do diâmetro das fibras com o aumento da concentração do policarbonato utilizado, atingindo diâmetros nanométricos a partir da concentração de 18% w/v e morfologia ideal a partir de 20%w/v. A análise de Espectroscopia no Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR) não apresentou novos picos nem expressivas variações nos picos do material, confirmando o resultado pela cromatografia de permeação em gel (GPC), que o processo de produção das nanofibras não produziu quebra das ligações na macromolécula do policarbonato. As análises de TGA e DSC das amostras das nanofibras apresentaram comportamentos térmicos similares do policarbonato utilizado para o processamento, indicando não ter ocorrido o surgimento de cristalinidade do material bem como mudanças significativas de suas propriedades termoplásticas.

Palavras-chave: nanofibra. policarbonato. *solution blow spinning*.

ABSTRACT

Polymers have a recurring challenge in respect to its incorrect disposal in the environment, creating grave environmental impacts. There are recycling methods for polymers however those also have disadvantages, creating a continuous interest in obtaining new recycling methods and secure degradation. Between the polymer types used by the industries, the polycarbonate possesses an increasing global demand for its use in multiple industry sectors, due to their excellent thermal and mechanical properties. Coming as a new method of nanofiber production the blow spinning processing allows the production of fibers with nanometric diameter from different types of thermoplastic polymers. It is a low cost process with applications in many areas, presenting the potential to become a new alternative for material recycling and reprocessing. This work objective was the production of nanofibers using polycarbonate industrial waste, that is, obtaining a product by means of secondary recycling. The obtained scanning electron microscopy (SEM) results demonstrate a gradual improvement on fiber morphology and a reduction on fiber diameter with increasing polycarbonate concentration, achieving nanometric diameter starting from a concentration of 18%w/v and ideal morphology starting from 20%w/v. The Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) analysis did not display any new peaks nor peak variations on the material, confirming the results obtained by the gel permeation chromatography (GPC), where the nanofiber processing did not produce chain breakage on the polycarbonate macromolecule. The TGA and DSC analysis of the nanofiber samples showed similar thermal behavior to the unprocessed polycarbonate indicating the non occurrence of crystallinity in the material as well significant changes on its thermoplastic properties.

Keywords: nanofibers. polycarbonate. solution blow spinning.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Classificação dimensional de nanomateriais	22
Figura 2.2 – Demonstração do crescimento no número de artigos em nanofibras poliméricas no período de 2010 a 2019 onde: (a) artigos publicados e (b) citações realizadas.	23
Figura 2.3 – Diagrama de um sistema de <i>Electrospinning</i>	24
Figura 2.4 – Diagrama de um sistema de <i>Melt Electrospinning</i>	25
Figura 2.5 – Diagrama de um sistema de <i>Near Field Electrospinning</i> com coletor móvel	26
Figura 2.6 – Diagrama de um sistema de <i>Coaxial Electrospinning</i>	26
Figura 2.7 – Sistema de <i>Meltblowing</i>	27
Figura 2.8 – Sistema de <i>Meltblowing</i>	28
Figura 2.9 – Sistema de <i>Blow spinning</i>	29
Figura 2.10 – Comparação da zona de início de oscilação de um jato entre valores previsto (esquerda) e observação experimental (direita)	31
Figura 2.11 – Sistema de <i>core-shell blowing</i>	32
Figura 2.12 – Alinhamento de nanofibra por guia de fio	33
Figura 2.13 – Imagem micrografia de fibras de PLA em diferentes concentrações de solução (a) 4, (b) 6 e (c) 8% peso a 8000	35
Figura 2.14 – Estrutura química do policarbonato	37
Figura 2.15 – Esquematização do processo de policondensação interfacial do policarbonato	38
Figura 2.16 – Dependência das (a) taxas de deformação e (b) temperatura no policarbonato	39
Figura 2.17 – Microscopia ótica de policarbonato por electrospinning em (a) 10% peso com solvente de THF e (b) 15% peso com solvente mistura de THF e DMF a 700x	41
Figura 2.18 – Microscopia ótica de policarbonato por electrospinning em (a) 23% de peso com solvente 100% clorofórmio e (b) 23% peso com 70% clorofórmio a 300x	41
Figura 2.19 – Concentração de beads por taxas de solvente utilizadas	42
Figura 2.20 – Microscopia eletrônica de varredura da formação de beads por aumento de concentração de THF a 1000x	43
Figura 2.21 – Microscopia eletrônica de varredura de fibras de policarbonato processadas por electrospinning utilizando como aditivos (a) Polisobato 80 e (b) brometo de cetrimônio a 1000x	43
Figura 2.22 – Curvas de DSC e TGA para policarbonato granulado e nanofibra	44
Figura 2.23 – Curva TGA de nanofibra de policarbonato a 22%/peso de PC	45

Figura 3.1 – Policarbonato como recebido	48
Figura 3.2 – Fluxograma do processo	50
Figura 3.3 – Modelo de sistema de <i>blow spinning utilizado</i>	50
Figura 3.4 – Bico de um aerógrafo de dupla ação	51
Figura 4.1 – Fibras depositadas em folha de alumínio em 16%w/v a 60psi	53
Figura 4.2 – Fibras depositadas em folha de alumínio em 17%w/v a 60psi	54
Figura 4.3 – Fibras depositadas em folha de alumínio em 18%w/v a 60psi	54
Figura 4.4 – MEV de uma amostra em 10% w/v e 60 psi a 1000x	55
Figura 4.5 – MEV de uma amostra em 12% w/v e 60 psi a 1000x	56
Figura 4.6 – MEV de uma amostra em 15% w/v e 60 psi a 1000x	56
Figura 4.7 – MEV de uma amostra em 16% w/v e 60 psi a 100x	57
Figura 4.8 – MEV de uma amostra em 16% w/v e 60 psi a 500x	58
Figura 4.9 – MEV de uma amostra em 16% w/v e 60 psi a 1000x	58
Figura 4.10–MEV de uma amostra em 17% w/v e 60 psi a 500x	59
Figura 4.11–MEV de uma amostra em 17% w/v e 60 psi a 2000x	59
Figura 4.12–MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 100x	60
Figura 4.13–MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 1000x	61
Figura 4.14–MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 4000x	61
Figura 4.15–MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 4000x	62
Figura 4.16–MEV de uma amostra em 19% w/v e 60 psi a 15000x	63
Figura 4.17–MEV de uma amostra em 19% w/v e 60 psi a 50000x	63
Figura 4.18–MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 1000x	64
Figura 4.19–MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 15000x	65
Figura 4.20–MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 20000x	65
Figura 4.21–MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 35000x	66
Figura 4.22–MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 500x	67
Figura 4.23–MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 10000x	67
Figura 4.24–MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 15000x	68
Figura 4.25–MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 50000x	68
Figura 4.26–Espectro em Transmitância das amostras com 17%w/v a 21%w/v . . .	69
Figura 4.27–Fluxograma da nova separação amostral	70
Figura 4.28–Espectro em Transmitância das amostras com 19%w/v a 21%w/v . . .	71
Figura 4.29–Termograma comparativo das amostras com 19%w/v a 21%w/v e o policarbonato como recebido (PC)	72
Figura 4.30–Termograma da nanofibra produzida em 19%w/v	72
Figura 4.31–Termograma da nanofibra produzida em 20% w/v	73
Figura 4.32–Termograma da nanofibra produzida em 21% w/v	73
Figura 4.33–Curva DSC das fibras de policarbonato em 19% w/v a 21% w/v em primeiro e segundo aquecimento	75

Figura 4.34–Curva DSC do policarbonato como recebido (PC) e solubilizado (PC SOL) em primeiro e segundo aquecimento	75
Figura 4.35–Curva DSC do policarbonato em 19% w/v a 21% w/v em segundo aquecimento	76
Figura 4.36–Curva GPC do policarbonato como recebido (PC)	77
Figura 4.37–Curva GPC da nanofibra de policarbonato em 21% w/v	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparativo das técnicas <i>Solution Electrospinning</i> e <i>Melt Electrospinning</i>	25
Tabela 2.2 – Classificações de Polímeros	36
Tabela 3.1 – Amostragem em função de concentração e pressão de trabalho (bico) .	49
Tabela 4.1 – Valores de índice de oxidação para 19% a 21% w/v	70
Tabela 4.2 – Início da decomposição e perda de massa máxima das amostras	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
EPI	Equipamento de Proteção Individual
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
DS	C Calorimetria diferencial de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
GPC	Cromatografia de permeação em gel
SBS	Solution Blow Spinning
PC	Polycarbonato
PCL	Policaprolactona
PEO	Polietinelo glicol
PLA	Poliácido láctico
MELT	Fosgenação direta
TWEEN	Polisorbato 80
CTAB	Brometo de cetromônio

LISTA DE SÍMBOLOS

Γ	Letra grega Gama
Λ	Lambda
ζ	Letra grega minúscula zeta
\in	Pertence
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
mm	Milímetro
μm	Micrometro
nm	Nanômetro
M_w	Massa molecular
N_a	Número de Avogrado
w/v	Peso por volume
$\text{mPa} \cdot \text{s}$	Mega pascoal por segundo
psi	Pressão em libra-força por polegada quadrada
T	Temperatura
V	Velocidade
hm	Coefficiente de transferência de massa
$C_{s,eq}$	Fração de volume de vapor de solvente na superfície do jato
$C_{s,\infty}$	Fração de volume de vapor de solvente longe do jato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVA	19
1.2	OBJETIVO	20
1.2.1	OBJETIVO GERAL	20
1.2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	20
2	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	21
2.1	NANOFIBRAS	21
2.2	PROCESSAMENTO DE NANOFIBRAS	23
2.2.1	<i>ELECTROSPINNING</i>	23
2.2.2	<i>MELTBLOWING</i>	27
2.2.3	DEPOSIÇÃO QUÍMICA AO VAPOR	28
2.3	<i>BLOW SPINNING</i>	28
2.4	VARIÁVEIS DE PROCESSO	32
2.4.1	TAXA DE FLUXO	32
2.4.2	DIÂMETRO DO BICO	33
2.4.3	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO	34
2.5	PRECURSORES POLIMÉRICOS	35
2.6	POLICARBONATO	36
2.7	NANOFIBRAS DE POLICARBONATO	40
2.8	MORFOLOGIA DE NANOFIBRAS	40
2.9	COMPORTAMENTO TÉRMICO DE NANOFIBRAS	44
2.10	RECICLAGEM PLÁSTICA	45
2.11	ANÁLISE FATORIAL	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	MATERIAIS	47
3.1.1	POLICARBONATO	47
3.1.2	CLOROFÓRMIO	48
3.2	DELINEAMENTO AMOSTRAL	48
3.3	PROCESSAMENTO POR <i>BLOW SPINNING</i>	49
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
3.5	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	51
3.5.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	51
3.5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	52
3.5.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	52

3.5.4	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO POR GEL (GPC)	52
4	RESULTADOS	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO VISUAL DO MATERIAL PROCESSADO	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	55
4.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	69
4.3.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	69
4.3.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	71
4.3.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	74
4.3.4	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	77
5	CONCLUSÃO	78
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) se tornaram itens fundamentais desde o início da pandemia do coronavírus. A máscara ou respirador N95, por exemplo, é capaz de filtrar até 95% as partículas transportadas pelo ar, essencial para funcionários da área da saúde. Neste contexto, a alta demanda tem provocado desabastecimento, levando a escassez, onerando os gastos com saúde e gerando situações inseguras com reuso deste EPIs (OLIVEIRA; LUCAS, 2021).

Devido ao aumento exponencial da demanda por EPIs e conseqüentemente falta de máscaras faciais com filtração adequada para vírus, a procura por novos materiais que proporcionem tais proteções se tornou prioritário nas atuais pesquisas (WU et al., 2020).

Máscaras N95 utilizam filtros de microfibras obtidos usualmente pela técnica “melt blowing”, entretanto, as nanofibras são potenciais substitutos às microfibras e filmes finos utilizados na produção de máscaras ou respiradores faciais, devido à suas propriedades (ULLAH e colab., 2020). Nanofibras apresentam maior área superficial, morfologia uniforme, consistência em suas propriedades estruturais e maior citocompatibilidade, demonstrando não serem agressivas ao corpo humano (SOUSA; REZENDE; FRANCO, 2021; ULLAH et al., 2020).

Nanofibras são definidas como fibras com diâmetros em escala nanométrica, que podem ser produzidas de materiais poliméricos em solução ou em estado fundido. Estes materiais são aplicados em múltiplas áreas, como por exemplo, médica, produção de filtros, e em estruturas aeroespaciais (GOGOTSI, 2006).

Os métodos de produção de nanofibras mais comuns são classificados como “electrospinning” e “blow spinning”. Cada técnica envolve um tipo de desvantagem, onde a mais comum é a necessidade de uso de materiais termoplásticos. A técnica proposta por Medeiros para produção de nanofibras (MEDEIROS et al., 2010) consiste no uso de uma seringa com uma bomba a fim de injetar uma solução através de um aparato.

O sistema de *blow spinning* consiste em bicos concêntricos, que bombeiam a solução polimérica através de um bico interno, enquanto um gás em alta velocidade constante flui através do bico externo. Os componentes presentes no sistema consistem em: gás pressurizado, bico, bomba de injeção e placa coletora (ANSTEY et al., 2021). A técnica possibilita a obtenção de fibras a partir de diferentes materiais poliméricos, por meio de um processo de solubilização em solução.

O policarbonato é um polímero termoplástico sintetizado por condensação, muito utilizado em moldagem por injeção, devido às suas propriedades físicas e mecânicas. O policarbonato possui resistência ao calor e ductilidade ao impacto, conferindo a ele o

nome de material de engenharia, permitindo a aplicação em múltiplos setores industriais incluindo os hospitalares eletrônicos e automotivos (EBEWELE, 2000).

O uso do policarbonato como matéria-prima no processo de *blow spinning* é proveniente de estudos anteriores em *electrospinning* (HSIAO et al., 2010; DAYONG et al., 2009). A produção de fibras a partir de materiais recicláveis pode ser observada por meio da técnica *melt spinning* (TULADHAR; YIN, 2019) na obtenção de fibras de escala comercial e na produção de fibras de PET reciclado (SANTOS; RAMOS; FROLLINI, 2020).

Em 2015, a ONU levou a público uma nova agenda para o ano de 2030 com 17 planos de Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), onde se estende aos aspectos sociais e econômicos da sociedade e meio ambiente por meio de dois fatores principais, segurança econômica e sustentabilidade ambiental (ARORA; MISHRA, 2019). Dentre os fatores são destacados a conservação e sustentabilidade dos oceanos, promover eco sistemas sustentáveis, promoção de meios industriais sustentáveis e meios de produção sustentáveis.

A escassez de matéria-prima causada pela alta demanda de material polimérico, gera a necessidade de materiais alternativos para a produção de máscara de proteção e respiradores. Assim o uso de nanofibras de material reciclado na produção de máscaras de proteção se torna uma alternativa, além de possivelmente, mais barata e menos impactante ao meio ambiente quando comparadas a processos de *electrospinning* (ALVARENGA; CORREA, 2021; ANSTEY et al., 2021). Tais fatores também impulsionam os parâmetros de desenvolvimento sustentável proposto pela ONU, por meio de redução de material polimérico descartado aos oceanos, protegendo a vida marinha e qualidade da água, ao mesmo em se obtém um processamento de material sustentável, com boas qualidades e baixo custo por meio de técnicas de reciclagem.

1.1 Justificativa

Um dos problemas mais comuns relacionados a produtos poliméricos é o seu descarte inadequado no meio ambiente, levando séculos para sua degradação. Prolongar sua vida útil ou reutilizar o material para produção de um novo produto por meio de reciclagem, é uma solução viável para minimizar os impactos ambientais.

Policarbonatos são polímeros, com boas propriedades mecânicas, utilizados em aplicações estruturais. A demanda mundial cresceu em torno de 5% no período de 2010 a 2016, produzindo cerca de 4,5 milhões de toneladas de PC no período. É uma classe de polímero termoplástico, que é usualmente processado por meios de injeção e extrusão, gerando rebarbas como resíduo (MARTÍNEZ et al., 2016).

O reuso de rejeito de policarbonato é realizado por meio de moagem mecânica e reprocessado por extrusão. Entretanto, o policarbonato reciclado por esse processo geralmente resulta em mudanças negativas nas propriedades do polímero devido aos efeitos de envelhecimento térmico (WU et al., 2018).

O processo por solution blow spinning é uma técnica que permite a obtenção de fibras de diferentes polímeros termoplásticos com diâmetros da ordem de nanômetros em larga escala, com baixo custo, evitando descarte inadequado no meio ambiente e assim reduzindo impactos ambientais.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a obtenção de nanofibras de policarbonato produzidas através de rejeitos industriais, ou seja por meio de reciclagem secundária das rebarbas remanescentes de um processo de injeção polimérica.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi produzir uma nanofibra de policarbonato reciclado, oriundo de rejeitos industriais, por meio da técnica *blow spinning*, bem como verificar se as propriedades deste material foram alteradas durante o processamento.

1.2.2 Objetivo Específico

1. Solubilizar os rejeitos de policarbonato, e produzir a nanofibra por meio da técnica *blow spinning*;
2. Avaliar se o processo produziu nanofibras através da microscopia eletrônica de varredura;
3. Caracterizar o policarbonato antes e após o processamento por meio das técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), com a finalidade de identificar possíveis mudanças nas propriedades térmicas destes materiais;
4. Avaliar possíveis mudanças estruturais nas macromoléculas do policarbonato antes e após seu processamento utilizando a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), bem como o peso molecular dos mesmos pela Cromatografia de Permeação em Gel (GPC);

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Nanofibras

São materiais com alta razão de aspecto, ou seja, comprimento muito maior que o diâmetro. Sendo que o diâmetro está em escala nanométrica. Nanofibras poliméricas são materiais anisotrópicos, com alta resistência na direção da fibra, flexíveis e com alta área superficial (GOGOTSI, 2006).

Quanto maior é a redução do diâmetro de uma fibra maior sua área superficial. No caso de nanofibras este aumento de área superficial pode atingir valores de $10000m^2/g$. Esta redução do diâmetro pode afetar a bioatividade, assim como as propriedades mecânicas, químicas e elétricas. Por exemplo, a redução de um diâmetro de fibra de $10\mu m$ a $1000nm$ gera um aumento de flexibilidade da ordem de milhões (KO; WAN, 2014). O aumento da bioatividade gerado pelo aumento da área superficial facilita a adesão de células à nanofibra, assim permitindo o crescimento celular. Esta redução dimensional também afeta o tempo de resposta das fibras a estímulos elétricos bem como a capacidade de transmissão de carga elétrica, aumentando simultaneamente os efeitos de retificação gerando desta forma um melhor transporte de carga através de um nanofibra (KO; WAN, 2014).

As fibras possuem maior resistência mecânica unidirecional quando comparadas as formas volumétricas tridimensionais. A redução do diâmetro da fibra tende a aumentar a resistência mecânica de forma exponencial. Fibras com menores dimensões possuem menor probabilidade de ocorrência de defeitos, conseqüentemente maior resistência mecânica (KO; WAN, 2014; RAMALINGAM; RAMAKRISHNA, 2017).

Materiais nanoparticulados podem ser classificados de acordo com sua forma e número de dimensões: zero dimensional (0-D), unidimensional (1-D), bidimensional (2-D) e tridimensional (3-D). As classificações são relativas aos números de dimensões que se encontram na escala de 1 a $100nm$ como exibido pela Figura 2.1 (MUBARAK et al., 2020; THAKUR, 2021).

Materiais 0-D possuem todas as dimensões em nanoescala exibindo formas esféricas e em *clusters*, como nanopartículas de ouro e fulerenos. Materiais 1-D possuem uma de suas dimensões fora da nanoescala, classificados em nanofios, nanofibras e nanotubos, como os nanotubos de carbono. Materiais 2-D possuem duas de suas dimensões fora da nanoescala, como seu comprimento e largura, são encontrados em formas de filmes e placas como o grafeno. Materiais 3-D possuem todas suas dimensões fora da nanoescala, são encontrados em estrutura tridimensional como o, grafite (HUSSAIN, 2020).

Nanofibras produzidas por meio de precursores poliméricos se encontram em rápida

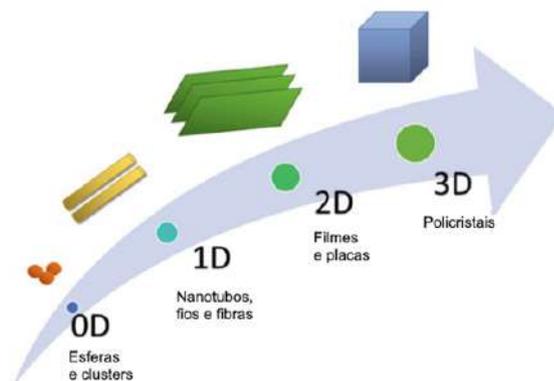


Figura 2.1 – Classificação dimensional de nanomateriais

Fonte: (MUBARAK et al., 2020)

escala de desenvolvimento em tecnologia de nanomateriais. Variados tipos de sistemas de produção, como o processamento por electrospinning, permitem a obtenção de múltiplos tipos de nanofibras para diferentes propósitos (H.RENEKER; FONG, 2006).

O desenvolvimento contínuo de sistemas de produção de nanofibras aprimorou o escopo de utilização desses materiais em uma gama de aplicações. Pesquisas atuais relacionam o uso de nanofibras a fabricação, caracterização e aplicação de sistemas de produção de tecnologias para as áreas da saúde, energia, automotiva e aeroespaciais (BARHOUM; BECHELANY, 2019).

A relevância de nanofibras poliméricas pode ser observada a partir do número crescente de artigos publicados nos últimos anos. Uma rápida pesquisa na Web of Science (Thomson Reuters) utilizando as palavras-chaves “nanofiber” e “polymer” no período de 2010 a 2019, revela um aumento exponencial tanto em publicações, (Figura 2.2 (a)), quanto em citações de artigos (Figura 2.2 (b)) (SANTOS et al., 2020).

Aplicações atuais de nanofibras possibilitam a produção de filtros, máscaras e respiradores (WU, Huai-Liang e colab., 2020), e aplicações em engenharia de tecidos (GHAEE et al., 2019). Fibras utilizadas em tais propósitos atualmente possuem tamanho em escala micro e são obtidas em uma variedade de polímeros. Entre 2010 e 2019, cerca de 100 diferentes categorias de polímeros haviam sido transformadas em nanofibras, em diâmetros variando entre 1 a 3 nm. Múltiplos métodos de fabricação de nanofibras foram desenvolvidos durante os anos de forma a obter certas características desejadas do polímero ou de forma a facilitar o processamento. (BARHOUM; BECHELANY, 2019).

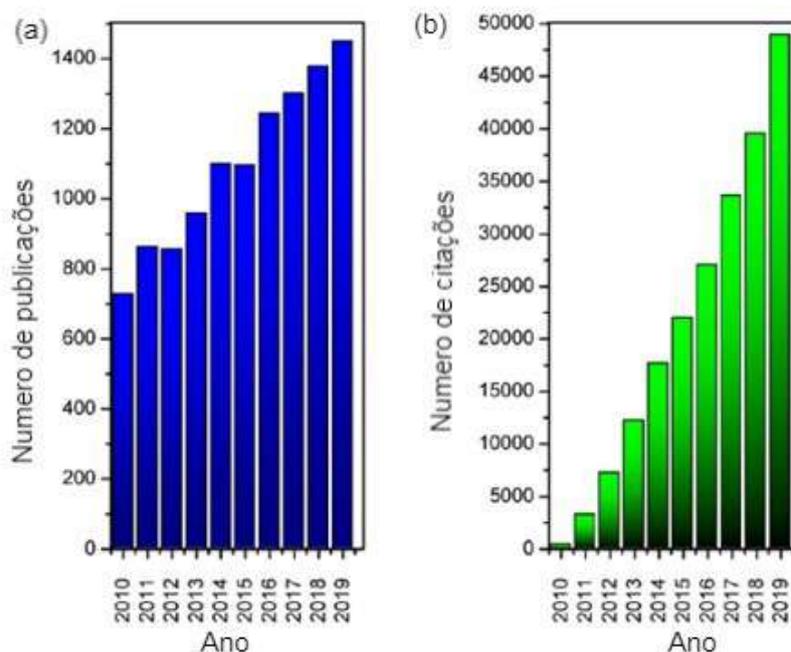


Figura 2.2 – Demonstração do crescimento no número de artigos em nanofibras poliméricas no período de 2010 a 2019 onde: (a) artigos publicados e (b) citações realizadas.

Fonte: Adaptado de:(SANTOS et al., 2020)

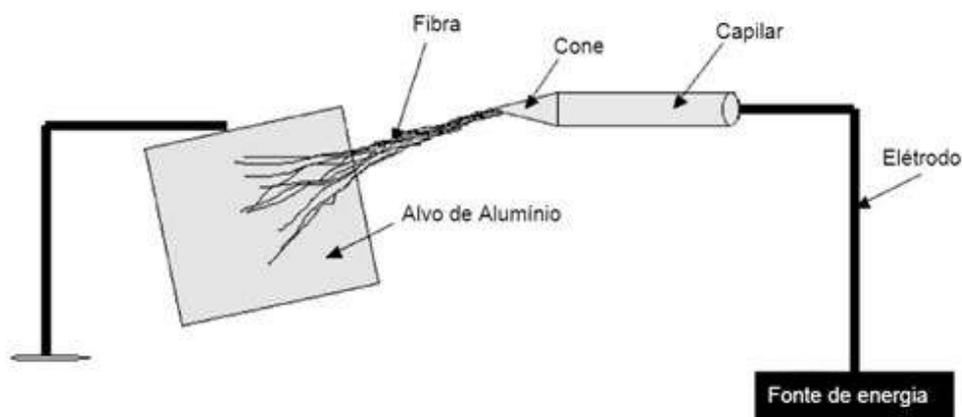
2.2 Processamento de nanofibras

Atualmente existe uma variedade de processos de fabricação de nanofibras, os mais utilizados são: *electrospinning*, *melt blowing*, deposição química a vapor, *conjugate spinning*, e sol-gel.

2.2.1 *Electrospinning*

A técnica de *Electrospinning* é considerada a mais estudada e utilizada para a produção de nanofibras, trata-se de um processo com base em aplicação de forças eletrostáticas para formação de nanofibras poliméricas em variados diâmetros e morfologia (LURAGHI; PERI; MORONI, 2021). A técnica de *Electrospinning* envolve a aplicação de um campo elétrico entre um capilar e um coletor condutor, por meio de uma fonte de alta tensão, uma gota de solução polimérica no bico capilar é transformada em uma forma hemisférica. Quando a intensidade do campo é maior que a força de superfície entre solução e o bico do cone, a solução é impulsionada em direção a um coletor metálico formando as nanofibras, conforme esquematizado pela Figura 2.3 (SANTOS et al., 2020; KO; WAN, 2014).

As gotas de soluções em baixas concentrações se quebram durante o jateamento resultando um spray de gotículas poliméricas. Quando a concentração é alta o suficiente,

Figura 2.3 – Diagrama de um sistema de *Electrospinning*

Fonte: (SHAWON; SUNG, 2004)

um jateamento contínuo é produzido formando um emaranhamento das cadeias poliméricas (KO; WAN, 2014). A técnica de *electrospinning* foi inicialmente relatada em 1899, sendo a primeira pesquisa em solução polimérica descrita em 1902 por J.F Cooley e W.J Morton e patenteada em 1934, sendo capaz de produzir fibras em escala micrométrica com nível de produção comercial (ANDRADY, 2008). Dentre as variáveis relacionadas estão: a condutividade elétrica, a viscoelasticidade e a tensão de superficial da solução. As variáveis ambientais estão relacionadas com umidade relativa do ar e temperatura de processamento enquanto as variáveis técnicas são referentes a distância do eletrodo, corrente aplicada e taxa de fluxo (KENRY; LIM, 2017).

A partir da técnica de *electrospinning*, foram geradas múltiplas sub-técnicas como: melt *electrospinning*, near field *electrospinning* e coaxial *electrospinning*. A técnica melt *electrospinning*, faz uso de aquecimento com utilização em polímeros com dificuldade de dissolução em solventes. O material é fundido por meio de resistores e extrudado por meio de um bico com uma alta voltagem aplicada entre o bico e o coletor, ilustrado pela Figura 2.4 (H.RENEKER; FONG, 2006).

A técnica provém uma forma alternativa de processamento por *electrospinning* onde polímeros de categoria médica podem ser processados como recebido do fornecedor. Possui vantagens aos processos usuais, incluindo a ausência da utilização de solventes, permitindo que o processo seja menos danoso ao meio ambiente como retratado pela Tabela 2.1 (BARHOUM; BECHELANY, 2019; SANTOS et al., 2020).

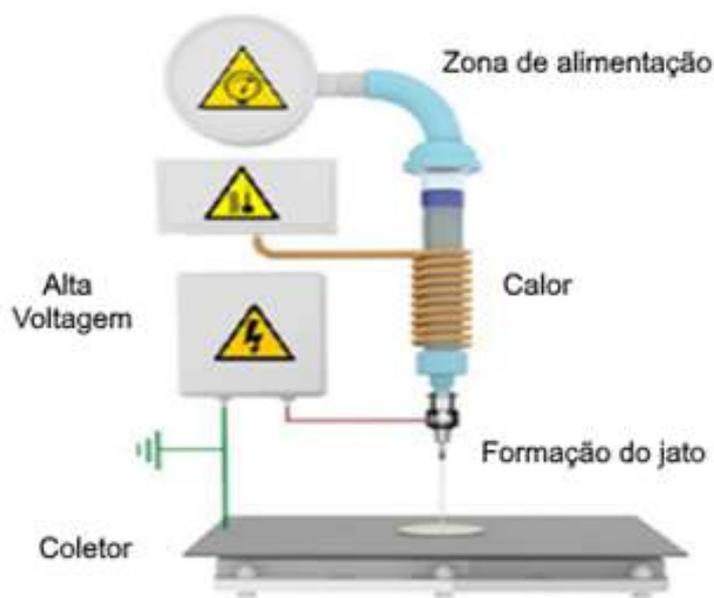


Figura 2.4 – Diagrama de um sistema de *Melt Electrospinning*

Fonte: (SANTOS et al., 2020)

Tabela 2.1 – Comparativo das técnicas *Solution Electrospinning* e *Melt Electrospinning*

Técnica	<i>Solution Electrospinning</i>	<i>Melt Electrospinning</i>
Mecanismo de Solificação	Transferencia de massa	Transferencia de calor
Livre de solventes	Não	Sim
Eficiência	Menor	Maior
Danosa ao meio ambiente	Não	Sim
Modelagem	Fácil	Difícil
Limitação de viscosidade	Não	Sim

Fonte: Adaptado de (BARHOUM; BECHELANY, 2019)

A técnica *Near Field Electrospinning* é uma variação que oferece uma rota de maior precisão através do uso de um coletor de maior proximidade com o bico capilar, reduzindo efeitos de voltagem e instabilidade do jato (SANTOS et al., 2020). O processo faz uso de uma voltagem reduzida, depositando uma baixa quantidade de fibras, com um coletor móvel para promover um melhor controle da deposição conforme ilustrado pela Figura 2.5. O equipamento pode posicionar as fibras individualmente por meio de redução da distância entre bico e o coletor. A técnica possui usos em aplicações de sensores a aparelhos eletrônicos, entretanto o processamento é de baixa eficiência, restringindo sua implementação (BARHOUM; BECHELANY, 2019).

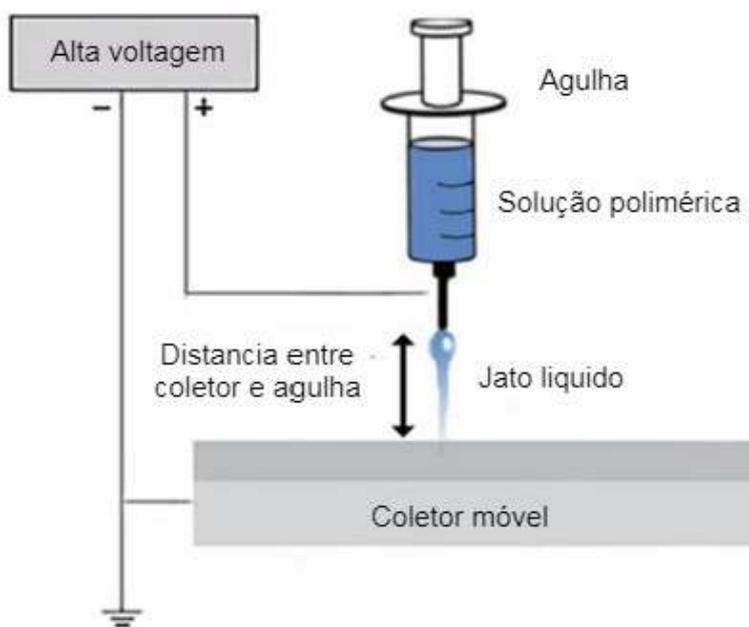


Figura 2.5 – Diagrama de um sistema de *Near Field Electrospinning* com coletor móvel

Fonte: (BARHOUM; BECHELANY, 2019)

Por conseguinte, a técnica *Coaxial Electrospinning* é uma modificação da técnica original por meio do uso de dois fiadores coaxiais onde uma solução polimérica e uma solução composta, ou duas soluções poliméricas diferentes são utilizadas como precursores e coprocessadas. Pelo método, duas bombas de seringa são utilizadas para impulsionar os fluidos. Os precursores chegam ao bico pelos seus respectivos capilares e formam gotículas compósitas que são estiradas por repulsão eletrostática, formando o jato como ilustrado pela Figura 2.6 (SANTOS et al., 2020).

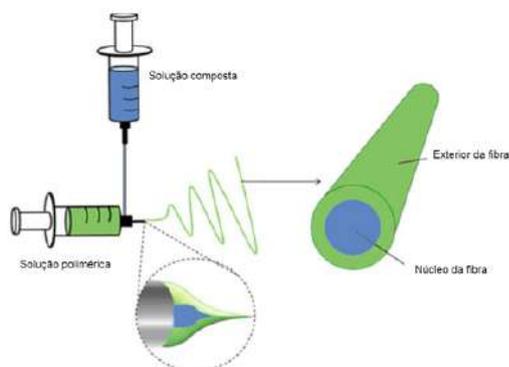


Figura 2.6 – Diagrama de um sistema de *Coaxial Electrospinning*

Fonte: (BARHOUM; BECHELANY, 2019)

2.2.2 *Meltblowing*

Considerada uma técnica simples e versátil que envolve a produção de fibras em etapa única em escalas de micrômetros ou menores. O processo faz uso de fusão do polímero, que é extrudado por um orifício e impulsionado por um fluxo de ar quente em alta velocidade, formando jatos poliméricos de baixo diâmetro, ilustrado pela Figura 2.7. O gás utilizado exerce uma força de atrito que favorece a transformação do extrudado em fibras que são lançadas ao coletor, as fibras formadas possuem características de fibra não ligadas com orientação aleatória (KO; WAN, 2014). O diâmetro médio das fibras formadas depende de algumas variáveis como: viscosidade, temperatura de processamento, temperatura do ar e velocidade do ar. O *Meltblowing* é considerado um dos métodos mais comuns para produção de fibras não tecidas com diâmetro variando entre nanoescala e 20mm. As fibras obtidas por esse método possuem alta área superficial e propriedades de barreira, entretanto o método possui limitações com efeitos de degradação térmica durante a formação de fibras, devido a elevada temperatura utilizada (BARHOUM; BECHELANY, 2019; ULLAH et al., 2020).

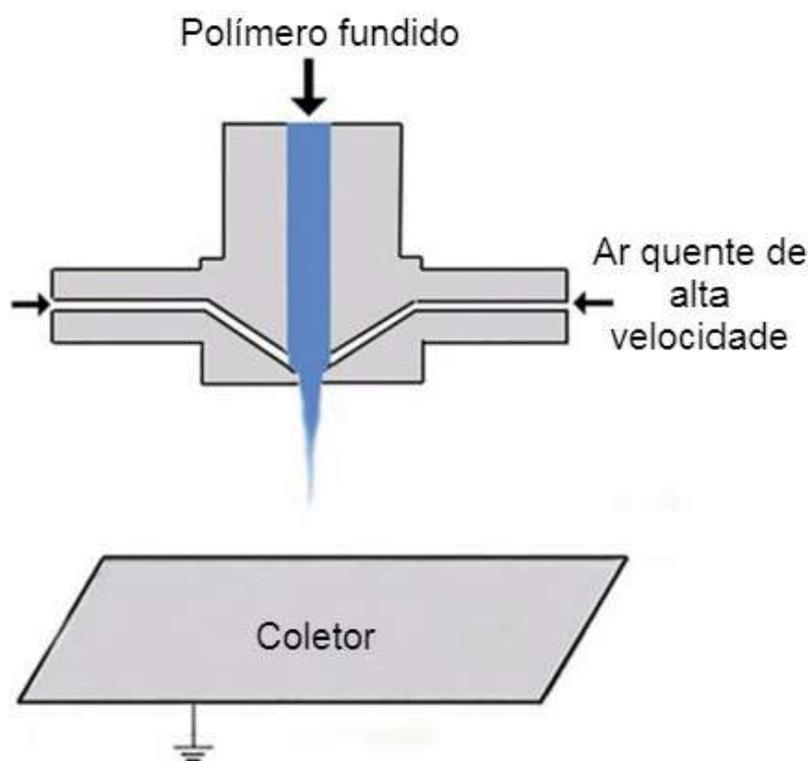


Figura 2.7 – Sistema de *Meltblowing*

Fonte: Adaptado de (KO; WAN, 2014)

2.2.3 Deposição química ao vapor

Neste processo, um substrato é exposto a um ou mais precursores voláteis, que reagem com o substrato em uma câmara de gás inerte, o material é depositado na superfície do substrato onde os subprodutos são removidos por uma câmara de gás (Figura 2.8). Para produção de nanofibras o processo tem suas variáveis modificadas, pois ele é comumente utilizado para produção de filmes finos sólidos. Múltiplas formas de materiais podem ser obtidas por esse processo, entre eles os materiais monocristalinos, policristalinos, amorfos e epitaxiais (KO; WAN, 2014). Diferente de outras técnicas, a deposição química pode produzir nanofibras de carbono ou de óxidos metálicos, via reações catalíticas em alta temperatura. Atualmente existem 2 modalidades de preparo, deposição química a vapor de baixa pressão, ou deposição química a vapor induzida a plasma (BARHOUM; BECHELANY, 2019).

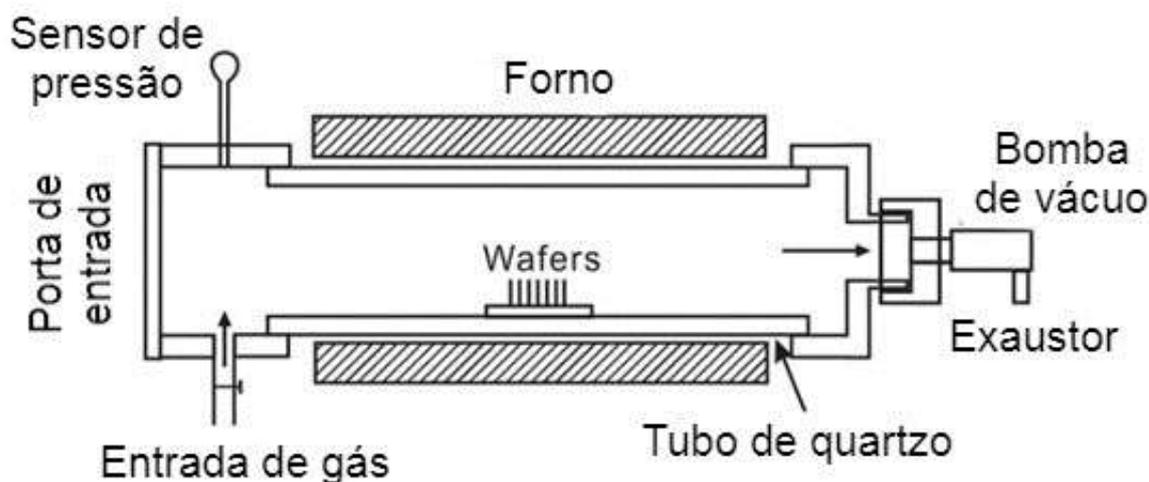


Figura 2.8 – Sistema de *Meltblowing*

Fonte: Adaptado de (KO; WAN, 2014)

2.3 *Blow Spinning*

A técnica *solution blow spinning* (SBS) é considerada um processamento simples com produção em alta escala, reportada por Medeiros (2010). O processo consiste no uso de uma bomba de seringa, a fim de injetar uma solução através de um aparato de bicos concêntricos. A solução é bombeada através de um bico interno enquanto um gás em alta velocidade constante flui através do bico externo. O sistema consiste em gás pressurizado, bico, bomba de injeção e uma placa coletora (Figura 2.9) (MEDEIROS et al., 2010). O *blow spinning* é uma técnica derivada, desenvolvida com intuito de superar limitações das técnicas anteriores. O processamento requer menor quantidade de requerimentos e variáveis. Enquanto o *electrospinning*, apesar de ser a técnica a mais utilizada para a

produção de fibras possui muitas desvantagens. Entre as principais estão, requerimento de equipamento especializado de elevado custo, uso de alto potencial elétrico, necessidade de alvos condutores e uso de meios tóxicos clorados como solventes (DARISTOTLE et al., 2016; KENRY; LIM, 2017).

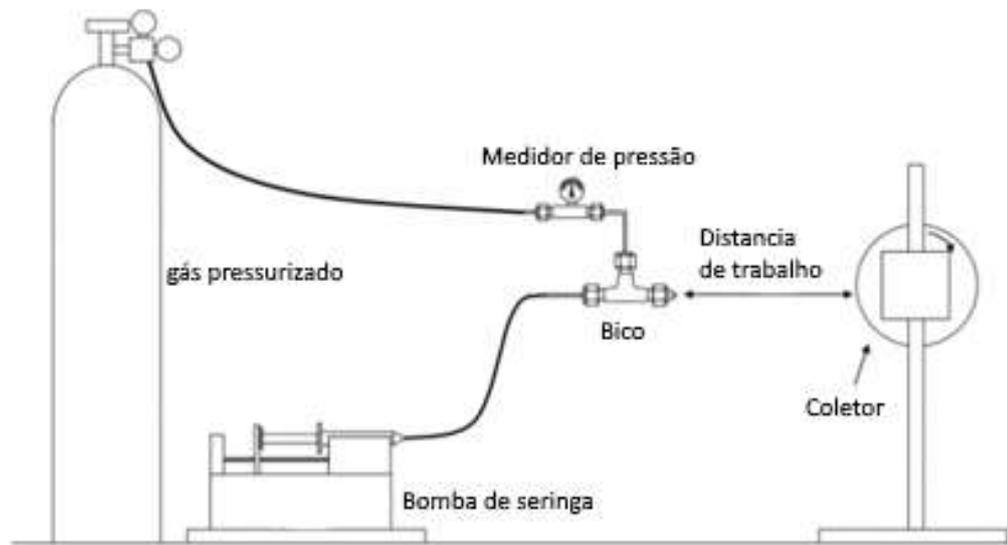


Figura 2.9 – Sistema de *Blow spinning*

Fonte: (MEDEIROS et al., 2010)

O gás pressurizado em alta velocidade causa um efeito de redução de temperatura e cisalhamento na interface solução/gás, resultando no estiramento da solução polimérica em direção ao coletor. Durante o estiramento, as cadeias poliméricas são estiradas e por meio da evaporação do solvente as fibras são rapidamente formadas. Assim, a técnica supera os problemas de baixa taxa de produção proveniente de electrospinning e a escolha limitada de polímeros da técnica *melt blowing* (DADOL et al., 2020). Sinha-Ray (2015), descreveu o movimento do jato durante o processamento por blow spinning. Dividido em dois modelos, a fase em movimento retilíneo foi denominada como straight part e a fase de espalhamento foi designada como movimento turbulento. O jato reto é puxado em direção axial através do fluxo de gás em alta velocidade, em resposta atenuante. Usando como referência o modelo do electrospinning, a massa de um elemento não perturbado é reduzida de acordo com a Equação 2.1 (SINHA-RAY et al., 2015).

$$\frac{d(fV)}{dx} = h_m [c_{s,eq}(T) - c_{s,\infty}] 2\pi a \quad (2.1)$$

Pela Equação 2.1, (x) é a coordenada axial calculada ao longo do eixo do jato, (f) é a área da seção transversal do jato presumida como circular e (a) seu respectivo raio, (mV) é a velocidade absoluta do jato, (h_m) é o coeficiente de transferência de massa, (T) é a temperatura da solução e ambiente, $C_{s,eq}$ e $C_{s,\infty}$ são respectivamente a fração

de volume de vapor de solvente na superfície do jato e longe dele (SINHA-RAY et al., 2015). Uma descrição plausível ao alongamento uniaxial que ocorre durante electrospinning e blow spinning é obtido por consideração estatística direta, durante o alongamento macromolecular e sua respectiva elasticidade entrópica. A cinética de alongamento segue o modelo de movimento linear de conservação do momento e o comportamento reológico do fluido de alongamento uniaxial pelo modelo de Maxwell Convectado Superior (UCM) (SONG; LI; WU, 2020). A velocidade e a tensão axial de um jato em movimento linear podem ser descritas pelas Equações 2.2 e 2.3.

$$\frac{dV}{dx} = \frac{pkV - (\tau_{xx}/V)(k + f/\theta) + q_\tau}{p_0 f_0 V_0 - pkx - (f/V)(\tau_{xx} + 3\mu/\theta)} \quad (2.2)$$

$$\frac{d_\tau xx}{dx} = \frac{1}{V} \left[2 \frac{dV}{dx} (\tau_{xx} + \mu/\theta) - \tau_{xx}/\theta \right] \quad (2.3)$$

O movimento turbulento é um processo randomizado tridimensional, cuja descrição simplificada do processo envolve a teoria quasi-unidimensional geral dos jatos de líquido livre. O jato fica mais fino após o movimento linear, denominado como straight part, permitindo que a força de cisalhamento da seção transversal seja ignorada, assim uma aproximação sem momento pode ser utilizada, resultando em equações quasi-unidimensionais sem momento aplicado, como exemplificado pela Equação 2.4 (YARIN; POURDEYHIMI; RAMAKRISHNA, 2016).

$$\frac{\partial \lambda f}{\partial t} + \frac{\partial f W}{\partial s} = 0 \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \lambda f V}{\partial t} + \frac{\partial f W V}{\partial s} = \frac{1}{p} \frac{\partial P \tau}{\partial s} + \lambda f g + \frac{\delta}{p} q_{total} \quad (2.5)$$

Conforme as Equações 2.4 e 2.5, (t) é tempo, (s) é um parâmetro arbitrário calculado através do eixo do jato, $f(s, t) = \pi a^2$ é a área da seção transversal, W é a velocidade do líquido através do jato relativo a uma seção transversal de valor (s) , o fator de estiramento é dado por (λ) , (τ) é a tangente vetorial do jato, (g) a aceleração da gravidade e (q_{total}) a força aerodinâmica imposta em uma unidade de comprimento de jato pelo gás ao redor. Considerando (s) um parâmetro do Lagrangiano para elementos líquidos no jato, o valor de W se torna 0, assim a equação 2.4 pode ser integrada para obter a equação 2.6.

$$\lambda a^2 = \lambda_0 a_0^2 \quad (2.6)$$

Sinha-Ray (2015), resolveu o sistema de equações e comparou a resultados experimentais. A Figura 2.10 demonstra os resultados de uma simulação do fluxo de jato em uma área de oscilação. O diâmetro do jato na área turbulenta mede $38mm$ que está de

acordo com o resultado experimental de 33mm (SINHA-RAY et al., 2015; SONG; LI; WU, 2020).

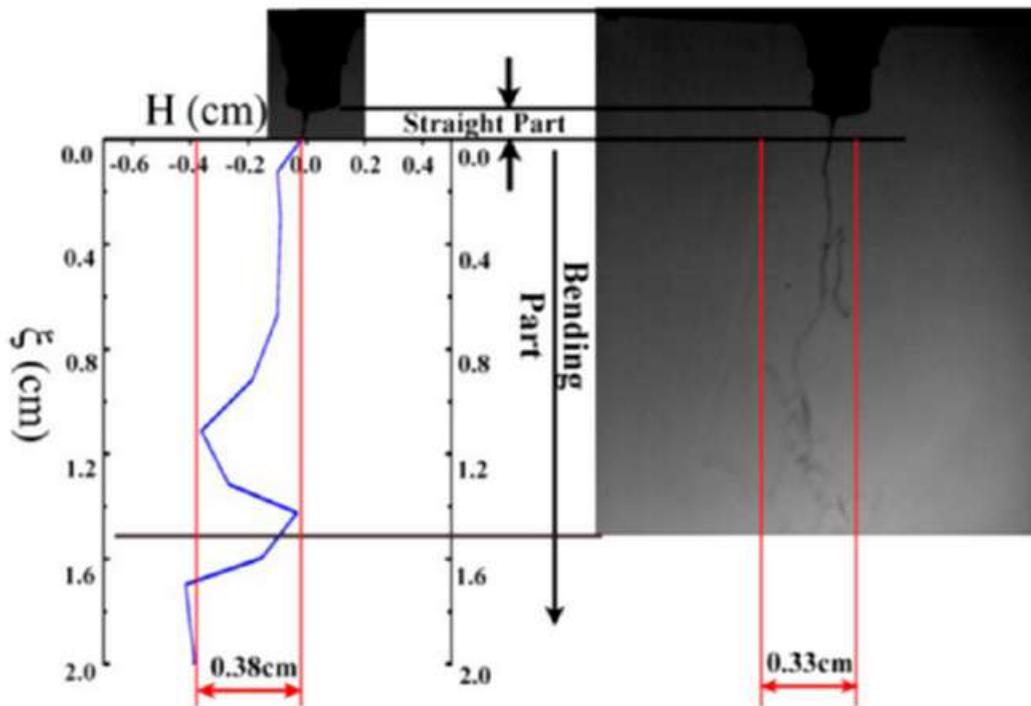
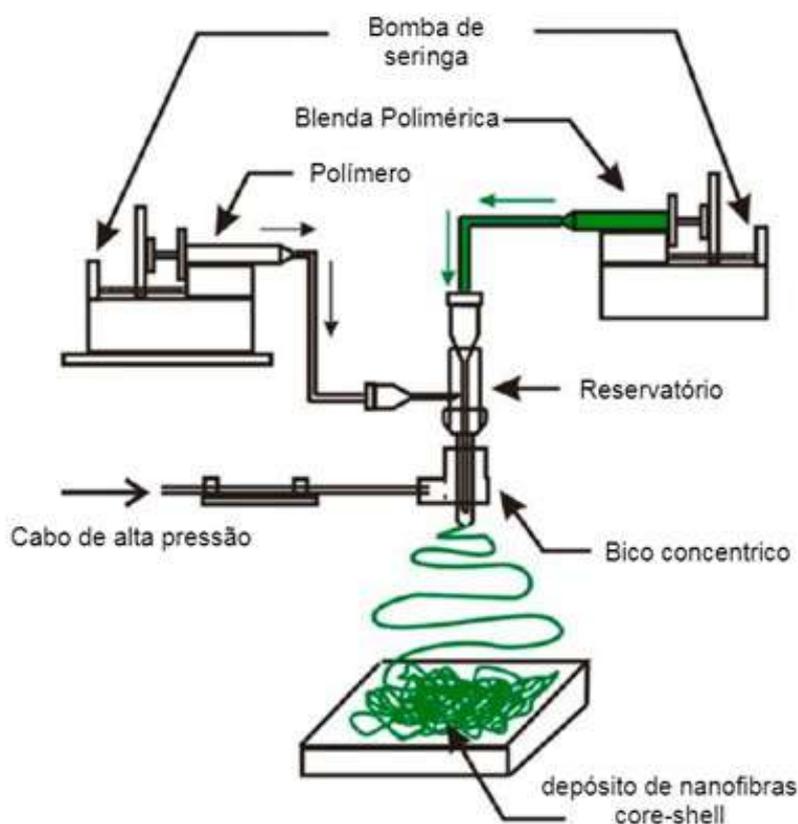


Figura 2.10 – Comparação da zona de início de oscilação de um jato entre valores previsto (esquerda) e observação experimental (direita)

Fonte: (SONG; LI; WU, 2020)

Múltiplas técnicas de processamento alternativas foram integradas ao *blow spinning* de forma a prover características adicionais ao processamento. Dentre elas, a aplicação de múltiplos bicos foi capaz de aumentar a velocidade de deposição de material. Por meio dessa técnica, Kolbasov (2016), executou uma produção de nanofibras de soja em escala industrial por meio da técnica *blow spinning* utilizando um fiador de múltiplos bicos consistindo em 41 bicos em cada segmento, em uma taxa de $0,24\text{ml}/\text{min}$. Por bico houve a produção média de $5,1\text{g}$ de material em 10 segundos (KOLBASOV et al., 2016). *Core-shell blowing*, um segundo processo modificado, faz uso de bicos com múltiplos canais concêntricos (Figura 2.11). Durante o processo uma solução polimérica é impulsionada pelo canal central denominado core, ou núcleo, e pelo canal mais externo atravessa uma segunda solução diferente que recobre o core, denominada como shell (KHANSARI et al., 2013). Um gás passa por um último canal mais externo criando o jato polimérico e obtendo fibras com configuração core-shell, em um processo similar ao coaxial electrospinning, como demonstrado pela Figura 2.11 (KHANSARI et al., 2013).

O processo *blow spinning* convencional consiste na produção de fibras depositadas em direções aleatórias, um método de controle de alinhamento de fibra foi desenvolvido

Figura 2.11 – Sistema de *core-shell blowing*

Fonte: (KHANSARI et al., 2013)

por uso de barras paralelas, funil ou um guia de fio. Como ilustrado pela Figura 2.12, nanofibras são produzidas em direção a um guia de fio ligado a uma bobina, o coletor é um disco rotativo, assim quando as fibras são coletadas no guia de fio, a bobina os puxa para cima formando novelos de nanofibras fiadas (ZHUANG et al., 2014).

A produção de fibras por *solution blow spinning* depende do peso molecular do polímero, concentração, viscosidade da solução, além de variáveis de processo como pressão do gás fornecida ao bico externo, distância de trabalho e fluxo de solução. Tais parâmetros possuem influência direta nas características que permitem o jateamento adequado para produção da fibra polimérica (DARISTOTLE et al., 2016).

2.4 Variáveis de processo

2.4.1 Taxa de fluxo

O diâmetro da fibra é afetado pela taxa de fluxo de solução a baixas pressões, entretanto taxas de alimentações muito altas ou baixas, podem levar ao entupimento

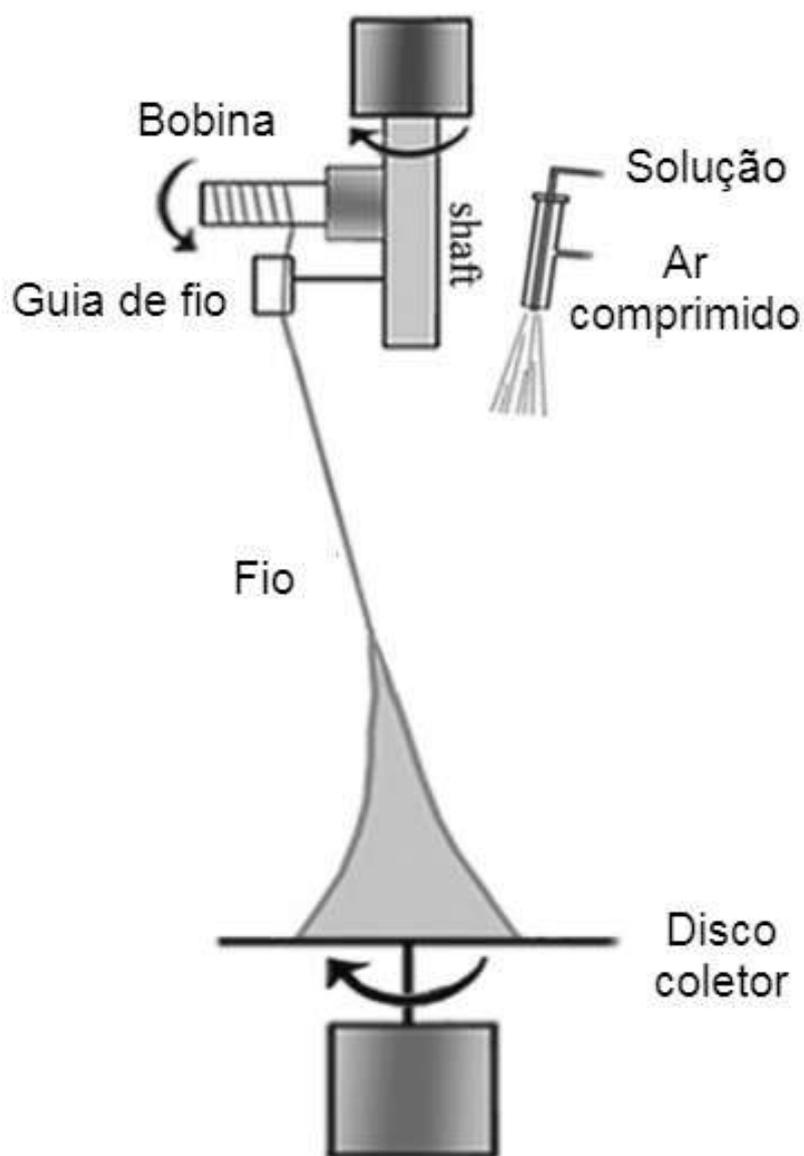


Figura 2.12 – Alinhamento de nanofibra por guia de fio

Fonte: (ZHUANG et al., 2014)

do bico e causar instabilidade do jateamento (OLIVEIRA et al., 2011). As taxas de alimentação tendem a variar dependendo do tipo de aparelho desenvolvido, taxas usuais de alimentação variam entre $0,02 a 1 ml/min$. Ocorrências de instabilidade durante jateamento foram previamente reportadas em alguns estudos (DARISTOTLE et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013).

2.4.2 Diâmetro do bico

O diâmetro do orifício usado para o *blow spinning* deve ser pequeno o suficiente para permitir a formação de fibras em nanoescala. A seção transversal do orifício interno por onde a solução polimérica atravessa, indica o diâmetro inicial do jato antes do fenômeno

de estiramento. Jatos mais grossos fornecem uma maior resistência ao estiramento e menor instabilidade de flexão, resultando em uma fibra de maior diâmetro (DADOL et al., 2020). O bico do aparato de blow spinning pode ser modelado de tal maneira que o orifício possa ser produzido, de forma a obter um diâmetro fixo, por exemplo, os bicos utilizados em aerógrafos convencionais cujo os tamanhos comuns de bico variam entre $0,2a0,7mm$ (DADOL et al., 2020). Tamanhos menores de diâmetro do bico levam a uma redução do diâmetro das fibras obtidas. O aumento da pressão de gás leva a uma distribuição com menor variância e morfologia mais consistente de fibra, entretanto, um aumento muito elevado da pressão de gás, leva a redução de temperatura devido à expansão de gás, causando pobre evaporação de solvente (BEHRENS et al., 2014). A maioria dos sistemas de *blow spinning* são utilizados a temperatura ambiente, entretanto, a temperatura do jateamento polimérico pode ser aumentada de forma a reduzir a viscosidade de uma solução, minimizando o entupimento de bico e permitindo o uso de polímeros de elevado peso molecular (DARISTOTLE et al., 2016).

2.4.3 Concentração da solução

A concentração da solução é um fator altamente relacionado a viscosidade, possuindo grande efeito na morfologia e diâmetro das fibras. A formação de fibras por soluções poliméricas é atribuída principalmente à ocorrência de emaranhamentos em cadeias poliméricas, requerendo uma concentração específica de solução (DADOL et al., 2020). Durante a escolha de um solvente para o processo o tipo de solvente selecionado deve ao mínimo obedecer a uma dissolução até um ponto C^* , determinado como overlap concentration, sendo este o ponto onde as cadeias poliméricas começam a se sobrepor causando emaranhamento das cadeias, definido pela Equação 2.7 (DARISTOTLE et al., 2016).

$$C^* = 6^{3/2} M_w / 8 N_a < R^2 >^{3/2} \quad (2.7)$$

Demonstrado pela Equação 2.7, (M_w) é a massa molecular do polímero, (N_a) o número de Avogrado e (R^2) é a distância média das extremidades dos emaranhados poliméricos. A concentração do polímero em solução deve ser maior que C^* assim, tornando-se viscosa o suficiente para ultrapassar a tensão de superfície permitindo a formação da fibra. O peso molecular deve ser alto o suficiente de forma a criar emaranhados entre as cadeias poliméricas, tais critérios irão garantir a formação de uma fibra polimérica (DARISTOTLE et al., 2016). A escolha do solvente é crucial para este método, pois o C^* é altamente influenciado por propriedades do polímero, levando a uma interação entre as forças viscosas, inercio-capilares e tempo de relaxação dos polímeros que influenciam a formação do jato (SONG; LI; WU, 2020). A concentração de sobreposição exerce um papel crítico na formação de fibras. Os diâmetros médios de fibras também tendem a aumentar

com o aumento da concentração de solução. Ensaios com o PLA demonstraram o efeito de aumento de diâmetro por concentração, exemplificado na Figura 2.13 (OLIVEIRA et al., 2014; SONG; LI; WU, 2020).

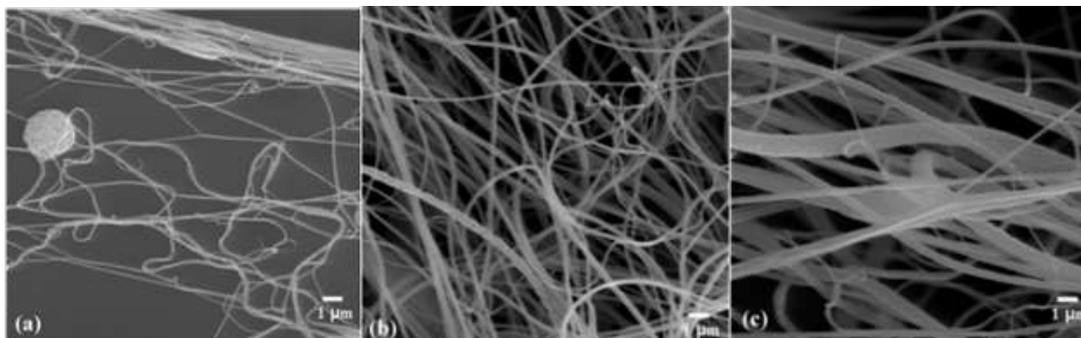


Figura 2.13 – Imagem micrografia de fibras de PLA em diferentes concentrações de solução (a) 4, (b) 6 e (c) 8% peso a 8000

Fonte: (OLIVEIRA et al., 2014)

2.5 Precursores Poliméricos

Denominados como componentes básicos, ou matriciais no caso de compósitos poliméricos. São responsáveis pelas propriedades atribuídas a nanofibra, considerados os materiais mais comuns na produção de nanofibras devidos as suas propriedades únicas e variedades de aplicações (BARHOUM; BECHELANY, 2019).

Possuindo o monômero como sua unidade básica, polímeros (do grego, poli- referente a muitos e mero- como partes) são definidos como macromoléculas constituídas por unidades repetitivas denominadas como meros, ligadas covalentemente entre si em altas quantidades de forma a prover suas propriedades (JR., 2006; MANO; C.MENDES, 2004).

Polímeros podem ser provenientes da natureza, ou de forma sintética, enzimas, proteínas e ácidos nucleicos, são exemplos de polímeros de origem biológica. Os polímeros sintéticos são de fabricação humana por meio de moléculas mais simples, constituídas por famílias denominadas como elastômeros, fibras, plásticos, etc (EBEWELE, 2000).

Materiais poliméricos são classificados em duas categorias usuais, termoplásticos e termofixos. Essas categorias são baseadas em características como fusibilidade e solubilidade. Polímeros termoplásticos lineares (possuindo átomos de carbono secundário na cadeia principal) e ramificados (possuindo átomos de carbono terciário em sua cadeia principal) permitem retrabalho após um processamento de fusão em aquecimento, ou solidificação em resfriamento, caracterizando uma reciclagem química ou mecânica (ASHBY; JONES, 2006).

Em contraste, os materiais termofixos ou termorrígidos são considerados insolúveis e infusíveis devido a sua estrutura tridimensional reticulada, com alto grau de ligações cruzadas (ASHBY; JONES, 2006). Classificações adicionais para polímeros são apresentadas na Tabela 2.2 (JR., 2006).

Tabela 2.2 – Classificações de Polímeros

Critério	Classe de Polímero
Origem	Natural e Sintético
Taticidade	Isotático, Sindiotático e Atático
Fusibilidade	Termoplástico, Termorrígido, Baroplástico
Comportamento Mecânico	Plástico, Elastômero, Fibra

Fonte: Adaptado de (JR., 2006)

O peso molecular do polímero é de fundamental importância, seu valor é intrinsecamente relacionado ao comprimento da cadeia polimérica, dependente das condições de processamento do polímero. Durante a síntese as cadeias poliméricas não possuem comprimentos idênticos, acarretando diferentes pesos moleculares distribuídos pelo polímero. O peso molecular é diretamente responsável pela viscosidade e resistência ao impacto do polímero (JR., 2004; PEACOCK; CALHOUN, 2006). A cristalinidade, juntamente com o peso molecular, é considerada um dos parâmetros mais importantes para determinação de propriedades físicas e químicas de polímeros. Não há polímeros 100% cristalinos, assim os emaranhados poliméricos exibem sempre uma fase amorfa acompanhada da cristalina (JR., 2006).

A região amorfa está relacionada às propriedades como elasticidade e flexibilidade. De forma contrária a fase cristalina é responsável pela resistência mecânica, rigidez, densidade do material e propriedades térmicas do polímero (JR., 2006). A cristalinidade do polímero pode ser observada por técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX) (MANO; C.MENDES, 2004).

2.6 Policarbonato

É um polímero amorfo que possui combinações únicas, com propriedades de alta resistência ao impacto, resistência térmica e rigidez. Policarbonatos possuem boa estabilidade dimensional em uma ampla faixa de temperatura, entretanto possuem uma baixa resistência química e efeitos de degradação à exposição a luz ultravioleta, obtendo uma coloração amarelada (EBEWELE, 2000). Apesar de elevada dureza, uma de suas principais propriedades é o efeito de fratura dúctil sob impacto, levando a resistência mecânica elevada do material mesmo em baixas temperaturas (EBEWELE, 2000; PEACOCK; CALHOUN, 2006). Policarbonatos são caracterizados por um grupamento (-O-COO-), por combinação de compostos polihidroxilados e derivados de ácido carbônico, com presença de

grupos aromáticos em sua cadeia principal (Figura 2.14). As propriedades do policarbonato podem variar dependendo do método de polimerização, além de ser um polímero que por ser processado por diversos métodos, com destaque para a extrusão, sopragem e injeção (PEACOCK; CALHOUN, 2006).

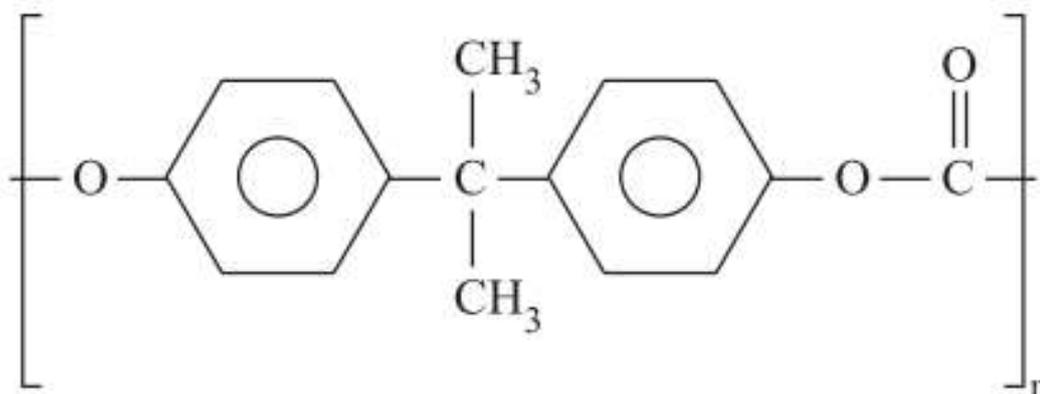


Figura 2.14 – Estrutura química do policarbonato

Fonte: (EBEWELE, 2000)

Podem ser obtidos através de transesterificação do Bisfenol-A com um fosgênio, por meio de processos de policondensação ou fosgenação direta (MELT). O processo de síntese consiste em 3 etapas, diferenciadas pelo tipo de catalisador utilizado, onde uma amina terciária é utilizada para a policondensação, o cloreto de etileno (CH₂Cl₂) e o clorofórmio (CHCl₃) para o processo MELT (WIEBECK; HARADA, 2005). A primeira etapa constituinte é similar a ambos os processos, o bisfenol-A com o fosgênio (COCl₂) é mantido em suspensão e dissolvido em solução aquosa contendo Bisfenol-A com Hidróxido de Sódio, geralmente sob presença de um solvente catalisador da reação (NR₃ ou CHCl₃). A reação gera um sal de Bisfenol-A e moléculas de água (H₂O) como subproduto (WEBER, 2010; WIEBECK; HARADA, 2005). Durante a segunda etapa, o sal de Bisfenol-A reage com o fosgênio formando um cloroformato (RCClO₂) com liberação de cloreto de sódio (NaCl). Na terceira e última etapa o cloroformato gerado, reage com o sal de Bisfenol-A remanescente na solução, resultando em um cloroformato de cadeia maior por reação de condensação contínua até a formação do policarbonato de Bisfenol-A, ilustrado pela Figura 2.15 (WEBER, 2010).

As propriedades mecânicas dos policarbonatos, assim como de outros termoplásticos são dependentes da estrutura molecular, massa molecular, grupos funcionais, método de fabricação e tratamentos térmicos (LEGRAND; BENDLER, 2000). Policarbonatos possuem estrutura amorfa transparente e rígida, o alto módulo prevalente atribuído a esses polímeros, presente mesmo em condições de alta temperatura é proveniente da alta temperatura

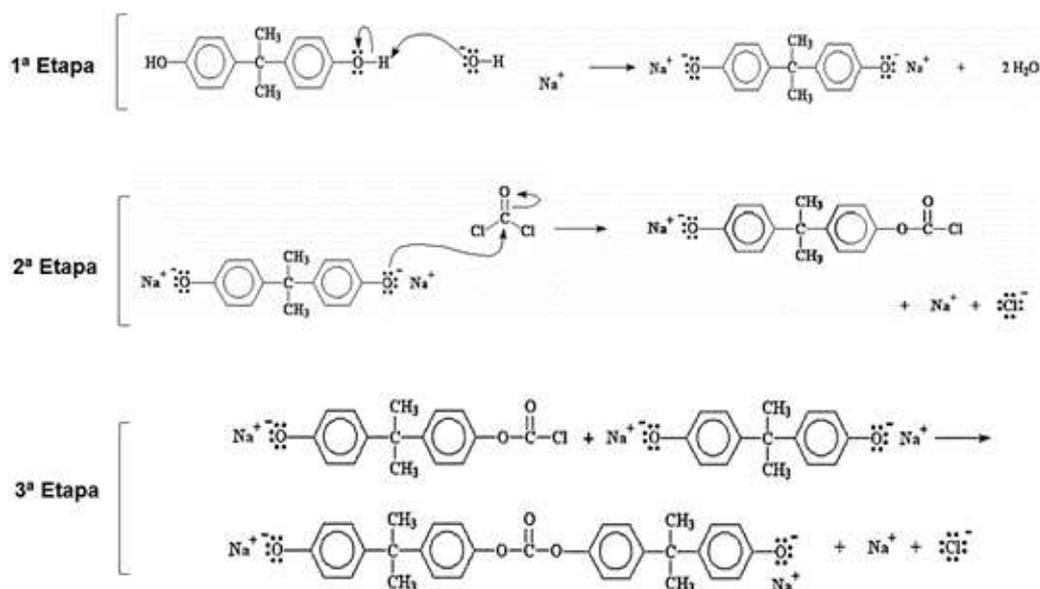


Figura 2.15 – Esquematização do processo de policondensação interfacial do policarbonato

Fonte: (WEBER, 2010)

de transição vítrea presente na faixa de 141 °C a 150 °C. Abaixo dessas temperaturas o material apresenta comportamento rígido com baixa distorção sobre carga, o módulo pode ser aprimorado através de elevação da transição vítrea (PEACOCK; CALHOUN, 2006).

O policarbonato possui uma propriedade característica a ele, sendo capaz de apresentar cristalinidade somente sob um processo de solubilização. Durante a penetração do solvente no material, ocorre um processo de difusão, formando uma camada em estado de gel, a difusão causa uma redução da temperatura de transição vítrea do substrato atrás da camada. A evaporação do solvente causa um fenômeno de super resfriamento do material reduzindo seu volume livre, e gerando microcavidades e *crazes* na fração amorfa do polímero solubilizado (AHARONI; MURTHY, 1998; YILBAS et al., 2021).

Dentre as propriedades mecânicas do policarbonato, é observada uma grande dependência das taxas de deformação e temperatura, demonstrada pela Figura 2.16 que revela um aumento da deformação por elevação das respectivas taxas (ZHANG; XU, 2019).

A aplicação de tensão em temperaturas superiores às suas transições secundárias e inferiores à transição vítrea, gera mobilidade nos grupos internos da cadeia polimérica por absorção das tensões aplicadas. A capacidade de absorção de energia por um longo intervalo de temperatura, ligado a seu baixo volume livre em temperatura abaixo da transição vítrea, confere ao policarbonato elevada tenacidade e resistência ao impacto (WIEBECK; HARADA, 2005).

Devido a sua ductilidade e dependência da temperatura e da tensão, os policar-

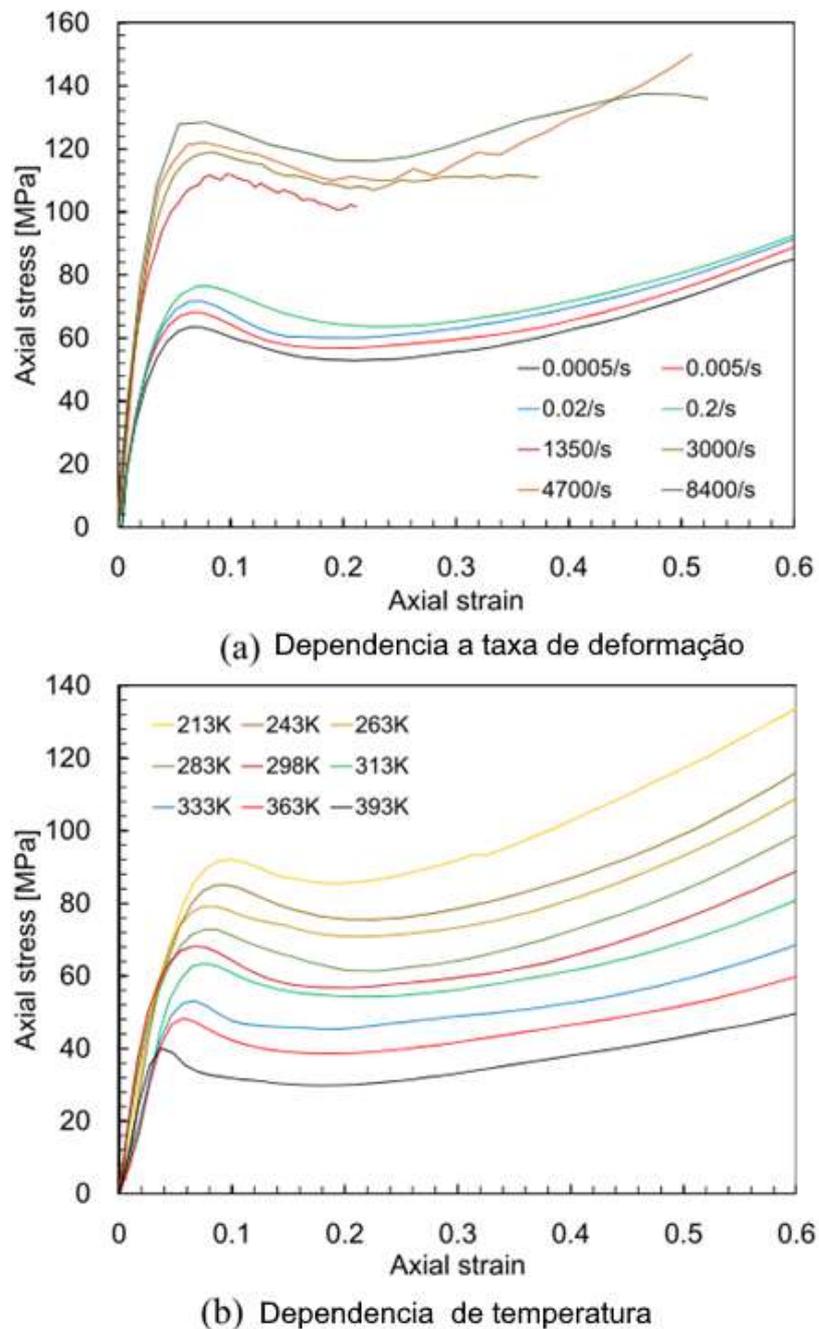


Figura 2.16 – Dependência das (a) taxas de deformação e (b) temperatura no policarbonato

Fonte: (ZHANG; XU, 2019)

bonatos podem exibir dois tipos de propagação de trinca sob fadiga. O primeiro modelo consiste em um crescimento descontínuo de trincas do tipo craze a baixas tensões em curto tempo, e o segundo modelo é denominado fratura por cisalhamento que ocorre através de um longo tempo de fadiga a alta tensão (LEGRAND; BENDLER, 2000). Dentre suas propriedades óticas, o efeito de transparência presente é resultado da natureza amorfa do policarbonato, devido à falta de interfaces amorfas e cristalinas que causam desvio de luz levando a opacidade. O índice de refração presente é similar ao vidro, permitindo a

substituição em aplicações óticas (PEACOCK; CALHOUN, 2006).

Em razão da rigidez e o tamanho da unidade de repetição do polímero, o policarbonato apresenta agregados cristalinos que incluem um pequeno número de unidades moleculares, menores que o comprimento de onda da luz visível, não interferindo na transmissão de luz na região do espectro visível (WIEBECK; HARADA, 2005).

2.7 Nanofibras de policarbonato

Na produção de nanofibras o policarbonato é usualmente utilizado pelo processo de *electrospinning*, com resultados adequados reportados em estudos anteriores (HSIAO et al., 2010; DAYONG et al., 2009).

Suas propriedades variam de acordo com o método de polimerização, em especial a distribuição de peso molecular, que difere em cada método utilizado. A manufatura por polimerização interfacial produz polímeros menos estáveis a altas temperaturas e menos rígidos quando comparados ao processo MELT (PEACOCK; CALHOUN, 2006).

É material termoplástico promissor, considerado um material de engenharia. A natureza de suas propriedades o torna um material adequado na produção de tecnologias de filtragem, biomédicas, eletrônicas, EPIs e outras aplicações modernas. A produção de nanofibras de policarbonato foi reportada por meio de misturas de solvente como a dimetilformamida (DMF), tetraidrofurano (THF), e diclorometano (DCM) (BABY; JOSE; ARAVINDKUMAR, 2020; SHAWON; SUNG, 2004).

2.8 Morfologia de nanofibras

Os modelos de processamento de nanofibras podem ser utilizados para obtenção de fibras com diferentes morfologias, com propriedades mecânicas diversas e diâmetros variando entre 100nm a $1\mu\text{m}$ (DARISTOTLE et al., 2016). Por modulação de concentração é possível obter formas de *beads*, *beads on a string* e fibras, cuja porosidade e ramificações podem ser controladas por mistura e concentração de precursores (OLIVEIRA et al., 2013).

Em pesquisas reportadas por Oliveira 2013, poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL) e polietileno glicol (PEO) foram processados por *blow spinning* e *electrospinning*, ambos os processos demonstraram diâmetros de fibra variantes entre escala nanométrica a micro (OLIVEIRA et al., 2013).

Shawon 2004, reportou a morfologia de fibras sobre diferentes taxas de misturas de solvente. A escolha de misturas de solvente e taxa de evaporação demonstrou variação do espalhamento e divisão de fibras durante o *electrospinning*. A viscosidade de solução

exerceu grande influência no diâmetro de fibra assim como a densidade de beads (SHAWON; SUNG, 2004).

Em concentrações menores é reportada a quebra do jateamento do polímero formando um pulso de gotículas de solução pelo bico. Esse efeito de processo causa a formação de gotículas de solução polimérica ao invés de fibras, ocorrendo a formação de agregados que são solidificados demonstrados pela Figura 2.17 (DHAKATE et al., 2010; SHAWON; SUNG, 2004).

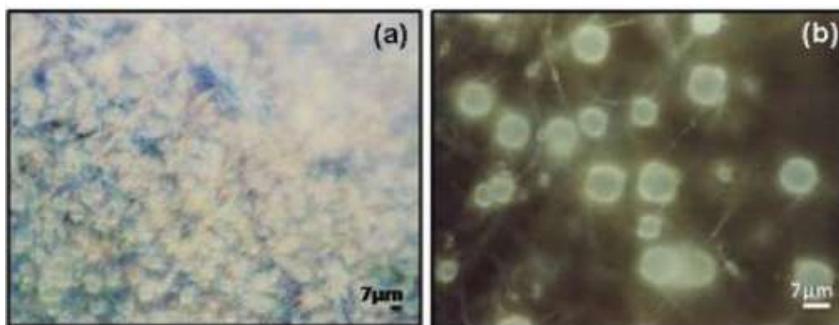


Figura 2.17 – Microscopia ótica de policarbonato por electrospinning em (a) 10% peso com solvente de THF e (b) 15% peso com solvente mistura de THF e DMF a 700x

Fonte: (DHAKATE et al., 2010)

As soluções de DMF demonstram um comportamento com aumento da viscosidade da solução, evidenciando formação de gotículas poliméricas por uso de baixa pressão de vapor da solução. E o clorofórmio tende a formar fibras de superfície irregular devido à alta pressão de vapor do clorofórmio e viscosidade relativa da solução. A morfologia irregular é causada pela difusão incompleta do solvente causando evaporação não uniforme demonstrada pela Figura 2.18 (DHAKATE et al., 2010).

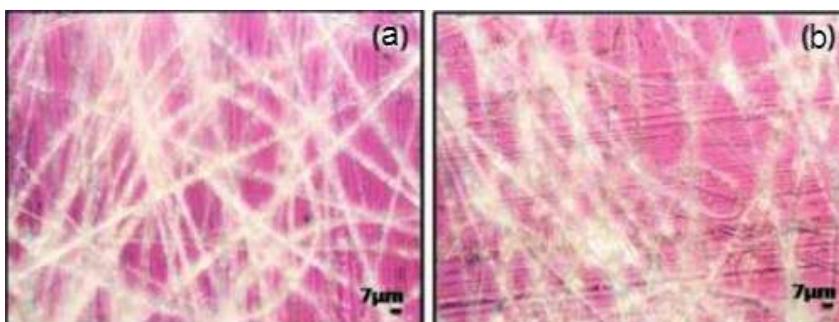


Figura 2.18 – Microscopia ótica de policarbonato por electrospinning em (a) 23% de peso com solvente 100% clorofórmio e (b) 23% peso com 70% clorofórmio a 300x

Fonte: (DHAKATE et al., 2010)

Shawon (2004), destacou a influência das taxas de solventes com relação a densidade de beads formados, utilizando misturas de THF e DMF em múltiplas proporções variando entre 60:40 a 100:0 (THF:DMF). Durante o electrospinning com maior proporção de THF na solução foi observado uma redução de capacidade de formação de fibras em relação a formação beads, devido à alta taxa de evaporação do THF, e elevada tensão superficial da solução, conforme ilustrado na Figura 2.19. Através de micrografias (Figura 2.20) foi observado a presença de fibras em soluções com menor concentração de THF e com redução da presença de beads, entretanto, o aumento de concentração de THF leva a proeminência de beads sobre as fibras.

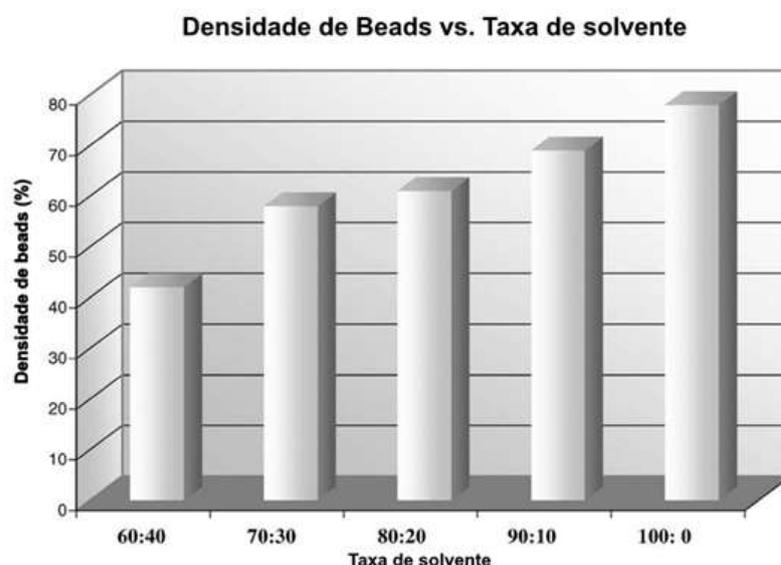


Figura 2.19 – Concentração de beads por taxas de solvente utilizadas

Fonte: (SHAWON; SUNG, 2004)

Outro fator capaz de alterar a morfologia das fibras é o uso de surfactantes, definidos como aditivos capazes de reduzir a tensão superficial de uma solução, conforme reportado por Yang (2009). Utilizando a concentração de 14% de peso de policarbonato (PC) e clorofórmio como solvente, fibras foram formadas com emaranhamento de cadeias presentes, mas a elevada viscosidade gerou uma dificuldade para a solução ser ejetada pelo bico. Esse comportamento indica que o aumento de viscosidade, acarretada pelo aumento de concentração de policarbonato é um fator chave no processamento e morfologia de materiais processados por electrospinning (DAYONG et al., 2009).

Na proposta de Yang (2009), duas categorias de surfactantes foram utilizadas: o brometo de cetrimônio (CTAB) e polisorbato 80 (Tween) que dissolveram completamente em soluções de PC e proveram uma melhor regularidade das fibras durante o processamento, como demonstrado pela Figura 2.21.

O uso dos aditivos reduziu a viscosidade da solução de forma considerável, de

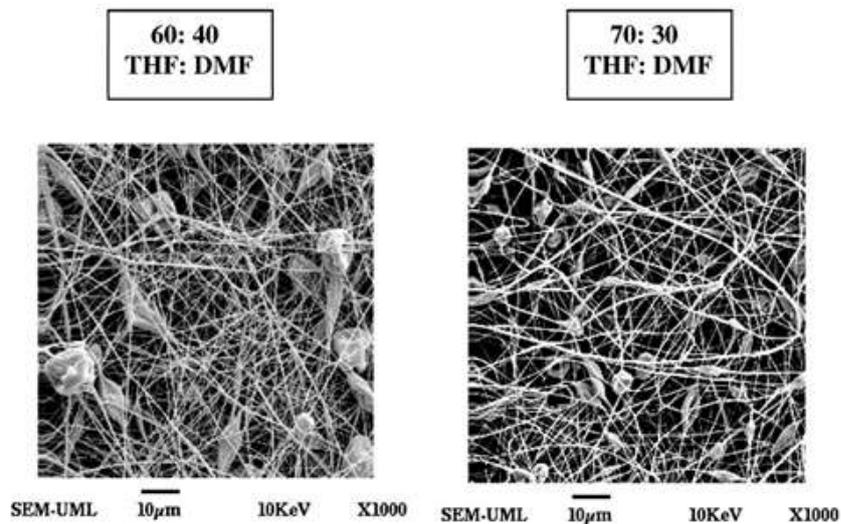


Figura 2.20 – Microscopia eletrônica de varredura da formação de beads por aumento de concentração de THF a 1000x

Fonte: (SHAWON; SUNG, 2004)

124,0MPa.s para 107,5MPa.s, com uma velocidade de processamento reduzida. O seu uso promoveu um balanço entre viscosidade e formação de emaranhamentos de cadeias, determinante para a formação de fibras com menos quantidade de beads (DAYONG et al., 2009).

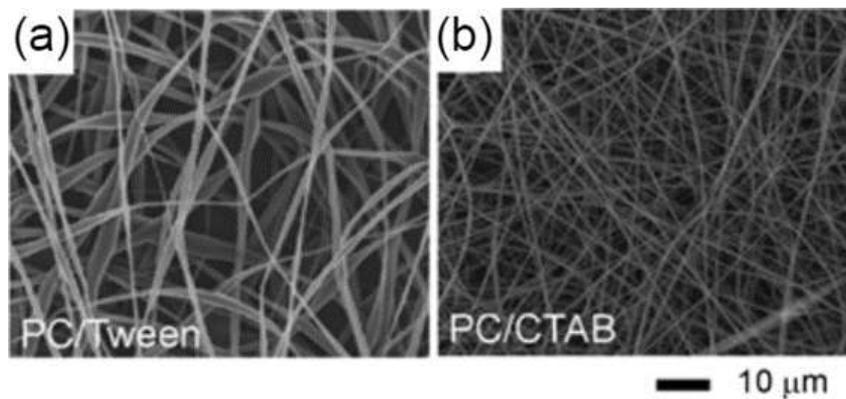


Figura 2.21 – Microscopia eletrônica de varredura de fibras de policarbonato processadas por electrospinning utilizando como aditivos (a) Polissobato 80 e (b) brometo de cetrimônio a 1000x

Fonte: (DAYONG et al., 2009)

2.9 Comportamento térmico de nanofibras

O comportamento térmico de nanofibras de policarbonato processadas por electrospinning foi reportado por Dhakate (2010) e Moon (2006). A Figura 2.22 (a) demonstra a curva DSC de granulados de PC e suas respectivas nanofibras, conforme a figura (2.22) o pico endotérmico no granulado de PC ocorre na temperatura de transição vítrea, 101.64°C, enquanto para a nanofibra ocorre a 109.6°C.

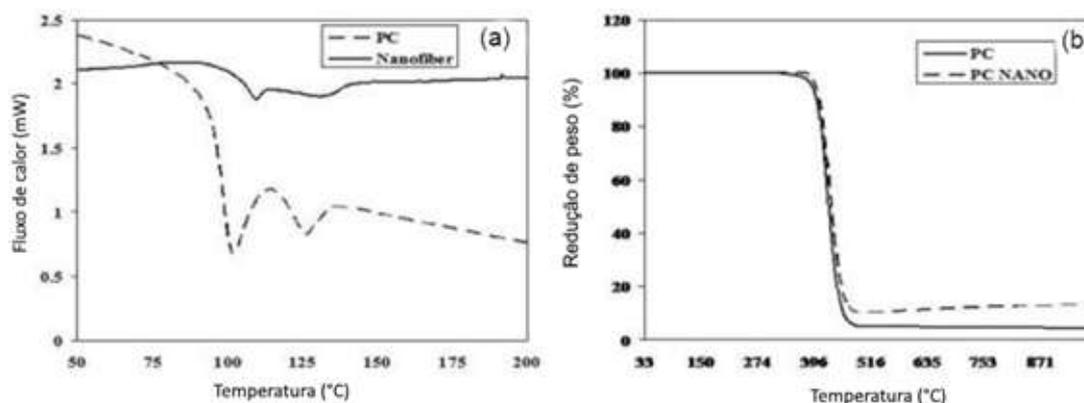


Figura 2.22 – Curvas de DSC e TGA para policarbonato granulado e nanofibra

Fonte: (DHAKATE et al., 2010)

Durante o electrospinning de uma solução de policarbonato o polímero semicristalino passa para um estado amorfo, onde os átomos formam longas cadeia poliméricas, o aumento da temperatura de transição vítrea está relacionado a orientação da cadeia durante o estiramento que ocorre em meio ao processamento, provendo um material com alta resistência ao impacto. O ocorrido resulta em uma redução do valor de entalpia, conforme observado na Figura 2.22 (a), os grânulos de PC absorvem 3.55 J/g comparados às nanofibras (2.71 J/g) (DHAKATE et al., 2010).

A curva TGA é ilustrada pela Figura 2.22 (b), com a decomposição em ambos os casos ocorrendo em uma única etapa, a perda de massa em granulados e nanofibras de policarbonato ocorreram a 340°C e 380°C respectivamente demonstrando um aumento na estabilidade térmica em 40°C. Esse comportamento é similar aos resultados reportados por Moon (2006), conforme a Figura 2.23, a perda de massa ocorreu a 381 °C em uma nanofibra produzida com concentração de 22 % de PC (DHAKATE et al., 2010; MOON; FARRIS, 2008).

A perda de massa nos grânulos de PC foi observada até a temperatura de 430 °C apresentando uma redução total de massa de 95%. Ambas as pesquisas demonstraram que a decomposição em nanofibras iniciaram em 380°C e finalizaram em 470°C. A perda total de massa chegou a 86,8%, demonstrando que o alinhamento da cadeia polimérica durante o estiramento aumenta a estabilidade térmica das nanofibras.

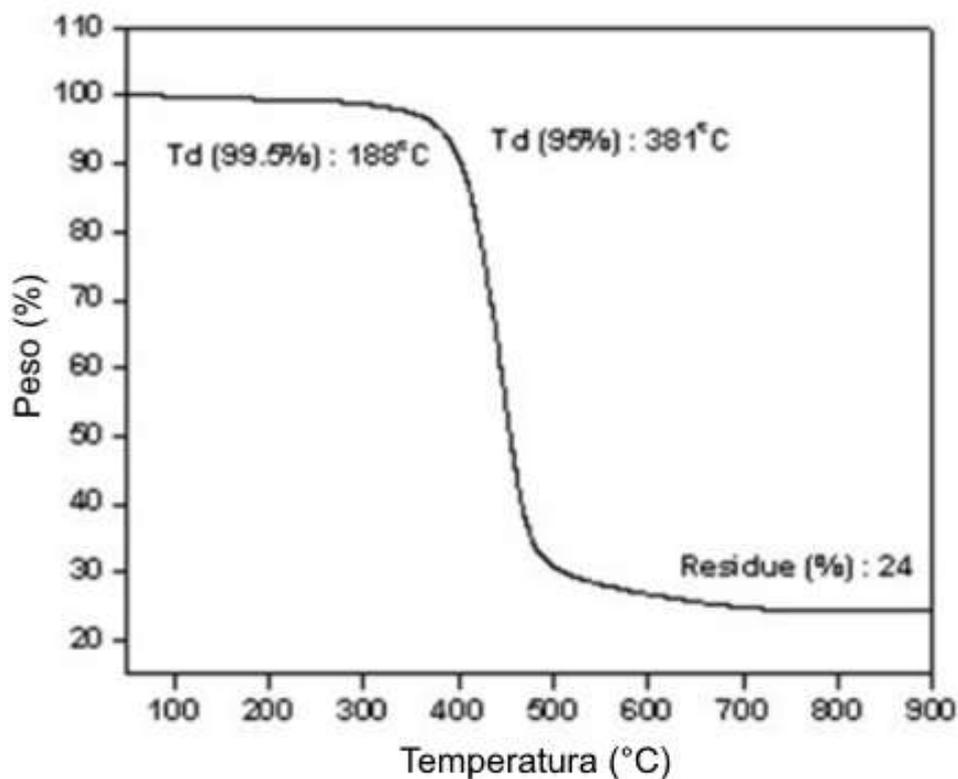


Figura 2.23 – Curva TGA de nanofibra de policarbonato a 22%/peso de PC

Fonte: (DHAKATE et al., 2010)

2.10 Reciclagem Plástica

Resíduos plásticos são um grande problema que se estende a séculos necessitando de tratamentos de alto custo e poluentes, assim como uma alternativa, os processos de reciclagem são utilizados. A reciclagem combina uma remoção mais segura de resíduos e valor agregado ao novo material processado (BIRON, 2017).

Reciclagem plástica é descrita como o processo de recuperação de resíduos plásticos e reprocessamento do material em produtos uteis, que podem exibir forma diferente do seu estado original (KUTZ, 2017).

Alguns pontos de vantagem da reciclagem plástica incluem, redução de poluição, desgaste de recursos naturais e redução de descarte inadequado. Dentre os pontos de desvantagem podem se mencionar a qualidade do produto reciclado inferior e alguns materiais reciclados não são custo efetivo ((BIRON, 2017)).

O processo de reciclagem é subdividido em quatro categorias: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária.

1. Processo de reciclagem primária: O material plástico recuperado é utilizado em

produtos com performance similar ao material de origem. Utilizado por empresas de injeção e extrusão pela designação “closed- loop”, o material é reprocessado em sua aplicação original (KUTZ, 2017).

2. Processo de reciclagem secundária: O plástico de rejeito é utilizado em produtos com requerimentos ou propriedades diferentes das originais. A reciclagem secundária comumente requer reformulação do material para atingir as especificações do novo produto (ORZOLEK, 2017).
3. Processo de reciclagem terciária: O material é utilizado como matéria-prima química em um processo que gera combustíveis (KUTZ, 2017).
4. Processo de reciclagem quaternária: incineração do material para obtenção de energia em forma de calor (ORZOLEK, 2017).

2.11 Análise Fatorial

A Análise Fatorial são métodos estatísticos desenvolvidos para determinar um número de construtos distintos necessários para determinar correlações entre uma base de dados. Análise é utilizada para determinar um número de construtos distintos para uma dada quantidade de variáveis (FABRIGAR; WEGENER, 2011).

Nesse tipo de análise faz-se uso de uma matriz de correlações entre dados variáveis transacionando-o em uma matriz de fatores que podem ser interpretados como correlações entre variáveis e constructos hipotéticos denominados como fatores. De tal forma que as variáveis devem possuir algum tipo de correlação, assim identificando um número ideal de amostras para estudo, além de relevância de fatores (COMREY; LEE, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi realizada em duas etapas:

1. Caracterização dimensional e morfológica das fibras produzidas pelo processo de *Solution Blow Spinning*, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), de diferentes parâmetros de processo, tais como pressão de trabalho e concentração da solução de policarbonato, para obtenção dos parâmetros de processamento ideal na obtenção de nanofibras de policarbonato;
2. Caracterizações físico-químicas:
 - a) Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para identificação de grupos funcionais da amostra e possíveis resíduos do alvo de alumínio utilizado, bem como de possível degradação ocorrida durante o processamento. Este ensaio foi realizado no Instituto de Pesquisas da Marinha (IpQM);
 - b) Caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA) para identificação do início da decomposição;
 - c) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para obtenção de informações sobre variação da transição vítrea da nanofibra e identificação de possíveis picos cristalinos;
 - d) Cromatografia de Permeação por Gel (GPC) do rejeito de policarbonato e da fibra produzida com os melhores parâmetros de processamento para identificação do peso molecular. As análises TGA, DSC e GPC foram realizadas no Instituto de Macromoléculas Elóssia Mano (IMA);

3.1 Materiais

3.1.1 Policarbonato

O policarbonato (PC) utilizado, conforme a Figura 3.1, foi fornecido pela empresa WS de Campo Grande Moldes e Peças Plásticas – WS Moldes, localizada em Campo Grande, Rio de Janeiro.

O policarbonato de marca MaKrolon® é oriundo de rejeitos industriais, processados por injeção, especificamente, as rebarbas de PC que permanecem na injetora após o processamento.



Figura 3.1 – Policarbonato como recebido

3.1.2 Clorofórmio

O solvente selecionado para a solubilização do policarbonato foi o Clorofórmio PA ACS, obtido do fabricante REATEC®. Possui 99% de pureza e 1,48 Kg/L de densidade. O clorofórmio foi selecionado pelo seu alto valor de volatilidade, o que facilita a evaporação durante o *blow spinning*, além de ser considerado o solvente ideal para o policarbonato acelerando o processo. NMP e THF foram previamente testados como potenciais solventes, entretanto os mesmos foram incapazes de solubilizar o policarbonato utilizado em concentrações acima de 10% w/v.

3.2 Delineamento amostral

Inicialmente um delineamento experimental para determinação do número de amostras foi realizado no software MiniTab®. A análise utilizou como variáveis a concentração de solução e a pressão de trabalho, por meio de análise fatorial 9x2 em 3 repetições.

Os parâmetros de concentração e pressão de trabalho foram utilizados pois, de acordo com J.Song (2020), J. Oliveira (2013) e D. dos Santos (2020), os fatores mencionados apresentam maior influência na morfologia de fibras.

Obtendo-se por meio da análise, um total de 18 amostras como demonstrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Amostragem em função de concentração e pressão de trabalho (bico)

Concentração w/v	Pressão do grupo (psi)	Amostras
10%	40	1
10%	60	2
12%	40	3
12%	60	4
15%	40	5
15%	60	6
16%	40	7
16%	60	8
17%	40	9
17%	60	10
18%	40	11
18%	60	12
19%	40	13
19%	60	14
20%	40	15
20%	60	16
21%	40	17
21%	60	18

3.3 Processamento por *Blow spinning*

O fluxograma da Figura 3.2, apresenta o fluxograma do processo, que consistiu das seguintes etapas: obtenção do polímero, pesagem, solubilização em proporções de 10 a 21% w/v percorridas anteriormente em quantidades de 10 ml cada. Em seguida o processamento por blow-spinning em uma distância fixa de 10 cm entre bico e coletor em um processo de 1 minuto por amostra.

O processo foi iniciado por solubilização do rejeito de policarbonato após limpeza do mesmo para remoção de impurezas por meio de água e secagem em estufa. O material foi solubilizado em meio de clorofórmio em soluções a 10%, 12%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 20% e 21% de w/v.

Em seguida, a solução foi levada a processamento por *blow spinning* em um sistema montado no laboratório de Polímeros do Instituto Militar de Engenharia, por meio de um aerógrafo modelo Onetools®, com um bico interno de diâmetro de 0,3mm, ligado a um compressor de ar, e um coletor rotativo. O sistema montado é demonstrado pela Figura 3.3.

Com intuito de simular o sistema de bicos concêntricos reportado por Medeiros (2010). Foi utilizado um aerógrafo de dupla ação, que possui um bico interno que controla o fluxo de solução e um externo por onde sai o fluxo de gás como demonstrado pela Figura 3.4. Ao acionar o primeiro gatilho ocorre a liberação de gás e ao acionar o segundo ocorre

a liberação de solução formando o jato polimérico.

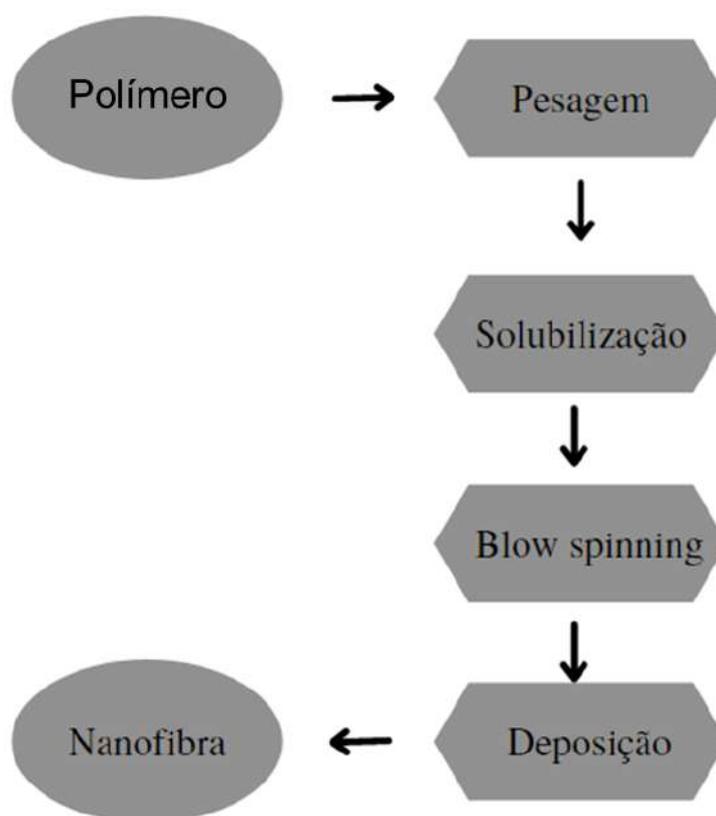
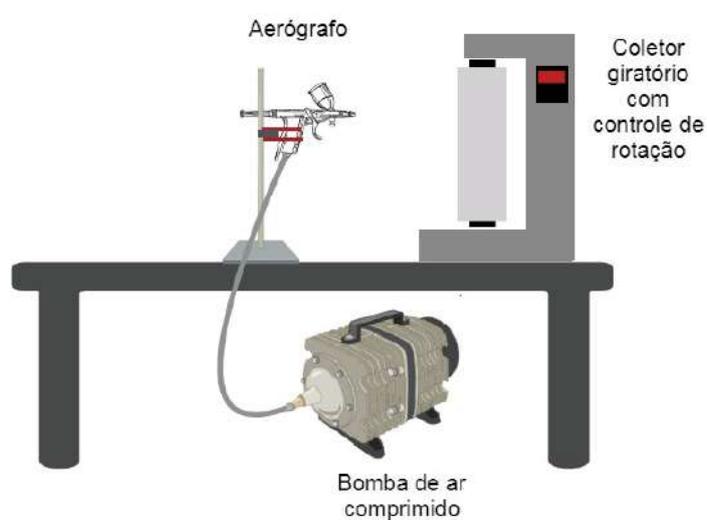


Figura 3.2 – Fluxograma do processo



Created in BioRender.com bio

Figura 3.3 – Modelo de sistema de *blow spinning* utilizado

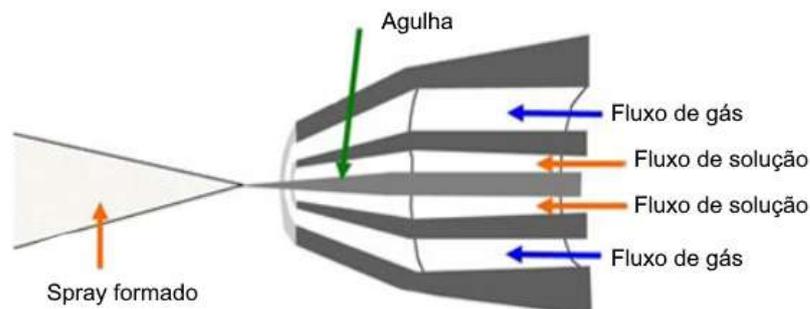


Figura 3.4 – Bico de um aerógrafo de dupla ação

A solução de CHCl_3/PC foi depositada no aerógrafo e jateada ao coletor rotativo a rotação de 20 rpm por meio de fluxo de ar variante entre 40psi e 60psi (IORIO et al., 2018; LI et al., 2020; SOW; ISHITA; SINGHAL, 2020).

As fibras foram depositadas em folhas de papel alumínio e documentadas por meio de imagens.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia do feixe variando entre 1 a 30kV. Por meio de um microscópio, marca Quanta FEG 250 FEI, localizado no laboratório de microscopia do IME.

3.5 Caracterizações físico-químicas

3.5.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) será realizada na região entre 400cm^{-1} e 4000cm^{-1} . Os espectros em transmissão serão obtidos com resolução de 4cm^{-1} e 64 varreduras em cada ensaio, para se obter uma boa razão sinal/ruído. A análise por FTIR determinará características estruturais da nanofibra, para identificação de grupos funcionais. O procedimento foi realizado no Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM) utilizando um espectrômetro da marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10.

Após a análise das bandas, serão calculados os índices de oxidação das amostras para identificação de cisões da cadeia principal polimérica. índice de oxidação (IO) é definido como a razão da intensidade dos picos de absorção de carbonila (1775cm^{-1}) com a intensidade do pico de absorção em 760cm^{-1} conforme a equação 4.1 (WEBER, 2010;

ARAÚJO; KHOURY; SILVEIRA, 1998).

$$IO = I(1775)/I(760) \quad (3.1)$$

3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para obtenção das propriedades térmicas da nanofibra foi realizada análise termogravimétrica do material base e das nanofibras seguindo a norma ASTM E1131. A análise foi realizada por meio de um analisador termogravimétrico da marca TA instruments Modelo TGA Q500 do Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano (IMA-UFRJ).

Para realização do teste, foram utilizadas amostras de policarbonato em variadas condições com 5mg de massa e alocadas em cadinhos de platina, aquecidas até a temperatura de 700°C sob taxa de 10°C/min (MOON; FARRIS, 2008).

3.5.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O procedimento foi realizado seguindo a norma ASTM D3418 para caracterização do policarbonato como recebido e das nanofibras produzidas para verificação de mudança de propriedades nas fibras produzidas.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano (IMA-UFRJ), com a classificação DSC Q1000 pertencente a TA instruments.

As amostras de policarbonato foram caracterizadas utilizando massa aproximada de 5 mg, alocadas em cadinhos de alumínio e submetidas a um ciclo de aquecimento de 25°C até 300°C em uma taxa de 10 °C/min.

3.5.4 Cromatografia de permeação por gel (GPC)

Para obtenção da distribuição e peso molecular assim como a viscosidade intrínseca da nanofibra, o procedimento de cromatografia de permeação por gel foi realizado seguindo a ISO 13885. Foi o equipamento Prominence UFLC Shimadzu Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano (IMA-UFRJ) e clorofórmio como solvente em razão de 21%w/v.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização visual do material processado

De acordo com o delineamento experimental proposto, as soluções contendo policarbonato e clorofórmio foram processadas, em um total de 18 amostras. As fibras foram jateadas depositadas em um substrato de alumínio e posteriormente removidas do coletor e separadas para caracterizações. As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 revelam as fibras depositadas em 16%, 17% e 18% w/v de policarbonato. Uma redução gradual do espalhamento do jato no substrato foi observada, a medida que concentração da solução utilizada aumenta, indicando que o aumento de concentração e viscosidade da solução reduz o espalhamento durante o jateamento.



Figura 4.1 – Fibras depositadas em folha de alumínio em 16%w/v a 60psi



Figura 4.2 – Fibras depositadas em folha de alumínio em 17%w/v a 60psi



Figura 4.3 – Fibras depositadas em folha de alumínio em 18%w/v a 60psi

4.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam as morfologias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras em proporções de 10%w/v, 12% w/v e 15% w/v respectivamente, a 40 psi de pressão de trabalho e magnificação de 1000x. As microscopias em 10% w/v demonstraram morfologias com alta concentração de aglomerados poliméricos e *beads* como destacados na Figura 4.4. Em amostras com 12% e 15% w/v foi evidenciado a formação de fibras com tamanho médio de 1,18 μm , ilustrado pelas Figuras 4.5 e 4.6. Em geral as morfologias em ambas as pressões de 40 psi e 60 psi apresentam alta concentração de aglomerados poliméricos, indicando que a solução não atingiu o C^* (*overlap concentration*).

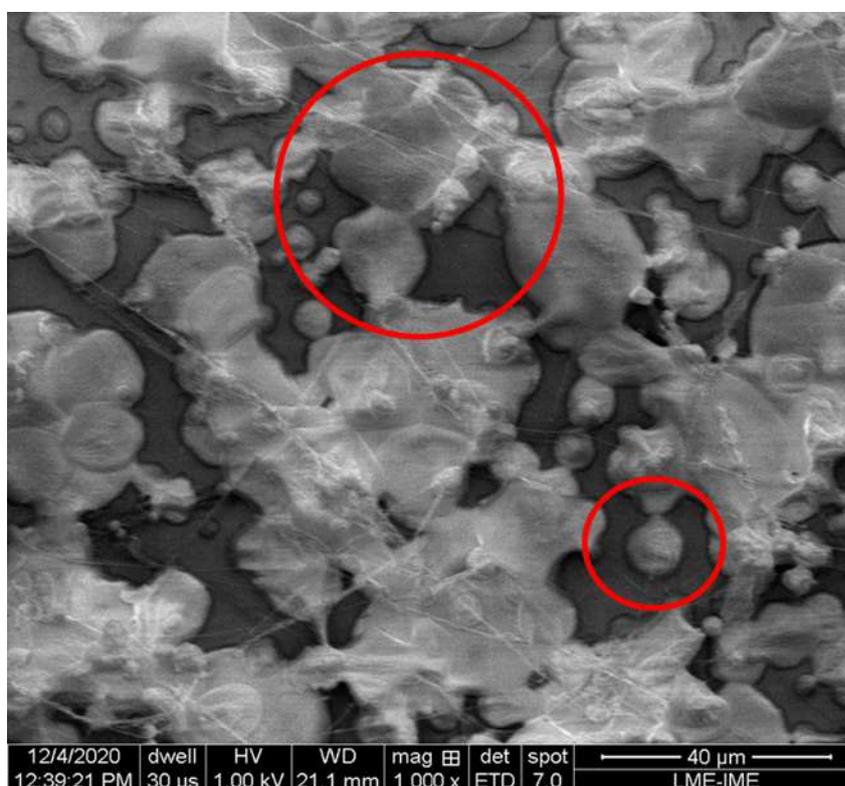


Figura 4.4 – MEV de uma amostra em 10% w/v e 60 psi a 1000x

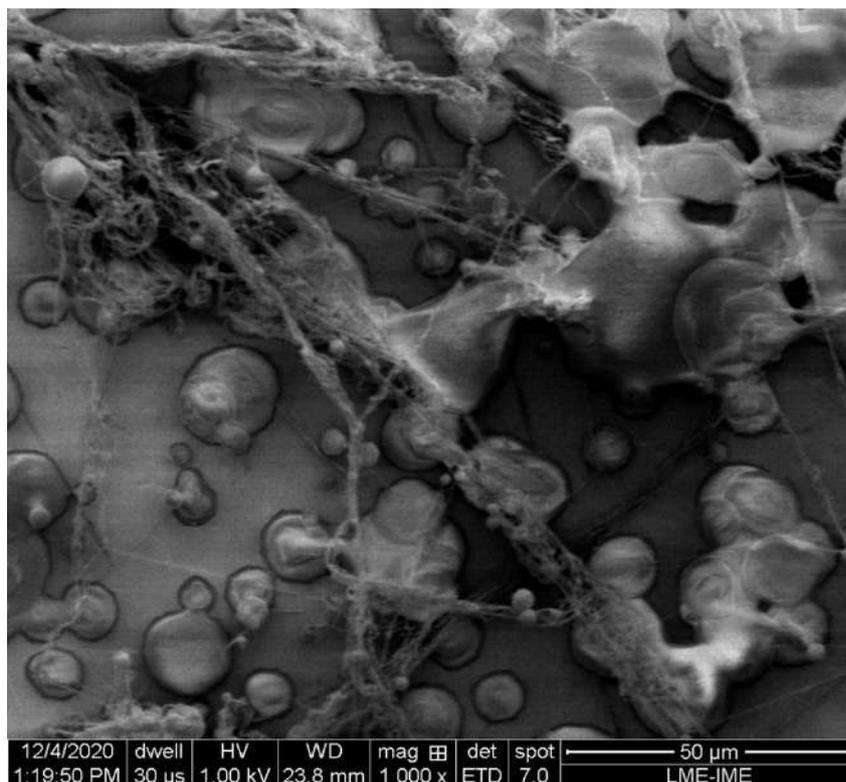


Figura 4.5 – MEV de uma amostra em 12% w/v e 60 psi a 1000x

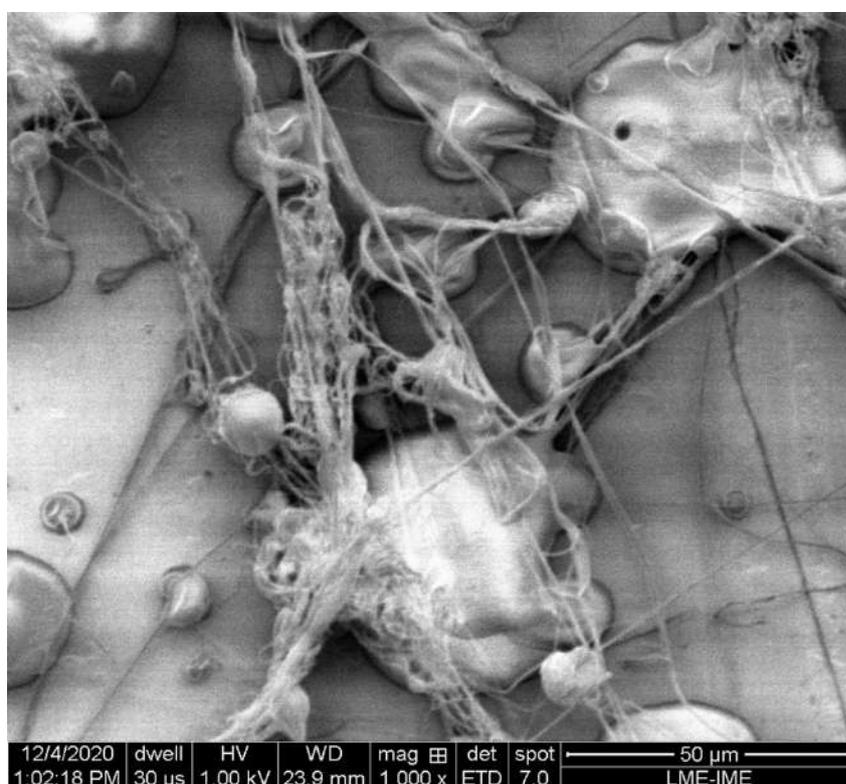


Figura 4.6 – MEV de uma amostra em 15% w/v e 60 psi a 1000x

As morfologias das amostras de 16% w/v e 17% w/v são ilustradas pelas Figuras 4.7 a 4.11.

O aumento de concentração revelou uma redução do tamanho dos aglomerados poliméricos, como evidenciado pelas Figuras 4.7 e 4.8. Enquanto na Figura 4.9 com microscopia de 16% w/v e ampliação em 1000x, observado uma morfologia compostas de fibras, *beads*, e *beads on a string* indicadas na imagem. As amostras em 17% w/v (Figuras 4.10 e 4.11) revelam morfologias de comportamento similar, com tamanho médio de fibra na faixa de 1,7 μm .

A morfologia predominante encontrada em concentrações de 16% e 17% w/v (*beads on a string*), indica que a concentração utilizada está próxima ao valor C^* (*overlap concentration*) da relação policarbonato/ clorofórmio.

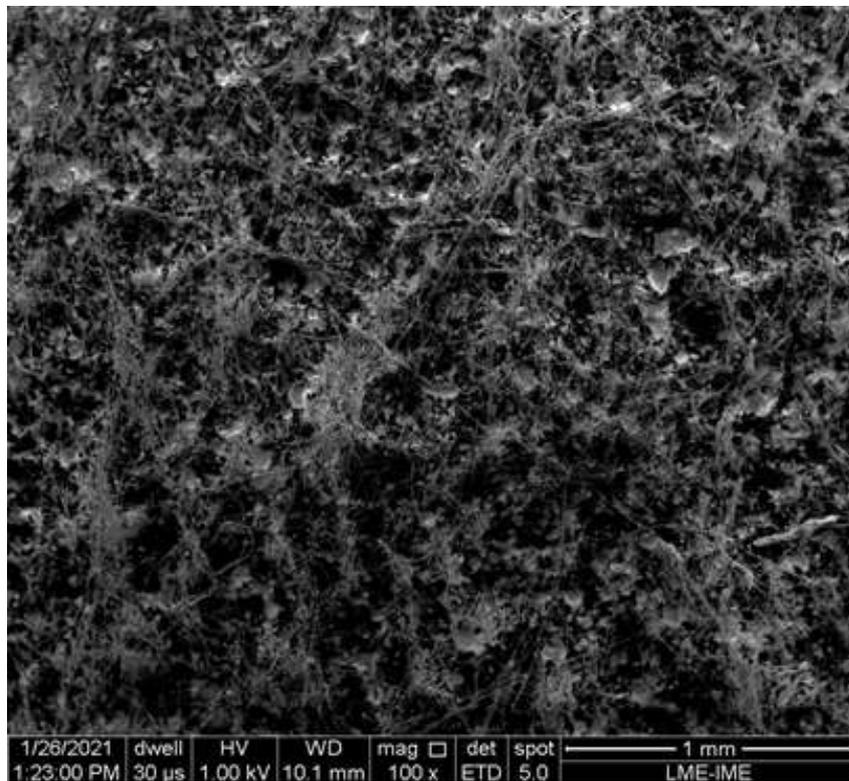


Figura 4.7 – MEV de uma amostra em 16% w/v e 60 psi a 100x

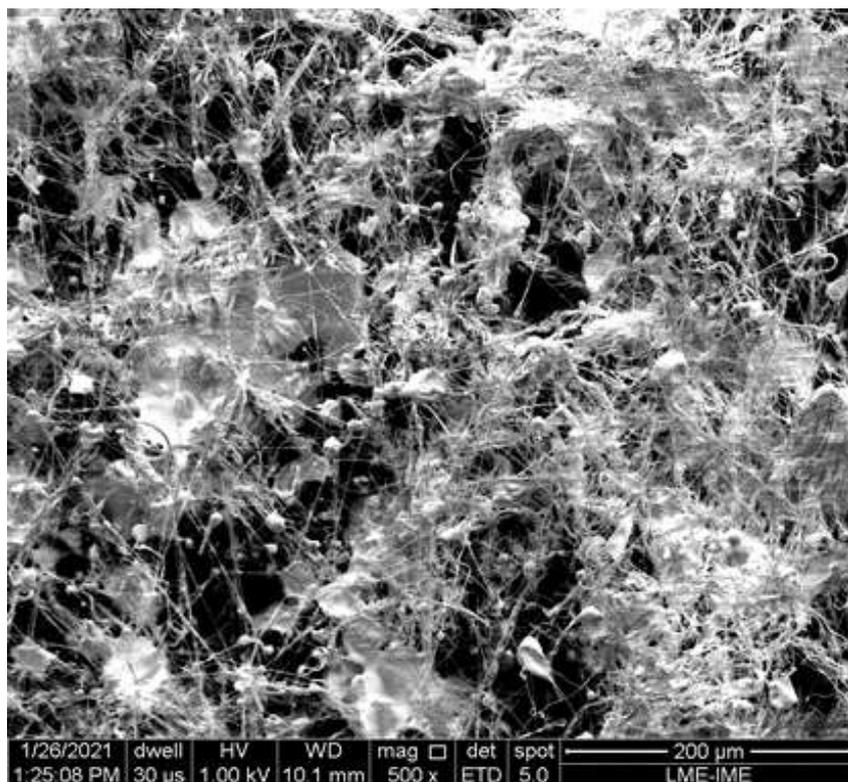


Figura 4.8 – MEV de uma amostra em 16% w/v e 60 psi a 500x

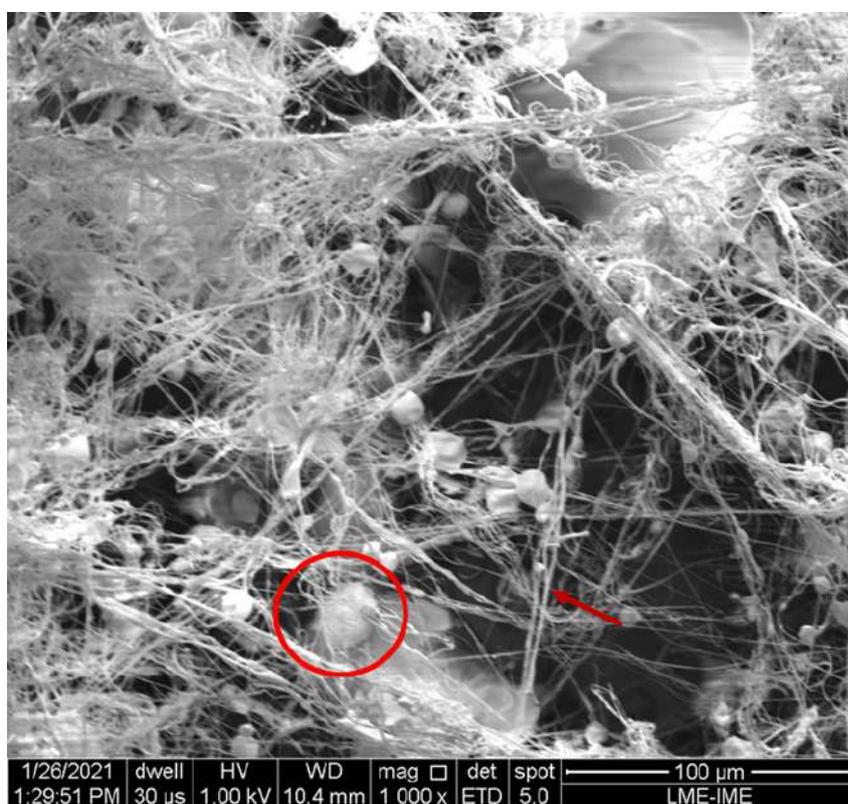


Figura 4.9 – MEV de uma amostra em 16% w/v e 60 psi a 1000x

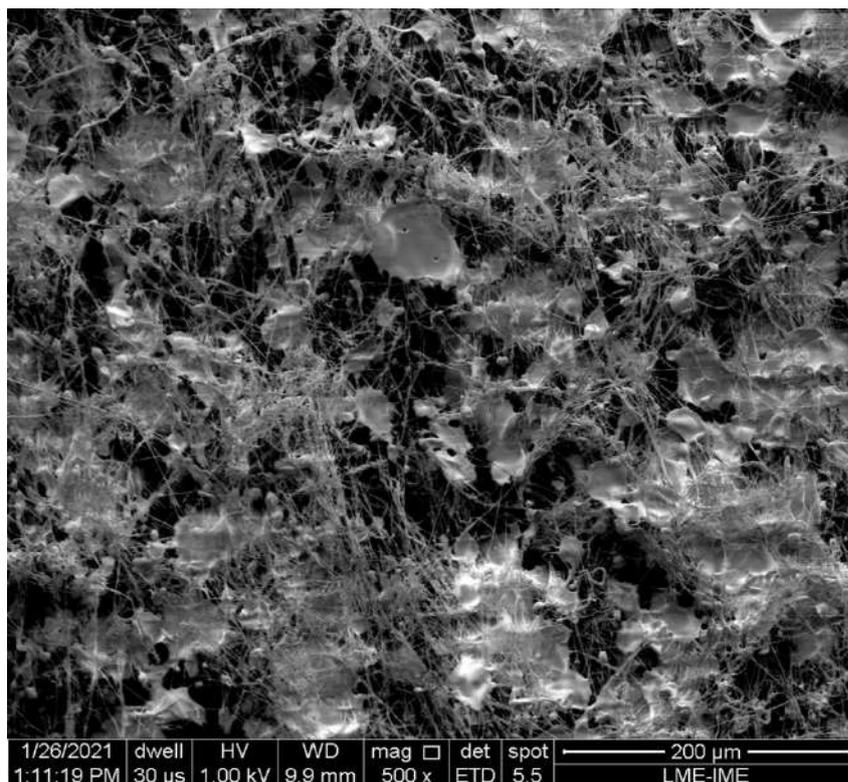


Figura 4.10 – MEV de uma amostra em 17% w/v e 60 psi a 500x

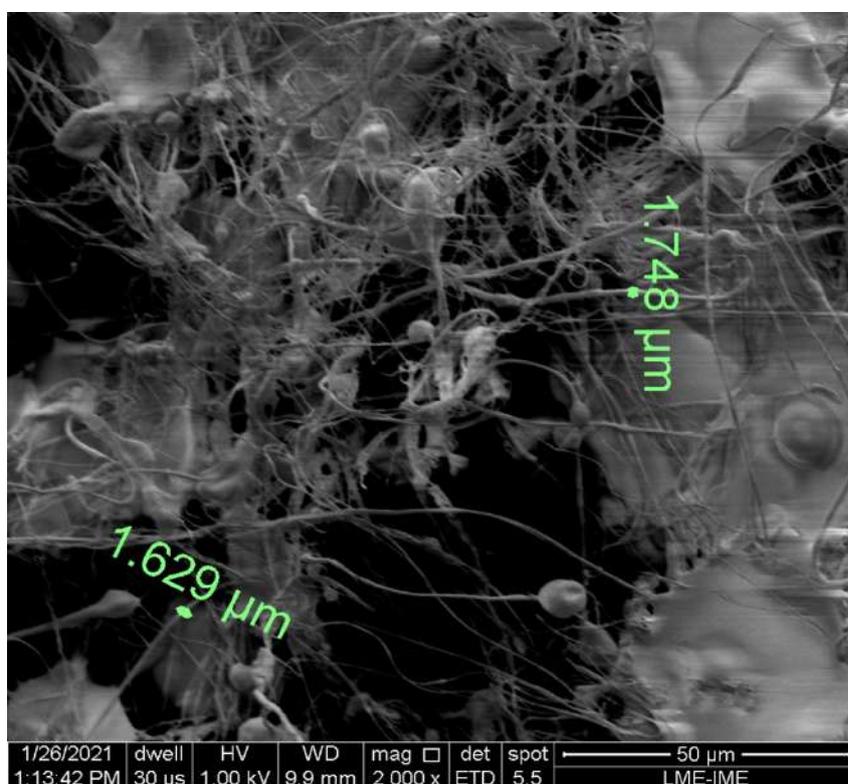


Figura 4.11 – MEV de uma amostra em 17% w/v e 60 psi a 2000x

As imagens 4.12 a 4.15 demonstram a morfologia das amostras a 18% w/v em 100x, 1000x e 4000x respectivamente. A viscosidade da solução nessa concentração impediu o processo de *blow spinning* em 40 psi, efeito que se repetiu em concentrações maiores que 18% w/v.

A morfologia evidenciada em ampliações de 100x e 1000x (Figuras 4.12 e 4.13) demonstram uma redução significativa de aglomerados e *beads*, quando comparadas às concentrações menores. As Figuras 4.14 e 4.15 exibem zonas diferentes em ampliação de 4000x. As amostras apresentam diâmetro médio de 800 nm, valor menor que o observado nas amostras de 17% w/v.

É sugestivo que as amostras de 18% w/v atingiram o C^* , pois formaram fibras de baixo diâmetro, alcançando a escala nanométrica, demonstrando a validade do processo na produção de nanofibras de policarbonato.

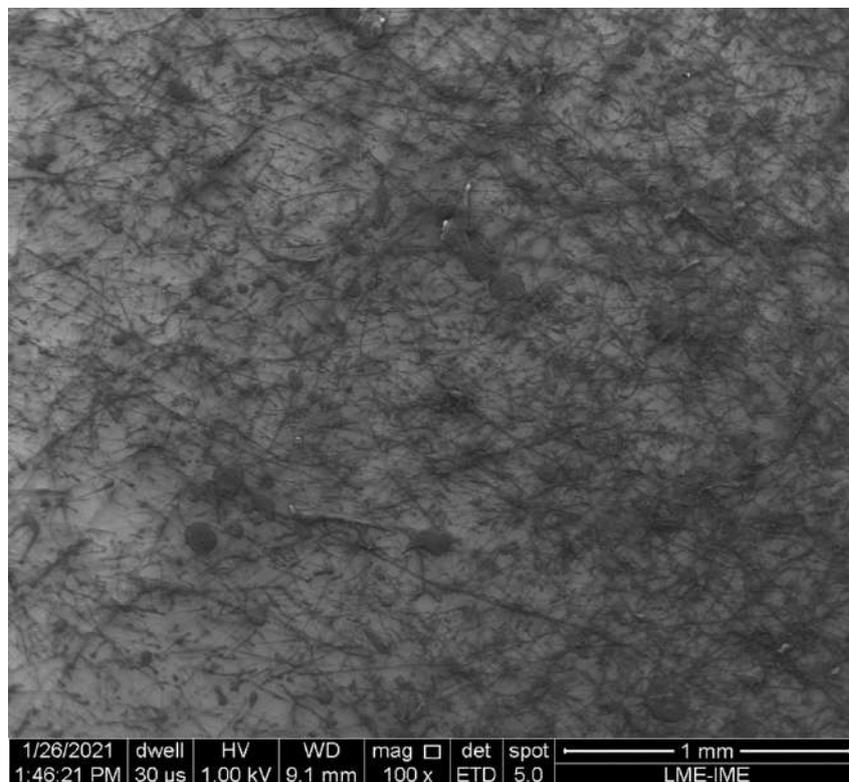


Figura 4.12 – MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 100x

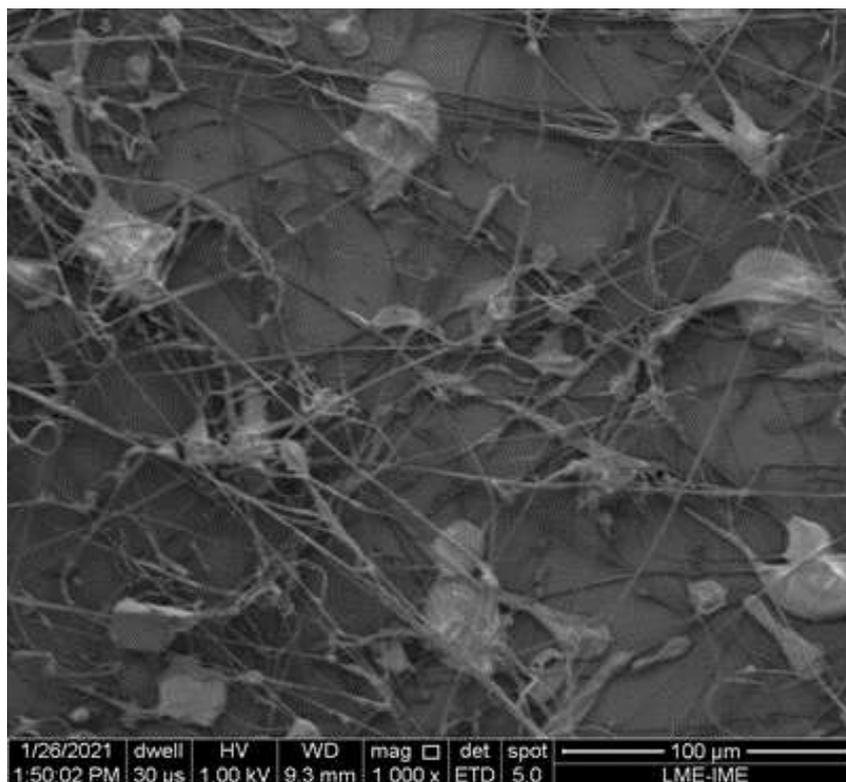


Figura 4.13 – MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 1000x

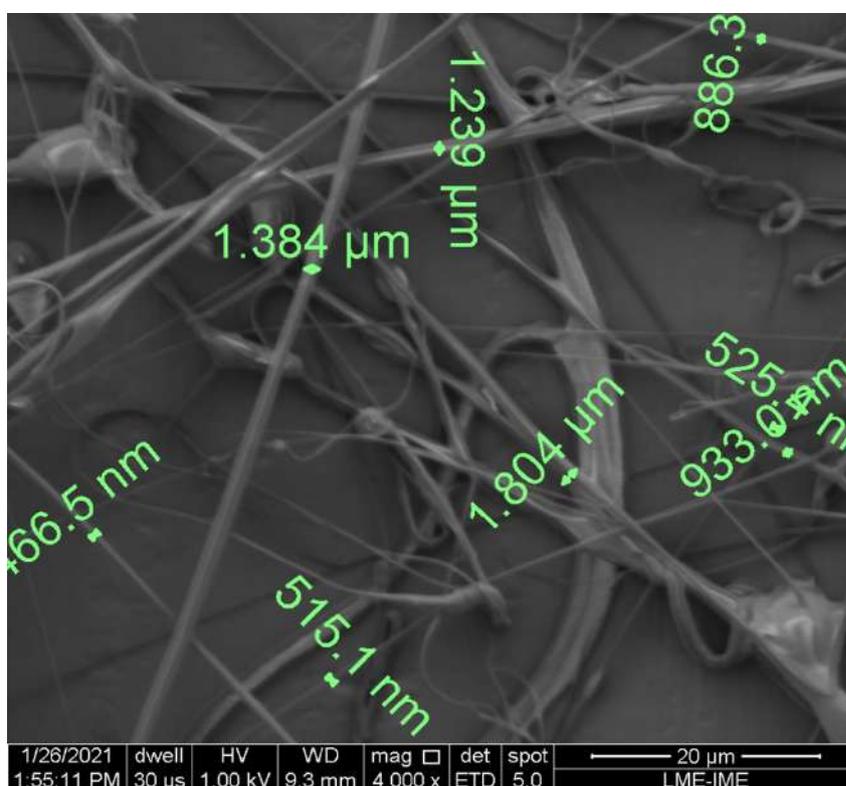


Figura 4.14 – MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 4000x

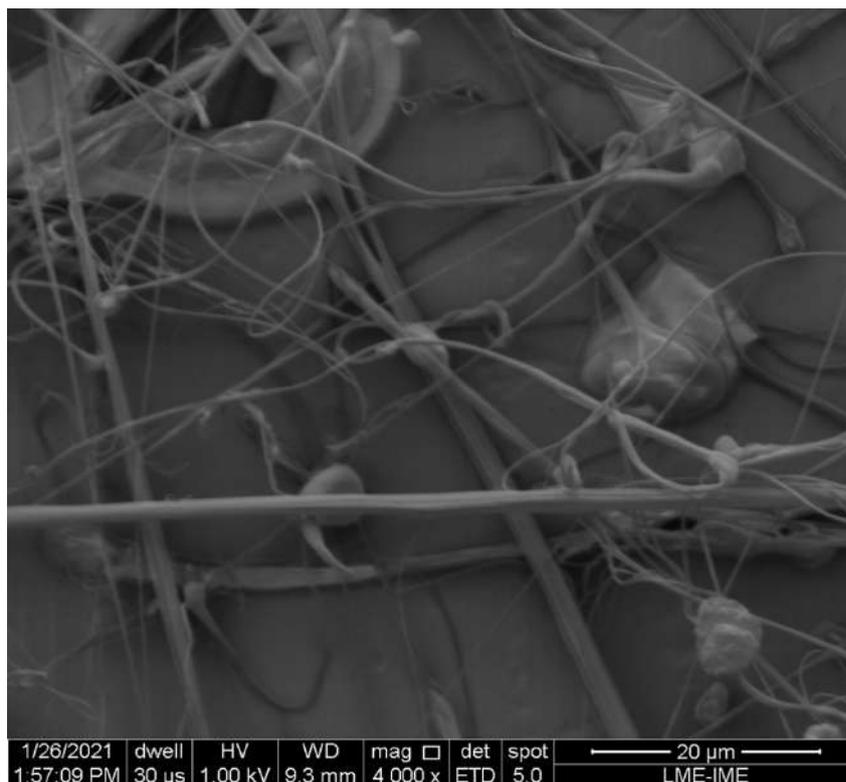


Figura 4.15 – MEV de uma amostra em 18% w/v e 60 psi a 4000x

As figuras 4.16 e 4.17 representam a amostra na concentração de 19% w/v sob diferentes níveis de ampliação. Em 15000x as fibras demonstraram boa morfologia com dispersão aleatória. Em 50000x foi observado diâmetros médios de fibras em 150 nm, com presença de fibras abaixo de 100 nm.

A partir de 19% w/v, a morfologia demonstrou ser superior, apresentando fibras com uma redução substancial em seu diâmetro médio, com alta quantidade de fibras produzidas, e pouca ocorrência de *beads*.

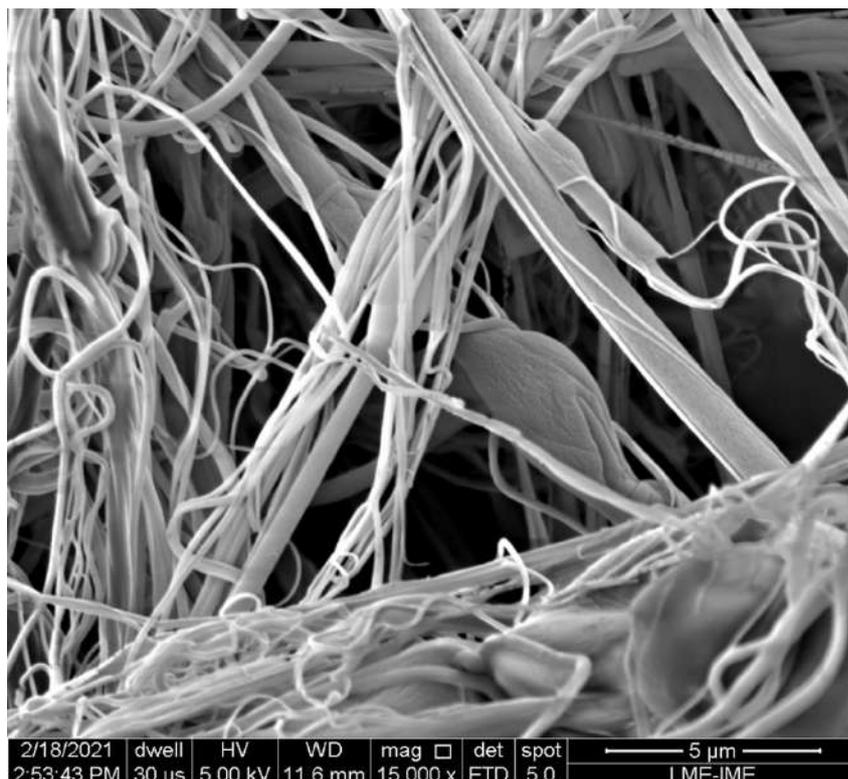


Figura 4.16 – MEV de uma amostra em 19% w/v e 60 psi a 15000x

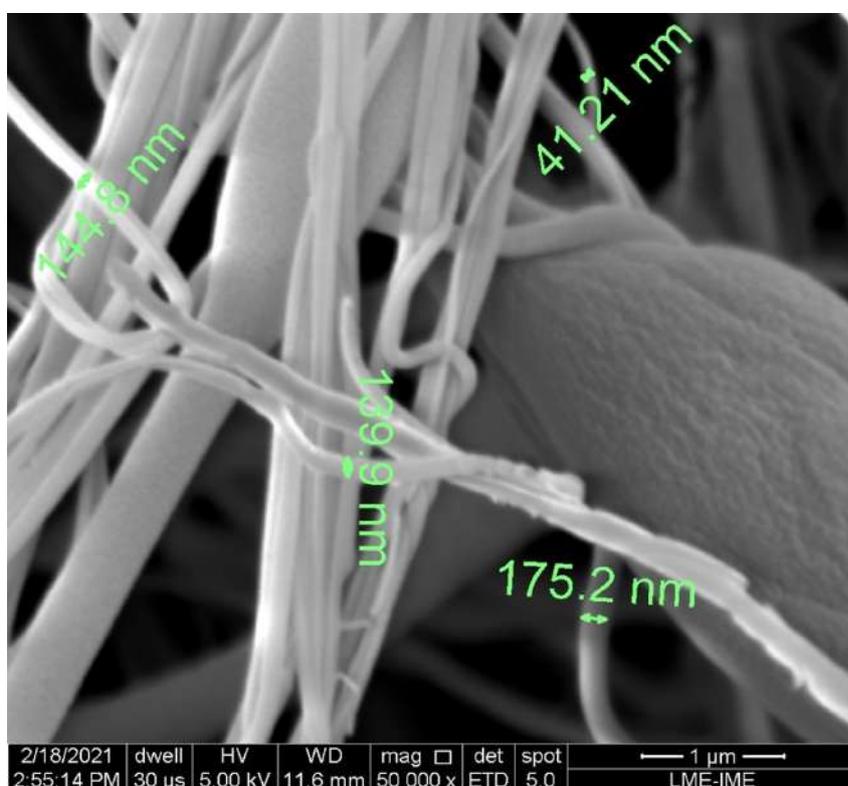


Figura 4.17 – MEV de uma amostra em 19% w/v e 60 psi a 50000x

Em 20% w/v (Figura 4.18), o processamento resultou em uma grande quantidade de fibras formadas. As Figuras 4.19 a 4.21 revelam a morfologia de uma amostra em múltiplos níveis de ampliação.

Em ampliação de 20000x (Figura 4.20) as fibras identificadas apresentam diâmetros médios de 200 nm. Ampliando a imagem a 35000x, são reveladas fibras em diâmetros abaixo de 100 nm, em orientação aleatória, sem presença de outras morfologias.

As fibras obtidas em 20% w/v demonstraram diâmetro e morfologias ideais, indicando que a concentração ultrapassou o C^* , com formação de nanofibras com diâmetros aceitos pela classificação de dimensionalidade 1-D aplicada em nanomateriais (MUBARAK et al., 2020).

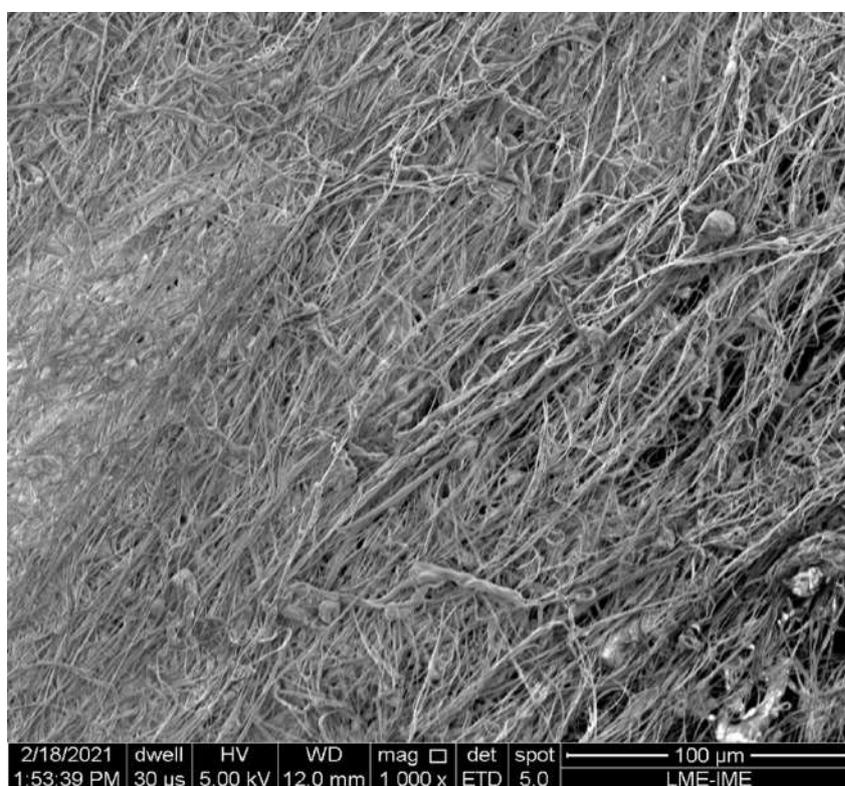


Figura 4.18 – MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 1000x

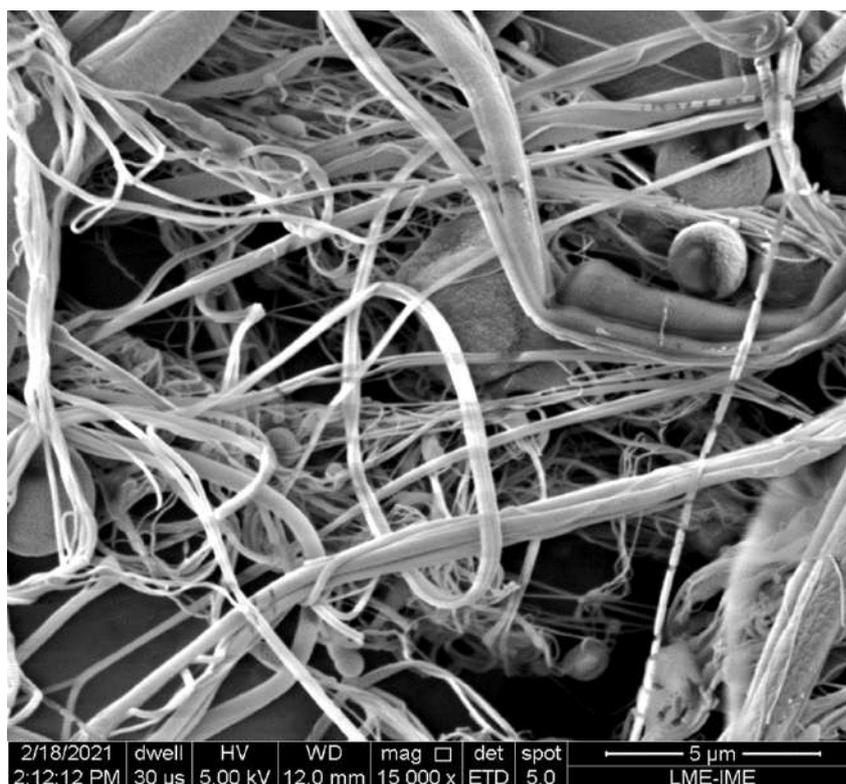


Figura 4.19 – MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 15000x

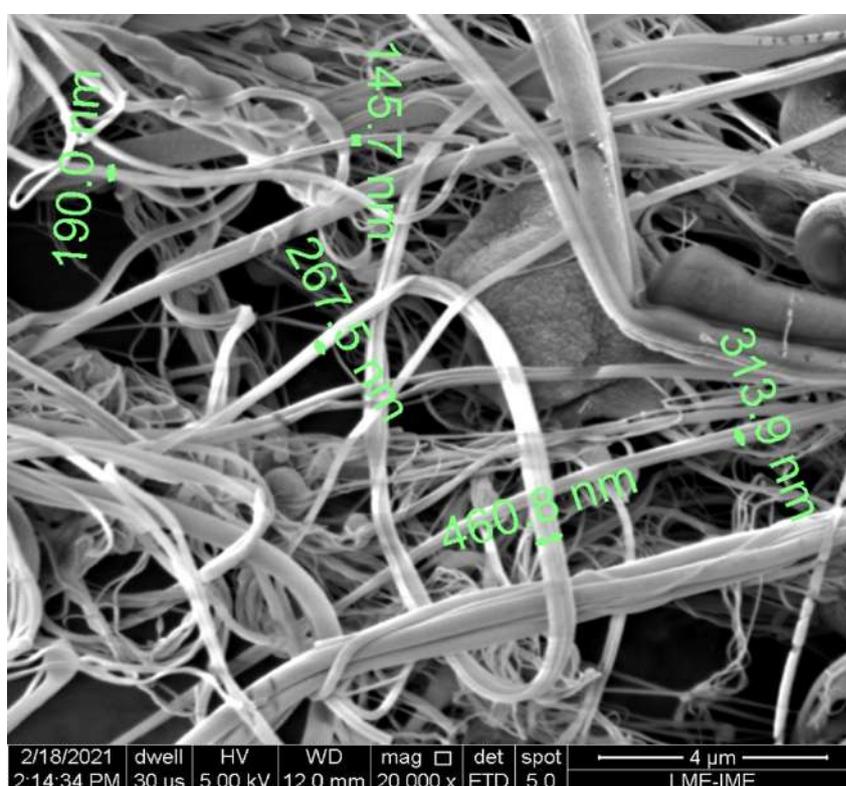


Figura 4.20 – MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 20000x

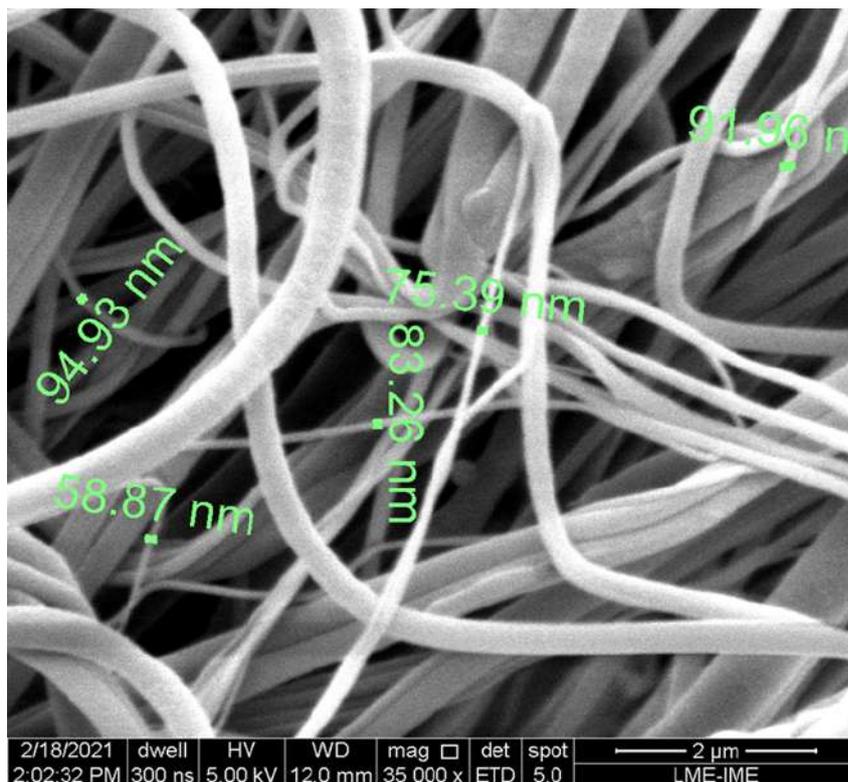


Figura 4.21 – MEV de uma amostra em 20% w/v e 60 psi a 35000x

As amostras em 21% w/v (Figuras 4.22 a 4.25) revelam morfologia similar as amostras com 20% w/v, revelando de fibras de baixo diâmetro com ausência de *beads* e aglomerados. Nas Figuras 4.23 e 4.24, é evidenciado uma redução do tamanho médio de fibras identificadas na faixa de 10000x e 15000x, quando comparadas as amostras em 20% w/v, obtendo-se diâmetros de 150 nm.

As fibras produzidas em proporções de 20% w/v e 21% w/v apresentaram morfologias ideais, cujo os diâmetros médio da fibra foi de 70 nm, classificando as amostra a dimensionalidade 1-D. de nanomateriais (MUBARAK et al., 2020; THAKUR, 2021).

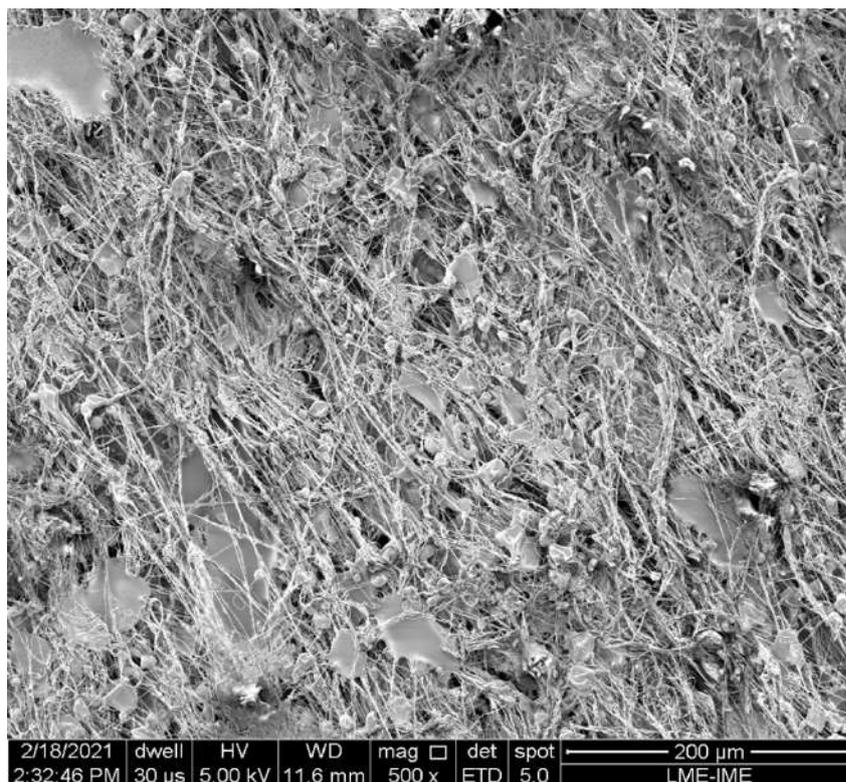


Figura 4.22 – MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 500x

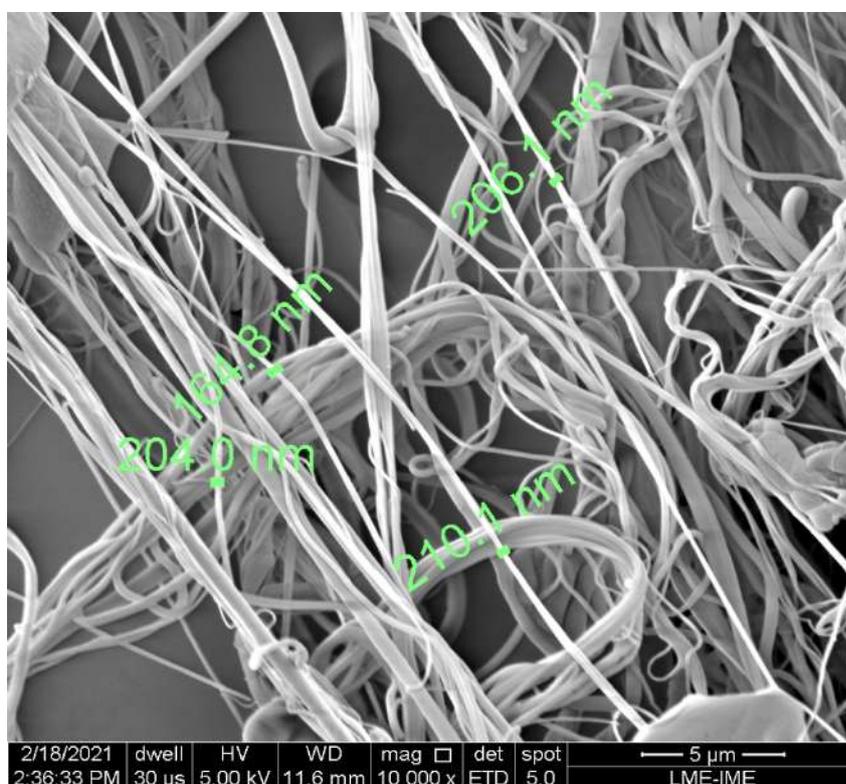


Figura 4.23 – MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 10000x

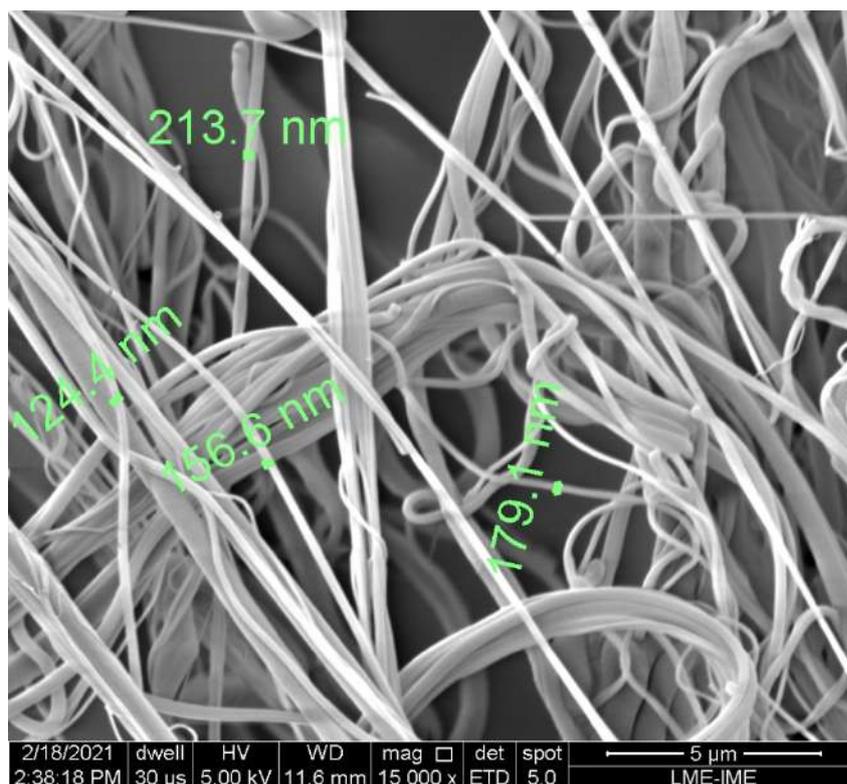


Figura 4.24 – MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 15000x

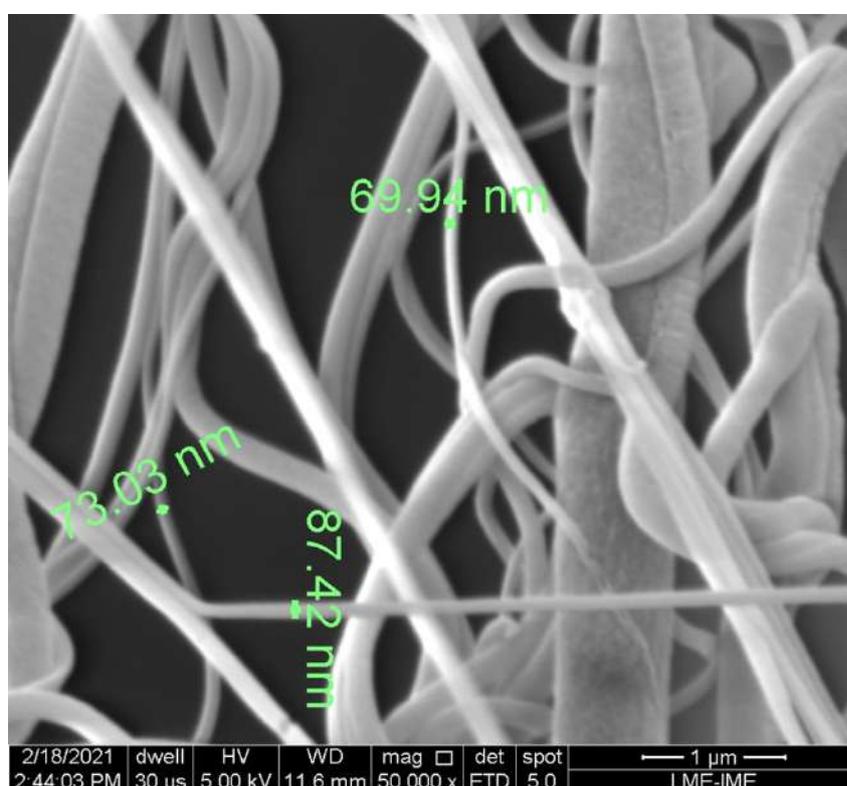


Figura 4.25 – MEV de uma amostra em 21% w/v e 60 psi a 50000x

4.3 Caracterizações Físico-Químicas

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 4.26 apresenta o espectro característico de FTIR das respectivas amostras de material processado em proporções de 17% w/v a 21% w/v em comparação com o policarbonato não processado (PC). São observados bandas de transmitância relativas as ligações C-H (2975cm^{-1}) e 1775cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila, pontos característicos do policarbonato (WEBER, 2010; JANG; WILKIE, 2004; ZHANG et al., 2020).

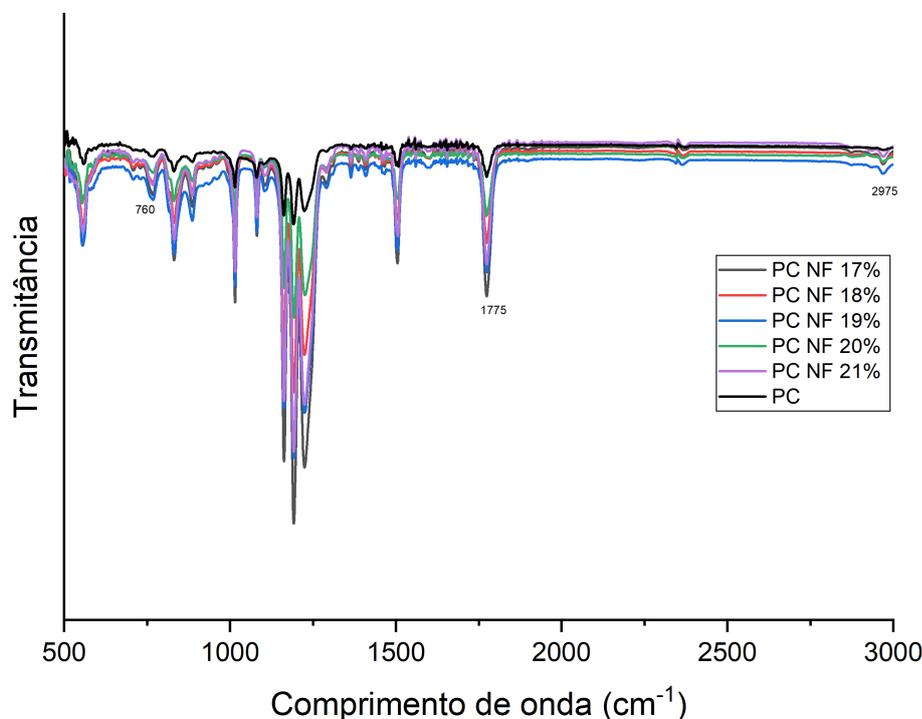


Figura 4.26 – Espectro em Transmitância das amostras com 17%w/v a 21%w/v

A partir da análise previa das imagens de MEV e da análise geral de FTIR da Figura 4.26, identificamos que as amostras com 19% a 21% revelaram as melhores morfologias bem como não apresentaram indícios de contaminação pelo substrato de alumínio sendo assim selecionadas para os ensaios futuros.

Devido a nova separação de amostras utilizadas para as análises de TGA, DSC e IO, o fluxograma da Figura 4.27 foi montado, separando as amostras de nanofibras em PC NF 19%, PC NF 20% e PC NF 21%, o policarbonato como recebido foi denominado como PC. Para a análise de DSC foi utilizado uma nova amostra comparativa de um

policarbonato solubilizado mas não processado por *blow spinning* com o objetivo de avaliar a possível cristalização após a solubilização deste material (PC SOL).

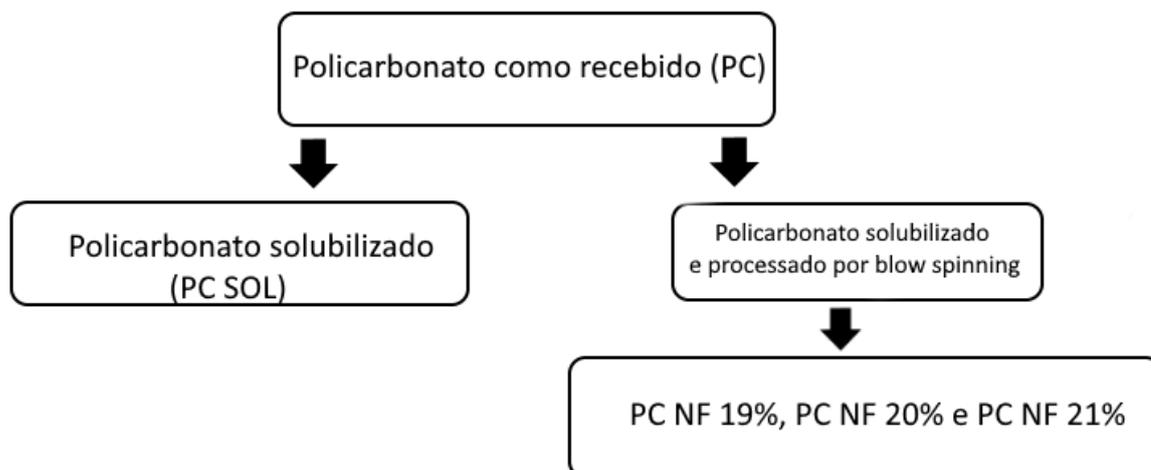


Figura 4.27 – Fluxograma da nova separação amostral

A Figura 4.28 apresenta os espectros de transmitância das amostras de policarbonato (PC), PC NF 19%w/v PC NF 20% e PC NF 21%wv. Observando os espectros foram encontrados picos em 1294cm^{-1} que são relativos ao estiramento do éter aromático, bandas em 1227cm^{-1} referentes as ligações C-O, e um pico em 1500cm^{-1} correspondente ao alongamento do anel aromático e vibração dos compostos de fenol.

Devido à elevada força cisalhante durante o jateamento da solução polimérica, foi realizado uma análise de índice de oxidação para verificação de possíveis efeitos de degradação que podem ocorrer durante o processo de *blow spinning*.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de degradação oxidativa obtidos pelo cálculo de IO. Observa-se que as nanofibras não apresentaram variação relevante do IO quando comparadas ao policarbonato como recebido, demonstrando que não deve ter ocorrido cisão da cadeias poliméricas durante este processamento por *blow spinning*.

Tabela 4.1 – Valores de índice de oxidação para 19% a 21% w/v

Amostra	Índice (1775)
IO PC	0,98
IO PC NF 19% w/v	0,95
IO PC NF 20% w/v	0,96
IO PC NF 21% w/v	0,94

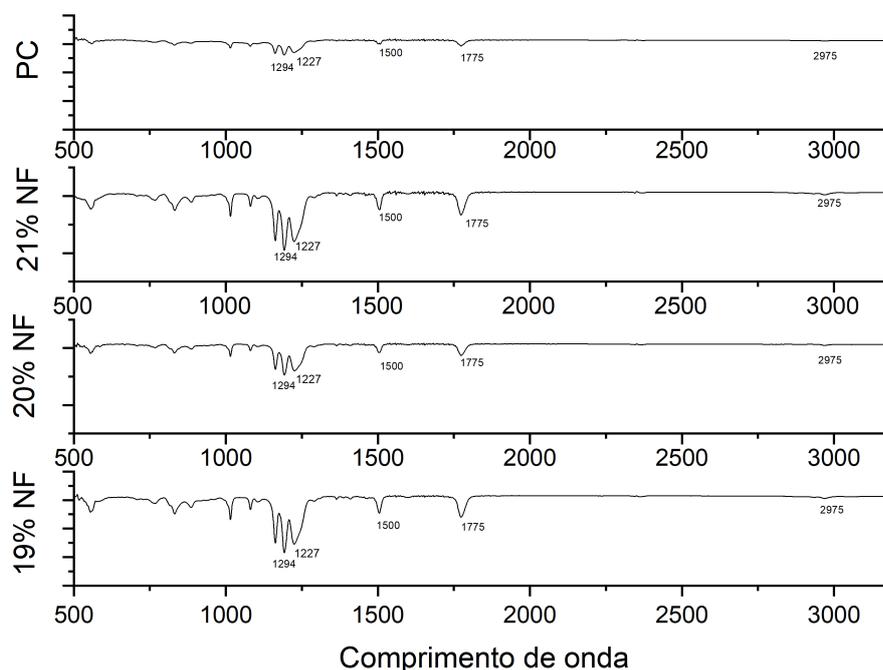


Figura 4.28 – Espectro em Transmitância das amostras com 19%w/v a 21%w/v

4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 4.29 apresenta o termograma característico das amostras e do PC como recebido. As amostras de nanofibras demonstram comportamento similar a um policarbonato puro, não processado de acordo com a literatura, com decomposição em etapa única iniciando na faixa de 430°C e finalizando em 550°C.(FENG et al., 2012; JANG; WILKIE, 2004).

As Figuras 4.30, 4.31 e 4.32 representam os termogramas das amostras com 19% w/v, 20% w/v e 21% w/v. O termograma da Figura 4.30, apresenta a nanofibra de policarbonato em 19% w/v, com seu respectivo T_{onset} se iniciando em 435,91°C. As amostras com 20%w/v (Figura 4.31) e 21% w/v (Figura 4.32) apresentam seu T_{onset} em 430°C e 436,11°C respectivamente.

A curva de termograma para a amostra de policarbonato apresentou um T_{onset} de 458,90°C indicando uma maior estabilidade térmica em relação as amostras de nanofibra. Esta diferença no T_{onset} das fibras e do PC como recebido pode estar relacionado a tensão interna nas nanofibras produzidas pelo processo de produção das mesmas. A amostra de policarbonato sofreu perda de massa até a temperatura de 535,50°C com uma redução de massa total de 81%, as amostras de nanofibra apresentaram perda de massa na faixa de 80% com a amostra em 21%w/v apresentando uma perda de massa mínima de 79,20% como apresentado pela Tabela 4.2.

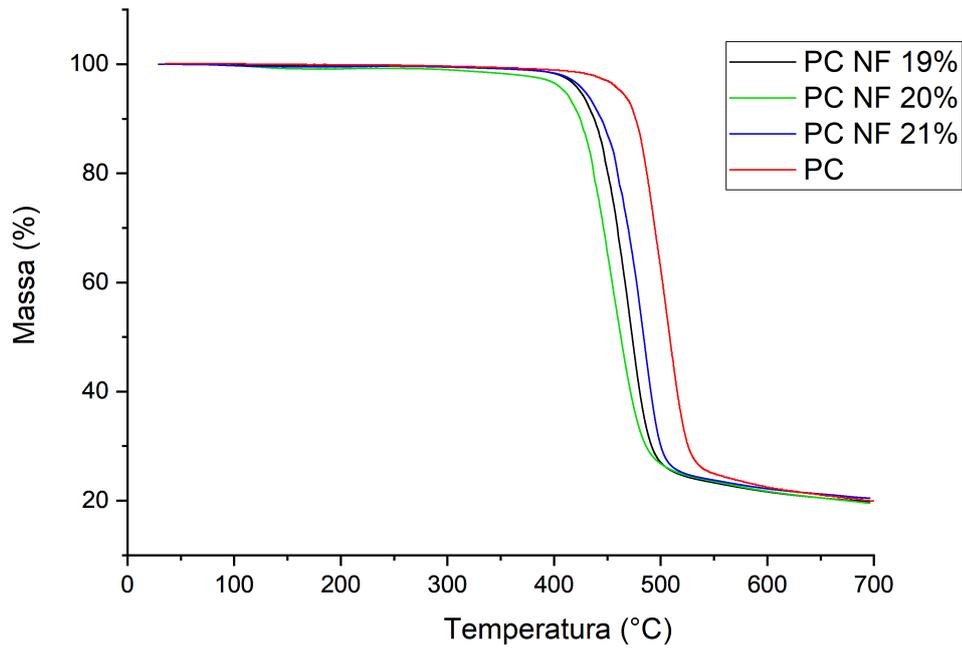


Figura 4.29 – Termograma comparativo das amostras com 19%w/v a 21%w/v e o policarbonato como recebido (PC)

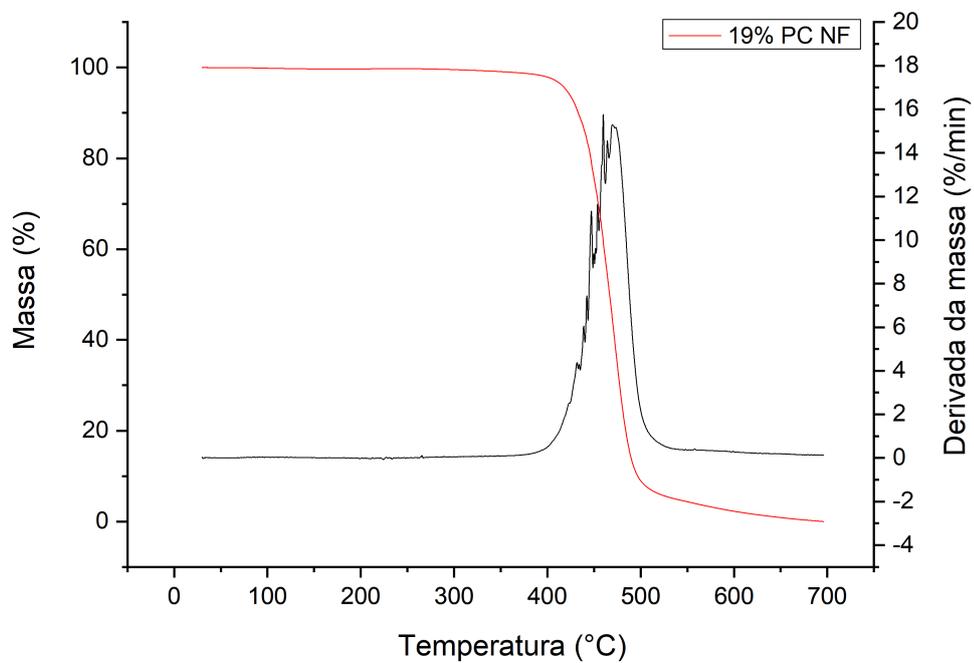


Figura 4.30 – Termograma da nanofibra produzida em 19%w/v

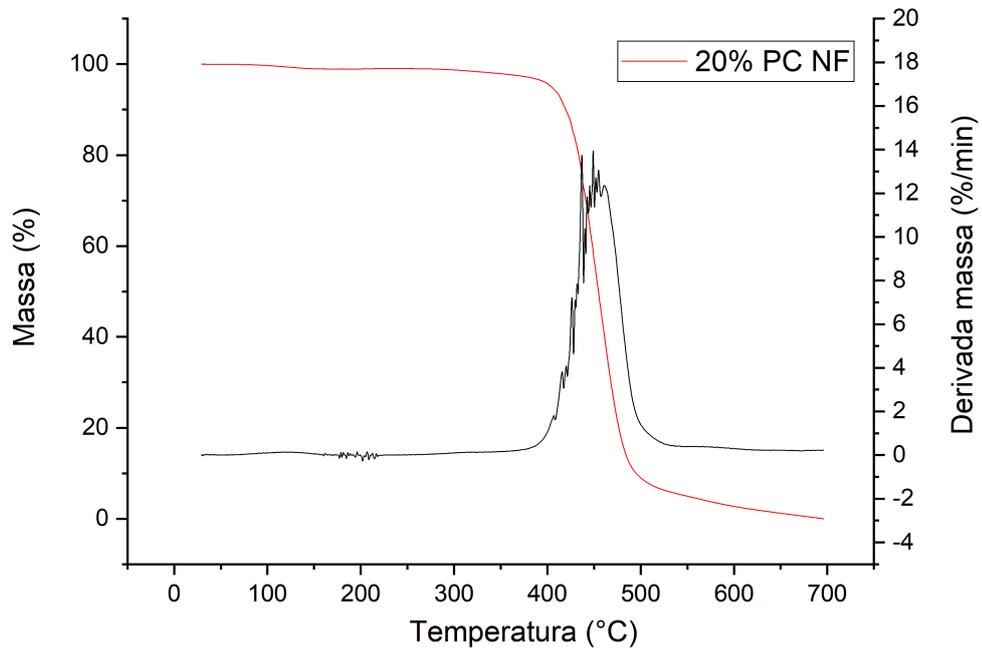


Figura 4.31 – Termograma da nanofibra produzida em 20% w/v

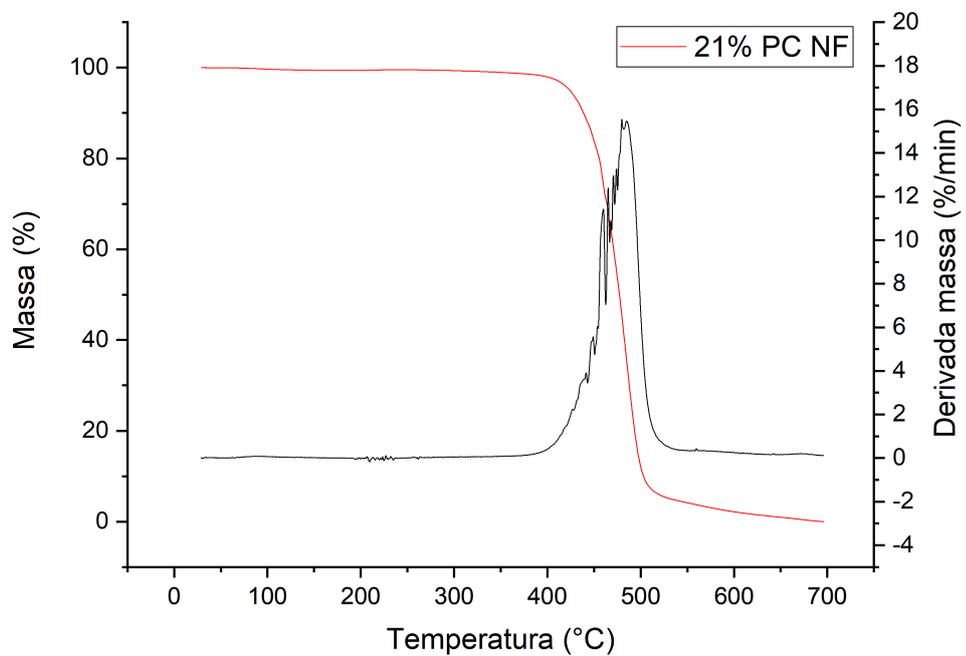


Figura 4.32 – Termograma da nanofibra produzida em 21% w/v

Tabela 4.2 – Início da decomposição e perda de massa máxima das amostras

Amostra	T_{onset}	% de perda de massa
PC NF 19%	435,91°C	80,20%
PC NF 20%	430,00°C	80,16%
PC NF 21%	436,11°C	79,20%
PC	458,95°C	81,00%

4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 4.33 apresenta as curvas de DSC da primeira corrida, aquelas diretamente relacionadas ao comportamento das fibras processadas por *blow spinning*. Observa-se um leve aumento da temperatura de transição vítrea de 140°C a 143°C com o aumento da concentração da solução, efeito este que pode estar relacionado a orientação das cadeias macromoleculares durante o estiramento produzido pelo processamento (DHAKATE et al., 2010). Verifica-se também que nenhum pico de cristalinidade, dentro da sensibilidade do equipamento utilizado, foi observado na temperatura indicada pela literatura deste material, concluindo que aparentemente o processo, apesar de utilizar o PC em solução, não produz cristalinidade nas nanofibras, o que não era esperado acontecer.

Apesar de ser um polímero amorfo o policarbonato possui um comportamento específico quanto a produzir cristalização, em diversos trabalhos, ao sofrer solubilização (YILBAS et al., 2016; YILBAS et al., 2021; AHARONI; MURTHY, 1998). O pico de cristalização é indicado na faixa de 220 a 230°C como demonstrado na Figura 4.34 4.35 (UEMATSU et al., 2021).

A Figura 4.34 apresenta as curvas para o policarbonato solubilizado e o policarbonato como recebido. Observa-se o pico de cristalinidade do PC solubilizado, bem como o valor de T_g correspondente a literatura (148°C) (MOSLAN et al., 2020).

As nanofibras e policarbonato solubilizado apresentaram valores de T_g relativamente menores ao policarbonato como recebido, possivelmente indicando um tendência de redução de mobilidade da cadeia, provavelmente devido a tensão interna produzida nas fibras pelo processo de *blow spinning* e o estiramento das cadeias.

O percentual de cristalinidade relativo foi calculado a partir da entalpia de equilíbrio ($\Delta H_m^o = 110.0 J/g$) para o policarbonato solubilizado (UEMATSU et al., 2021; MERCIER; LEGRAS, 1970), com obtenção de um valor de 77%, desaparecendo a partir da segunda corrida. A ausência de picos cristalinos nas curvas das fibras indica que o processamento manteve as fibras com um desempenho predominantemente amorfo.

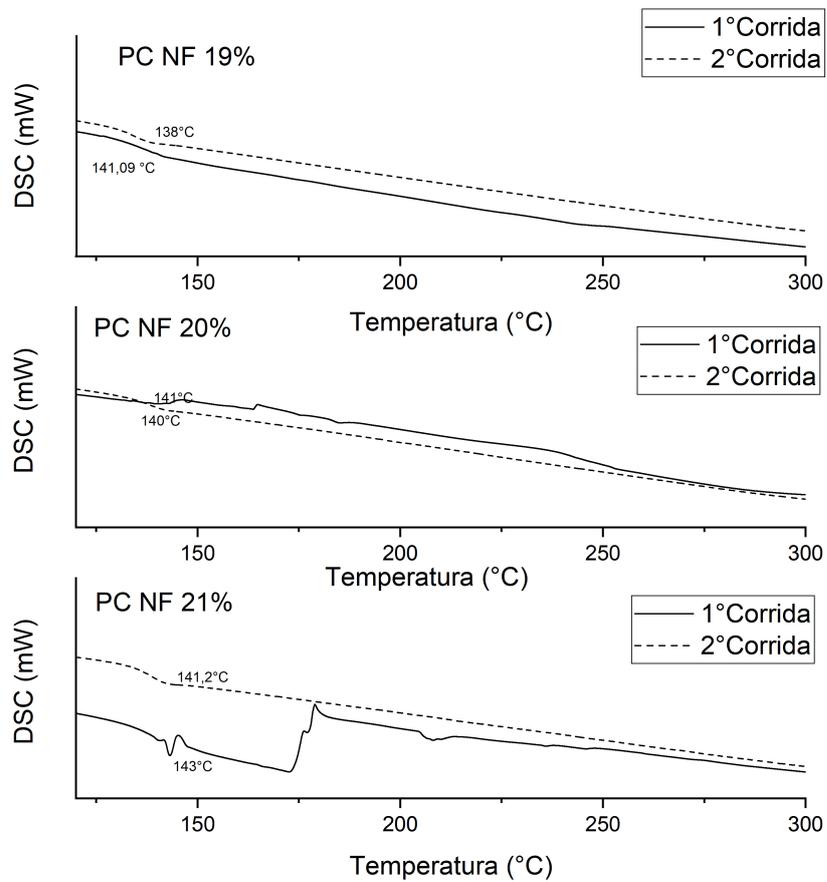


Figura 4.33 – Curva DSC das fibras de policarbonato em 19% w/v a 21% w/v em primeiro e segundo aquecimento

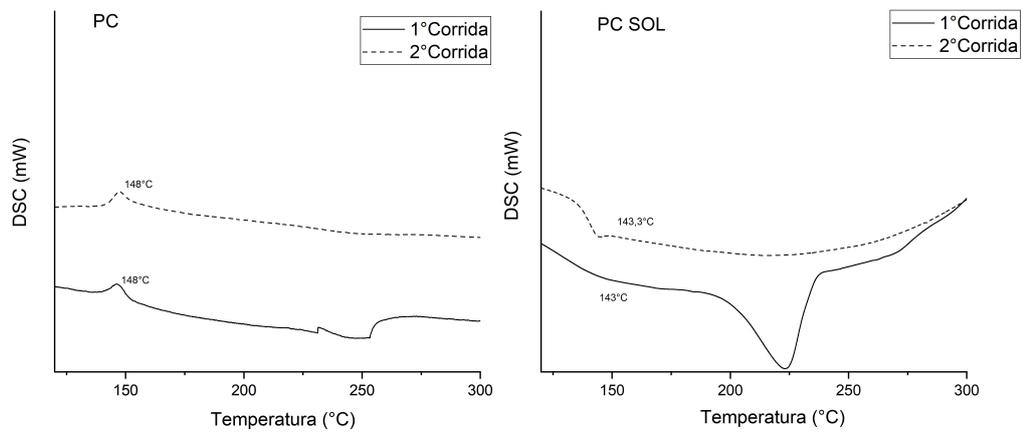


Figura 4.34 – Curva DSC do policarbonato como recebido (PC) e solubilizado (PC SOL) em primeiro e segundo aquecimento

Trabalhos anteriores de (MOON; FARRIS, 2008) e (DHAKATE et al., 2010) que fazem uso de *electrospinning* em policarbonato apresentam pequenas variações das propriedades térmicas das fibras, com um aumento da T_g da fibra, comportamento não observado nas amostras estudadas.

As pequenas variações dos valores de DSC e TGA, assim como a ocorrência picos de tensão residual de podem ser relacionadas a possíveis efeitos de degradação causados pela alta força cisalhante em processos de extrusão de material como o *blow spinning* que não são encontrados no *electrospinning* (MOSLAN et al., 2020). Entretanto não foram identificados efeitos de cisão de cadeias principais das fibras.

A Figura 4.35 apresenta as curvas características de DSC para as amostras de 19%w/v a 21%w/v em segunda corrida de aquecimento. A análise da segunda corrida, apesar de não representar as fibras propriamente ditas, nos permite avaliar as nanofibras após um tratamento de revenido. De acordo com a Figura 4.35 observa-se uma temperatura de transição vítrea (T_g) está na faixa de 140°C para as 3 amostras analisadas. Observa-se desta forma que, além de se apresentarem amorfas, as macromoléculas não apresentaram degradação, com suas temperaturas de transição vítrea muito próximas, dentro do erro experimental.

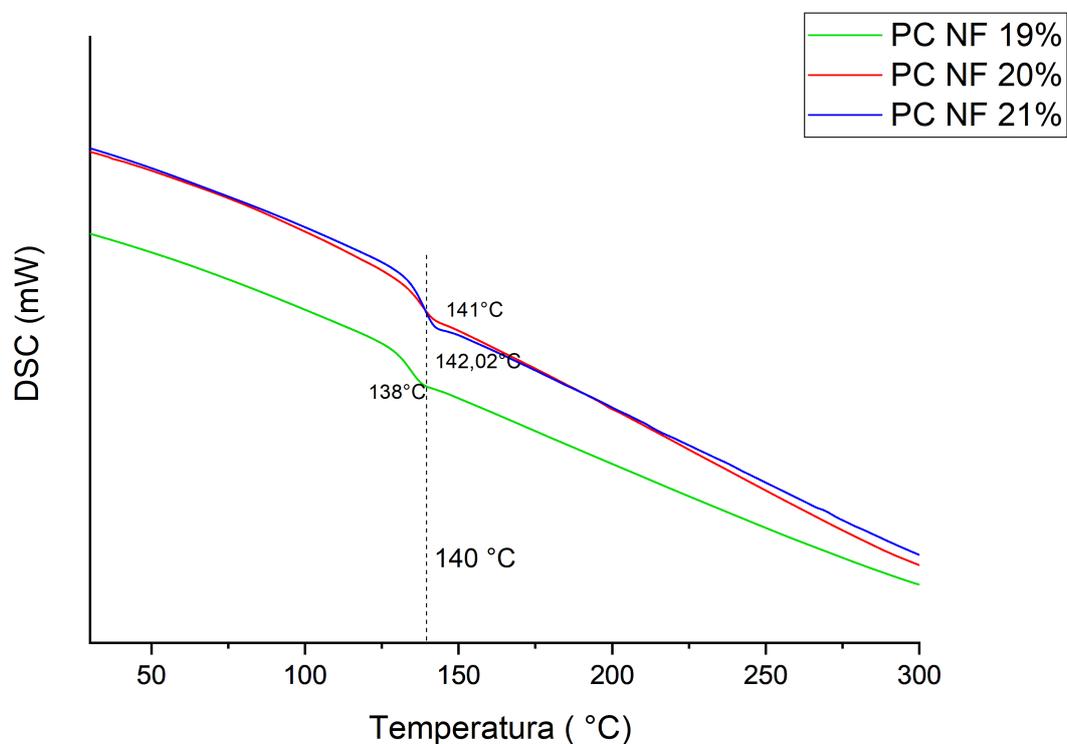


Figura 4.35 – Curva DSC do policarbonato em 19% w/v a 21% w/v em segundo aquecimento

4.3.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC foram realizadas para o PC como recebido e para as nanofibras produzidas com solução de 21% g/ml. As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam as curvas GPC para estes materiais. Observa-se comportamento similar entre o PC como recebido e o PC NF 21% mg/ml.

Pelo gráfico, foram identificados os valores de peso molecular (M_w) de 55481 para o policarbonato como recebido (PC) e 53512 para o PC NF 21%w/v. Estes valores demonstram não ter ocorrido cisão nas cadeias macromoleculares significativas após o processamento por *blow spinning* como demonstrado pelas análises anteriores.

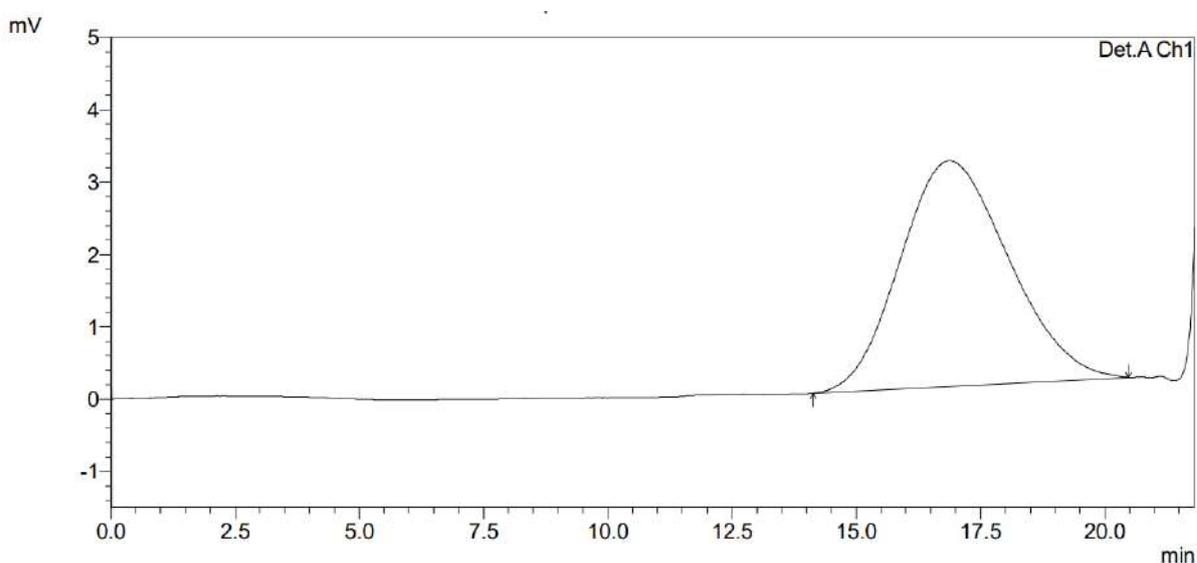


Figura 4.36 – Curva GPC do policarbonato como recebido (PC)

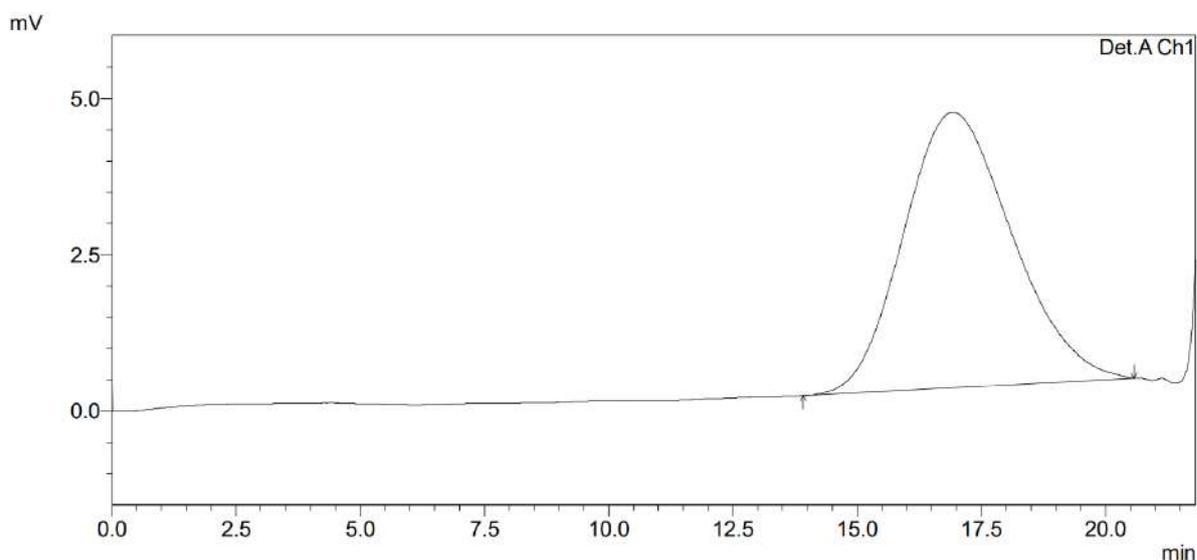


Figura 4.37 – Curva GPC da nanofibra de policarbonato em 21% w/v

5 CONCLUSÃO

1. A análise morfológica por MEV indicou a produção de fibras na escala nanométrica como proposto através do processo por *blow spinning*. A produção de fibras foi evidenciada a partir de 18%w/v.

Em concentrações de 20% e 21% w/v, são observadas fibras com orientação aleatória, sem incidência de outras morfologias como aglomerados poliméricos e *beads*. Observou-se que com o aumento das concentrações de solução polimérica há uma redução do diâmetro médio de fibra obtida, tal comportamento está relacionado ao diâmetro do orifício por onde a solução atravessa durante o jateamento. Concentrações maiores proporcionam uma maior relação de tensão superficial entre orifício e solução devido ao aumento de viscosidade da solução, entretanto valores elevados da concentração impedem a passagem da solução através do orifício.

2. As análises de FTIR revelam que o policarbonato como recebido e as respectivas fibras produzidas apresentaram bandas semelhantes dos grupos carbonila e ligações C-H. O espectro não apresenta nenhum pico novo no espectrograma demonstrando que o processo não causou modificação significativa nas ligações químicas do material, bem como não foi apresentado indícios de efeitos oxidativos relacionados a cisão de cadeias principais.
3. A análise termogravimétrica demonstrou que as fibras apresentam comportamento térmico similar ao policarbonato em decomposição de fase única. O policarbonato apresentou uma estabilidade térmica similar as fibras em menores concentrações com T_{onset} em 458°C enquanto a nanofibra em 21%w/v apresentou um onset 455,11°C.
4. Através das curvas de DSC foram obtidos os valores de T_g das amostras que apresentaram valores de T_g similares na faixa de 140°C a 143°C, valores crescentes de acordo com percentual de concentração utilizado.

Os valores obtidos são correspondentes ao valor do policarbonato como recebido, sendo mantidos em posteriores ciclos de aquecimento.

As nanofibras não apresentaram picos relacionados a efeitos de cristalização pós solubilização que ocorrem em policarbonatos convencionais, como demonstrado pela curva de DSC policarbonato solubilizado da figura 4.34, tal efeito indica que o processamento de *blow spinning* foi capaz de produzir fibras com características predominantemente amorfas.

5. Através do ensaio fatorial utilizado, as amostras de 21% w/v e 60psi apresentaram as melhores propriedades térmicas e morfologia dentre a faixa experimental estudada.

De modo geral pode-se afirmar que a técnica proposta de *solution blow spinning* é capaz de produzir nanofibras amorfas em grande escala, sem variação de comportamento térmico com o policarbonato.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar porque durante o processo de *blow spinning*, as nanofibras de policarbonato não apresentam comportamento semi-cristalino.
- Investigar o processamento e comportamento térmico e mecânico em fibras com concentrações maiores por meio de uma pressão de ar maior.
- Processamento e análise de nanocompósitos a partir de soluções de grafeno e policarbonato para identificação de propriedades elétricas e mecânicas.
- Investigar o efeito do *blow spinning* no comportamento das fibras em relação aos outros métodos de produção como *electrospinning* e *meltspinning*.
- Estudo do comportamento balístico de fibras de aramida revestidas com nanofibras de policarbonato.
- Produção e caracterização mecânica de nanocompositos produzidos a partir de epóxi e nanofibras de policarbonato.
- Modificações do processo de *blow spinning* por meio de um guia de fio de forma a se obter fios de nanofibras alinhadas de policarbonato para aplicação balística.
- Avaliação de solventes menos agressivos ao meio ambiente de forma a respeitar o desenvolvimento sustentável do planeta.
- Avaliação de solventes alternativos para uso de nanofibras como biomateriais em curativos para órgãos.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, S. M.; MURTHY, N. S. Effects of solvent-induced crystallization on the amorphous phase of polycarbonate of bisphenol a). *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Taylor & Francis, v. 42, n. 3-4, p. 275–283, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00914039808033875>>.
- ALVARENGA, A. D.; CORREA, D. S. Composite nanofibers membranes produced by solution blow spinning modified with co2-activated sugarcane bagasse fly ash for efficient removal of water pollutants. *Journal of Cleaner Production*, v. 285, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125376>>.
- ANDRADY, A. L. *Science and technology of polymer nanofibers*. [S.l.]: Wiley, 2008.
- ANSTEY, A.; CHANG, E.; S.KIM, E.; RISVI, A. Nanofibrillated polymer systems: Design, application, and current state of the art. *Progress in Polymer Science*, v. 113, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101346>>.
- ARAÚJO, E. S.; KHOURY, H. J.; SILVEIRA, S. V. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 53, n. 1, p. 79–84, 1998. ISSN 0969-806X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X97003009>>.
- ARORA, N. K.; MISHRA, I. *United Nations Sustainable Development Goals 2030 and environmental sustainability: race against time*. [S.l.]: Springer, 2019.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. *Engineering Materials 2*. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 2006.
- BABY, T.; JOSE, T. E.; ARAVINDKUMAR, C. T. A facile approach for the preparation of polycarbonate nanofiber mat with filtration capability. *Polymer Bulletin*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03266-5>>.
- BARHOUM, A.; BECHELANY, M. *Handbook of Nanofibers*. 1. ed. Switzerland: Springer, 2019.
- BEHRENS, A. M.; CASEY, B. J.; SIKORSKI, M. J.; WU, K. L.; TUTAK, W.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. In situ deposition of plga nanofibers via solution blow spinning. *ACS Macro Letters*, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/mz500049x>>.
- BIRON, M. Genesis of renewable plastics and integration in the plastics stream. In: _____. *Industrial Applications of Renewable Plastics*. Berlim: Elsevier, 2017. p. 35–66.
- COMREY, A. L.; LEE, H. B. *A first course in factor analysis*. [S.l.]: Psychology press, 2013.
- DADOL, G. C.; B, A. K.; C, L. D. T.; LIM, K. J. A.; CABATINGAN, L. K.; TAN, N. P. B.; STOJANOVSKA, E.; POLA, Y. Solution blow spinning (sbs) and sbs-spun nanofibers: Materials, methods, and applications. *Materials Today Communications*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101656>>.

- DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLERAND, A. D.; KOFINAS, P. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>>.
- DAYONG, Y.; YANG, W.; DONGZHOU, Z.; YINGYI, L.; XINGYU, J. Control of the morphology of micro/nano- structures of polycarbonate via electrospinning. *Chinese Science Bulletin*, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eclinm.2020.100329>>.
- DHAKATE, S.; SINGLA, B.; UPPAL, M.; MATHUR, R. Effect of processing parameters on morphology and thermal properties of electrospun polycarbonate nanofiber. *Advanced Materials Letters*, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.5185/amlett.2010.8148>>.
- EBEWELE, R. O. *Polymer science and technology*. 1. ed. New York: CRC Press, 2000. 531 p.
- FABRIGAR, L. R.; WEGENER, D. T. *Exploratory factor analysis*. [S.l.]: Oxford University Press, 2011.
- FENG, J.; HAO, J.; DU, J.; YANG, R. Using tga/ftir tga/ms and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol a bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 4, p. 605–614, 2012. ISSN 0141-3910. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012000158>>.
- GHAEE, A.; BAGHERI-KHOULENJANI, S.; AFSHAR, H. A.; BOGHEIRI, H. Biomimetic nanocomposite scaffolds based on surface modified pcl-nanofibers containing curcumin embedded in chitosan/gelatin for skin regeneration. *Composites Part B*, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107339>>.
- GOGOTSI, Y. *Nanomaterials Handbook*. 1. ed. New York: CRC Press, 2006.
- H.RENEKER, D.; FONG, H. *Polymeric Nanofibers*. 1. ed. Washington: ACS, 2006. 452 p.
- HSIAO, H.-Y.; HUANG, C.-M.; LIU, Y.-Y.; KUO, Y.-C.; CHEN, H. Effect of air blowing on the morphology and nanofiber properties of blowing-assisted electrospun polycarbonates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app>>.
- HUSSAIN, C. M. *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications*. 1. ed. New Jersey: Elsevier, 2020. 1037 p.
- IORIO, M.; TENO, J.; NICOLÁS, M.; GARCÍA-GONZÁLEZ, R.; PELÁEZ, V. H.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GONZÁLEZ-BENITO, J. Conformational changes on pmma induced by the presence of tio2 nanoparticles and the processing by solution blow spinning. *Colloid and Polymer Science*, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.020>>.
- JANG, B. N.; WILKIE, C. A. A tga/ftir and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol a polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, n. 3, p. 419–430, 2004. ISSN 0141-3910. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004001582>>.
- JR., S. V. C. *Técnicas de caracterização de polímeros*. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2004. 228 p.

- JR., S. V. C. *Ciência dos Polímeros*. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 277 p.
- KENRY; LIM, C. T. Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science*, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002>>.
- KHANSARI, S.; SINHA-RAY, S.; YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B. Biopolymer-based nanofiber mats and their mechanical characterization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie402246x>>.
- KO, F. K.; WAN, Y. *Introduction to nanofiber materials*. 1. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 2014. 279 p.
- KOLBASOV, A.; SINHA-RAY, S.; JOIJODE, A.; HASSAN, M. A.; BROWN, D.; MAZE, B.; POURDEYHIMI, B.; YARIN, A. L. Industrial-scale solution blowing of soy protein nanofibers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04277>>.
- KUTZ, M. *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2. ed. United Kingdom: Elsevier, 2017. 741 p.
- LEGRAND, D. G.; BENDLER, J. T. *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2000. 531 p.
- LI, R.; LI, Z.; YANG, R.; YIN, X.; LV, J.; ZHU, L.; YANG, R. Polycaprolactone/poly(l-lactic acid) composite micro/nanofibrous membrane prepared through solution blow spinning for oil adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122338>>.
- LURAGHI, A.; PERI, F.; MORONI, L. Electrospinning for drug delivery applications: A review. *Journal of Controlled release*, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.03.033>>.
- MANO, E. B.; C.MENDES, L. *Introdução a Polímeros*. 2. ed. United Kingdom: Edgard Blucher, 2004. 191 p.
- MARTÍNEZ, A. L. D. la C.; BARRERA, G. M.; DÍAZ, C. E. B.; CÓRDOBA, L. I. Ávila; NÚÑEZ, F. U.; HERNÁNDEZ, D. J. D. Recycled polycarbonate from electronic waste and its use in concrete: Effect of irradiation. *Construction and Building Materials*, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>>.
- MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.30275>>.
- MERCIER, J. P.; LEGRAS, R. Correlation between the enthalpy of fusion and the specific volume of crystallized polycarbonate of bisphenol a. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, v. 8, n. 9, p. 645–650, 1970. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1970.110080909>>.
- MOON, S.; FARRIS, R. J. The morphology, mechanical properties, and flammability of aligned electrospun polycarbonate (pc) nanofiber. *Polymer Engineering and Science*, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pen.21158>>.

- MOSLAN, M. S.; OTHMAN, M. H. D.; SAMAVATI, A.; SALIM, M. A. M.; RAHMAN, M. A.; ISMAIL, A. F.; BAKHTIAR, H. Fabrication of polycarbonate polymer optical fibre core via extrusion method: The role of temperature gradient and collector speed on its characteristics. *Optical Fiber Technology*, v. 55, p. 102162, 2020. ISSN 1068-5200. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1068520019305528>>.
- MUBARAK, N. M.; KHALID, M.; WALVEKAR, R.; NUMAN, A. *Contemporary Nanomaterials in Material Engineering Applications*. 1. ed. Switzerland: Springer, 2020. 343 p.
- OLIVEIRA, A. C. de; LUCAS, T. C. É possível a descontaminação de máscaras n95 em tempos de pandemia ? revisão integrativa da literatura. *Revista Gaúcha de Enfermagem*, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1983-1447.2021.20200146>>.
- OLIVEIRA, J.; BRICHI, G. S.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Effect of solvent on the physical and morphological properties of poly(lactic acid) nanofibers obtained by solution blow spinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/155892501400900414>>.
- OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2013/409572>>.
- OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of poly(d,l-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.34410>>.
- ORZOLEK, M. D. *A Guide to the Manufacture, Performance, and Potential of Plastics in Agriculture*. 1. ed. United Kingdom: Elsevier, 2017. 207 p.
- PEACOCK, A. J.; CALHOUN, A. *Polymer Chemistry*. 1. ed. United Kingdom: Elsevier, 2006. 207 p.
- RAMALINGAM, M.; RAMAKRISHNA, S. *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*. 1. ed. United Kingdom: Elsevier, 2017. 566 p.
- SANTOS, D. M. dos; CORREA, D. S.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C. Advances in functional polymer nanofibers: From spinning fabrication techniques to recent biomedical applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.0c12410>>.
- SANTOS, R. P. de O.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Bio-based electrospun mats composed of aligned and nonaligned fibers from cellulose nanocrystals, castor oil, and recycled pet. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>>.
- SHAWON, J.; SUNG, C. Electrospinning of polycarbonate nanofibers with solvent mixtures thf and dmf. *Journal of Materials Science*, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000034155.93428.ea>>.

- SINHA-RAY, S.; SINHA-RAY, S.; YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B. Theoretical and experimental investigation of physical mechanisms responsible for polymer nanofiber formation in solution blowing. *Polymer*, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.019>>.
- SONG, J.; LI, Z.; WU, H. Blowspinning: A new choice for nanofibers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c05740>>.
- SOUSA, M. G.; REZENDE, T. M.; FRANCO, O. L. Nanofibers as drug-delivery systems for antimicrobial peptides. *Drug Discovery Today*, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.03.008>>.
- SOW, K. P.; ISHITA; SINGHAL, R. Sustainable approach to recycle waste polystyrene to high-value submicron fibers using solution blow spinning and application towards oil-water separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.031>>.
- THAKUR, V. K. *Nanostructured Materials and their Applications*. 1. ed. Singapore: Springer, 2021. 430 p.
- TULADHAR, R.; YIN, S. Production of recycled polypropylene (pp) fibers from industrial plastic waste through melt spinning process. *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete*, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102676-2.00004-9>>.
- UEMATSU, H.; NAGANAWA, R.; HIGASHITANI, N.; YAMAGUCHI, A.; YAMANE, M.; OZAKI, Y.; TANOUE, S. Interfacial shear strength and interaction between polycarbonate and reinforcement fibers. *Polymer*, v. 213, p. 123301, 2021. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386120311265>>.
- ULLAH, S.; ULLAH, A.; LEE, J.; JEONG, Y.; HASHMI, M.; ZHU, C.; JOO, K. I.; CHA, H. J.; KIM, I. S. Reusability comparison of melt-blown vs nanofiber face mask filters for use in the coronavirus pandemic. *ACS Applied Nano Materials*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102676-2.00004-9>>.
- WEBER, R. P. *INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO COMPORTAMENTO DINÂMICO DO POLICARBONATO*. 128 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia. Tecnologia e Aplicações*. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2005. 350 p.
- WU, C. H.; CHEN, L.-Y.; JENG, R.-J.; DAI, S. A. 100 % atom-economy efficiency of recycling polycarbonate into versatile intermediates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01326>>.
- WU, H.-L.; HUANG, J.; AND, Z. H. C. J. P. Z.; MING, W.-K. Facemask shortage and the novel coronavirus disease (covid-19) outbreak: reflections on public health measures. *EclinicalMedicine*, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eclinm.2020.100329>>.
- YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. *Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers*. 1. ed. New York: Cambridge, 2016. 444 p.

YILBAS, B. S.; ABUBAKAR, A. A.; AL-QAHTANI, H.; SHUJA, S. Z.; SHAUKAT, M. M.; SAHIN, A. Z.; AL-SHARAFI, A.; BAHATAB, S. Solution crystallization of polycarbonate surfaces for hydrophobic state: Water droplet dynamics and life cycle assessment towards self-cleaning applications. *Polymers*, v. 13, n. 9, 2021. ISSN 2073-4360. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/13/9/1449>>.

YILBAS, B. S.; ALI, H.; AL-AQEELI, N.; KHALED, M.; ABU-DHEIR, N.; VARANASI, K. K. Solvent-induced crystallization of a polycarbonate surface and texture copying by polydimethylsiloxane for improved surface hydrophobicity. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 22, 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.43467>>.

ZHANG, J.; KOUBAA, A.; XING, D.; LIU, W.; WANG, H.; WANG, X.; WANG, Q. High-performance lignocellulose/polycarbonate biocomposites fabricated by in situ reaction: Structure and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 138, p. 106068, 2020. ISSN 1359-835X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X20303079>>.

ZHANG, W.; XU, Y. *Mechanical Properties of Polycarbonate: Experiment and Modeling for Aeronautical and Aerospace Applications*. 1. ed. United Kingdom: Elsevier, 2019. 186 p.

ZHUANG, X.; JIA, K.; CHENG, B.; FENG, X.; SHI, S.; ZHANG, B. Solution blowing of continuous carbon nanofiber yarn and its electrochemical performance for supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.038>>.