

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

**KAROLLYNE GOMES DE CASTRO MONSORES**

**NANOFIBRAS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR  
(PEUAPM) VIA SOLUTION BLOW SPINNING**

**RIO DE JANEIRO  
2022**

KAROLLYNE GOMES DE CASTRO MONSORES

NANOFIBRAS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR  
(PEUAPM) VIA SOLUTION BLOW SPINNING

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Rio de Janeiro

2022

©2022

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).

Gomes de Castro Monsores, Karollyne.

Nanofibras de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) via solution blow spinning / Karollyne Gomes de Castro Monsores. – Rio de Janeiro, 2022.  
169 f.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber e Marcos Lopes Dias.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. nanofibras. 2. polietileno de ultra alto peso molecular. 3. solution blow spinning. i. Pondé Weber, Ricardo (orient.) ii. Lopes Dias, Marcos (orient.) iii.  
Título

**KAROLLYNE GOMES DE CASTRO MONSORES**

**Nanofibras de polietileno de ultra alto peso molecular  
(PEUAPM) via solution blow spinning**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber e Marcos Lopes Dias.

Aprovada em 13 de julho de 2022, pela seguinte banca examinadora:



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



Prof. **Marcos Lopes Dias** - D.Sc. da UFRJ



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



Prof. **Sérgio Neves Monteiro** - Ph.D. do IME



Profa. **Daniele Cruz Bastos** - D.Sc. da UERJ-ZO



Profa. **Patrícia Soares da Costa Pereira** - D.Sc. da UERJ-ZO



Pesquisadora **Suzane de Sant'ana Oliveira** - D.Sc. da UFRJ

Rio de Janeiro

2022

*Dedico este trabalho ao meu esposo Tiago, companheiro de todas as horas,  
que contribuiu decisivamente para que esta tese fosse concluída,  
não apenas com o suporte e auxílio na execução do projeto,  
mas com o apoio, incentivo, amor e carinho.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por me amparar nos momentos difíceis, por me conceder força interior para superar as dificuldades, por me mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À toda minha família, meu esposo Tiago, aos meus Pais Santos, Ana Cristina, Sidnei e a minha irmã Karine, por todo encorajamento, pela dedicação destinada a mim, pelas orações, pelo carinho, apoio e paciência. Vocês são a minha base! Obrigada por tudo, amo vocês!

Aos meus orientadores, Prof. Ricardo Pondé Weber e Prof. Marcos Lopes Dias, por toda dedicação e tempo destinados a me auxiliar na execução de cada fase desta pesquisa de doutorado. Obrigada por todas as discussões científicas, artigos publicados, conhecimento e experiência passados, me incentivando sempre com muito entusiasmo.

Aos membros desta banca, Professores Lucio Cassiano, Sérgio Neves, Daniele Bastos, Patrícia Pereira e Suzane Oliveira que disponibilizaram auxílio e atenção quando necessitei, sendo imprescindíveis na construção desta tese.

Ao CTeX (Centro Tecnológico do Exército), em especial aos funcionários Victor, Francisco e Iaci, que foram incansáveis, sempre disponíveis para me auxiliarem quando tive necessidade.

Ao IMA/UFRJ (Instituto de Macromoléculas), em especial ao João Gabriel e ao Guilherme pelo apoio nos ensaios de DSC e WAXD. Muito obrigado!

Ao IPqM (Instituto de Pesquisas da Marinha), especialmente ao Mauricio, pela ajuda nos ensaios de FTIR.

Ao IEN (Instituto de Engenharia Nuclear), em especial ao Mantovano, por todo apoio nas análises de WAXD.

Agradeço, finalmente, a todos os meus amigos, os que cultivei neste Instituto, bem como os que me acompanham há mais tempo, pelo companheirismo, pelo apoio nos momentos difíceis e pelas risadas diárias. Dentre eles não posso deixar de citar: Glaucia, Andrey, Emília, Suzane, Anderson, Gêssica, Mônica, Wesley, Talita, Marina, Pedro, Felipe, Maj. Édio, o Flávio e o Luís Miguel.

Aos excelentes professores da SE/8 em que tive a oportunidade de aprender com seus ensinamentos. Ao IME pela oportunidade concedida de alcançar mais um objetivo em minha vida acadêmica.

À todos que mesmo não citados, contribuíram para que tudo fosse possível, fazendo

minha caminhada muito mais agradável e prazerosa.

À CAPES e a FAPERJ pelo apoio financeiro ao longo deste trabalho.

*“Mas os que confiam no Senhor  
recebem sempre novas forças.  
Voam nas alturas como águias,  
correm e não perder as forças,  
andam e não se cansam.”  
(Bíblia Sagrada, Isaías 30:31)*



## RESUMO

Nesta tese, investigou-se pela primeira vez o processo de fiação por sopro de solução na produção de fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). Um dispositivo de fiação personalizado foi desenvolvido, em conjunto com três alvos de deposição para fibras: um alvo fixo, um alvo disco rotativo e um alvo tambor rotativo, todos com controle de temperatura e velocidade. O bico de injeção projetado foi confeccionado com agulhas concêntricas intercambiáveis de modo a alcançar as melhores condições de processamento. A partir destes dispositivos, fibras monolíticas de PEUAPM foram processadas em diferentes condições. Os resultados demonstraram que os dispositivos e o polímero em questão apresentam boa capacidade de formação de fibra, gerando fibras de até 150nm de espessura. Os parâmetros usados como concentração, pressão de injeção e distância do alvo de deposição são os principais fatores que afetam a estabilidade do cone de Taylor e conseqüentemente a formação das nanofibras. Estas foram caracterizadas segundo o diâmetro médio e a morfologia usando microscópio eletrônico de varredura (MEV), quanto o comportamento físico-químico a partir das análises de difração de raio-X (WAXD), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), também foram caracterizadas as propriedades de barreira por meio da análise de ângulo de contato. Os resultados obtidos comprovaram a viabilidade de produção das nanofibras de PEUAPM via *solution blow spinning* com diâmetro médio na faixa de 150-250nm para as condições de processamento estudadas.

**Palavras-chave:** nanofibras. polietileno de ultra alto peso molecular. solution blow spinning.

## ABSTRACT

In this dissertation, we investigated for the first time the solution blow spinning process in the production of ultra high molecular weight polyethylene fibers (UHMWPE). An appropriate spinning device was developed, together with three deposition targets for fibers: a fixed target, a rotating disk target and a rotating drum target, all with temperature and speed control. The injection nozzle designed was made with needles interchangeable concentrics. From these devices monolithic UHMWPE fibers were processed under different conditions. The results showed that the devices and the polymer in question have good fiber formation capacity, generating fibers up to 150nm thick. The parameters used as concentration, injection pressure and distance from the deposition target are the main factors that affect the stability of the Taylor cone and consequently the formation of nanofibers. These were characterized according to their mean diameter and morphology using a scanning electron microscope (SEM), and their physicochemical behavior from X-ray diffraction (WAXD), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) ) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the barrier properties were also characterized by contact angle analysis. The results obtained proved the feasibility of producing UHMWPE nanofibers via solution blow spinning with an average diameter in the range of 150-250nm for the processing conditions studied.

**Keywords:** nanofibers. ultra high molecular weight polyethylene. solution blow spinning.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração polimerização em (a) etapas e em (b) cadeia. . . . .	28
Figura 2 – Ilustração de linearidade polimérica: a) cadeia linear, b) cadeia ramificada, c) cadeia reticulada. . . . .	29
Figura 3 – Classificação dos polímeros quanto a performance . . . . .	32
Figura 4 – Ilustração de ligações intralamelares dos polietilenos (1). . . . .	33
Figura 5 – Métodos de processamento ilustrativo para os polietilenos e para o PEUAPM (1). . . . .	34
Figura 6 – Curvas de tensão de tração para as amostras. . . . .	37
Figura 7 – Resultados de PLGA 10% em acetona. . . . .	38
Figura 8 – Resultados de <i>scaffolds</i> de colágeno . . . . .	39
Figura 9 – Resultados de PVA core-shell . . . . .	39
Figura 10 – Etapas do processo de absorção de óleo em água com NPS . . . . .	40
Figura 11 – Micrografias das nanofibras de nylon e PDMS . . . . .	41
Figura 12 – Imagens e ângulo de contato com água das nanofibras de nylon e PDMS	41
Figura 13 – Ilustração da montagem de aparelhos de <i>electrospinning</i> : a) Montagem vertical típica; b) Montagem horizontal. Adaptado de (2). . . . .	43
Figura 14 – Esquema ilustrativo: a) Wet spinning e b) Dry-Jet Wet spinning. Adaptado de (3). . . . .	45
Figura 15 – Ilustração de um sistema de fiação a seco. . . . .	45
Figura 16 – Esquema ilustrativo do sistema de centrifugação. . . . .	46
Figura 17 – Configuração do <i>solution blow spinning</i> . . . . .	47
Figura 18 – Ilustração de corte do (a) sistema de bicos concêntricos usado em <i>solution blow spinning</i> e (b) processos de <i>electrospinning</i> . . . . .	47
Figura 19 – Levantamento bibliométrico a partir das principais bases científicas para " <i>solution blow spinning</i> " e " <i>solution blow spinning</i> "+"Polymer. Fonte: Autor. . . . .	48
Figura 20 – Fotografias apresentando a pulverização das nanofibras diretamente em tecido vivo. . . . .	48
Figura 21 – Fluxograma das etapas desenvolvidas. Fonte: Autor. . . . .	50
Figura 22 – Morfologia do PEUAPM Mipelon™ PM-200, magnificações de 100X, 300X e 1000X. . . . .	51
Figura 23 – Esquema ilustrativo do equipamento de fiação desenvolvido. . . . .	55
Figura 24 – Projeto 3D do alvo fixo desenvolvido. Fonte: Autor. . . . .	56
Figura 25 – Projeto 3D do alvo disco rotativo desenvolvido. Fonte: Autor. . . . .	56
Figura 26 – Projeto 3D do alvo tambor rotativo desenvolvido. Fonte: Autor. . . . .	56

Figura 27 – Modelagem 3D do bico de injeção intercambiável desenvolvido. Fonte: Autor. . . . .	58
Figura 28 – Fotografia das agulhas Hamilton utilizadas:18, 19, 20 e 22 gauges. Fonte: Autor. . . . .	58
Figura 29 – Aspecto microscópico da fiação do PEUAPM durante a fase de testes de parâmetros realizados. Fonte: Autor. . . . .	60
Figura 30 – Aspecto macroscópico da fiação do PEUAPM durante a fase de testes de parâmetros realizados. Fonte: Autor. . . . .	60
Figura 31 – Aspecto macroscópico da fiação do PEUAPM durante a fase de ajuste final dos parâmetros de processamento. Fonte: Autor. . . . .	60
Figura 32 – Espectro de FTIR do PEUPM destacando as faixas de interesse. Adaptado de ASTM F 2102. . . . .	63
Figura 33 – Ilustração das etapas de montagem do ambiente de exaustão exclusivo.	65
Figura 34 – Ambiente de exaustão exclusivo montado. . . . .	66
Figura 35 – Central reguladora de pressão desenvolvida e regulador de temperatura e agitação do reservatório. . . . .	66
Figura 36 – Linhas de ar comprimido e fonte de ar utilizada. . . . .	67
Figura 37 – Fotografia de conexão das linhas de ar comprimido ao reservatório da solução e ao bico de injeção . . . . .	67
Figura 38 – Fotografia do equipamento de solution blow spinning montando e com alvo de deposição posicionado. . . . .	68
Figura 39 – Fotografias do alvo de deposição fixo com controle de temperatura desenvolvido. . . . .	69
Figura 40 – Fotografia do alvo de deposição de disco com controle de temperatura e velocidade desenvolvido. . . . .	69
Figura 41 – Fotografia do alvo de deposição de tambor com controle de temperatura e velocidade desenvolvido. . . . .	69
Figura 42 – Fotografias do bico de injeção desenvolvido. . . . .	70
Figura 43 – Esquema ilustrativo do preparo das soluções de gel do PEUAPM. Fonte: Autor. . . . .	71
Figura 44 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de (A) 0,01%, (B) 0,03% e (C) 0,04%, pressão de injeção de ar em 40Psi e distância do coletor fixo à 30cm, respectivamente. . . . .	73
Figura 45 – Morfologia e curva de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, distância do coletor fixo à 30 cm, com pressão de injeção de ar variando em (coluna esquerda) 40 Psi e (coluna direita) 50 Psi, respectivamente. . . . .	75

Figura 46 – Morfologias e curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, com pressão de injeção de ar 40 e 50 Psi variando em 15 cm (coluna esquerda) e 30 cm (coluna direita). . . . .	76
Figura 47 – Valores de diâmetro médio para deposição das nanofibras em alvo fixo de todas as condições estudadas. . . . .	78
Figura 48 – Morfologia obtida por MEV com aumento de 400X, 1000X e 5000X a partir da concentração de PEUAPM de 0,03% m/v, distância do coletor disco à 30 cm, com pressão de injeção de ar em 40 Psi. . . . .	79
Figura 49 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, distância do coletor fixo à 15 cm, com pressão de injeção de ar variando em 40 Psi (coluna da esquerda) e 60 Psi (coluna da direita). . . . .	80
Figura 50 – Curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, distância do coletor fixo à 15 cm, com pressão de injeção de ar variando em 40 Psi (coluna da esquerda) e 60 Psi (coluna da direita). . . . .	81
Figura 51 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, com pressão de injeção de ar 60 Psi e distância do coletor rotativo variando à 15 cm (coluna da esquerda) e 30 cm (coluna da direita). . . . .	83
Figura 52 – Curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, com pressão de injeção de ar 60 Psi e distância do coletor rotativo variando à 15 cm (coluna da esquerda) e 30 cm (coluna da direita). . . . .	84
Figura 53 – Valores de diâmetro médio para deposição das nanofibras em alvo tambor rotativo de todas as condições estudadas. . . . .	85
Figura 54 – Morfologia e curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v e 0,02% m/v, com pressão de injeção de ar 40 Psi e distância de 15 cm do coletor rotativo aquecido. . . . .	87
Figura 55 – Morfologia e curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, com distância do coletor rotativo aquecido fixada em 15 cm e pressão de injeção de ar variando entre 40 Psi e 60 Psi . . . . .	88
Figura 56 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, com pressão de injeção de ar fixada em 40 Psi e distância do coletor rotativo aquecido variando entre 15 e 30 cm. . . . .	89
Figura 57 – Valores de diâmetro médio para deposição das nanofibras em alvo rotativo aquecido de todas as condições estudadas. . . . .	89

Figura 58 – Influência do alvo fixo no diâmetro médio das nanofibras em função da concentração, pressão de injeção e distância de deposição. . . . .	90
Figura 59 – Influência do alvo tambor rotativo no diâmetro médio das nanofibras em função da concentração e pressão de injeção. . . . .	91
Figura 60 – Influência do alvo tambor rotativo aquecido a 60 °C no diâmetro médio das nanofibras em função da concentração, pressão de injeção e distância de deposição. . . . .	91
Figura 61 – Difratoogramas de raio-X do PEUAPM e das fibras com diâmetro médio de 191,61nm . . . . .	92
Figura 62 – Deconvolução do difratogramas de raio-X do PEUAPM . . . . .	93
Figura 63 – Deconvolução do difratograma de raio-X das fibras com diâmetro médio de 191,61 nm . . . . .	94
Figura 64 – Gráfico percentual de cristalinidade obtida a partir da WAXD. . . . .	96
Figura 65 – Curva termogravimétrica do PEUAPM antes do processamento. . . . .	97
Figura 66 – Curva termogravimétrica da membrana de nanofibras com diâmetro médio de 230,36 nm, processada com 0,04% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi e distância do alvo à 15 cm. . . . .	97
Figura 67 – Curva termogravimétrica da membrana de nanofibras com diâmetro médio de 150,57 nm, processada com 0,01% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 60 Psi e distância do alvo à 30 cm. . . . .	98
Figura 68 – Curvas calorimétricas por DSC do PEUAPM. . . . .	99
Figura 69 – Curvas calorimétricas por DSC das membranas de nanofibras com maior diâmetro médio, 230,36 nm. . . . .	99
Figura 70 – Curvas calorimétricas por DSC das membranas de nanofibras com menor diâmetro médio, 191,51 nm. . . . .	100
Figura 71 – Curvas calorimétricas por DSC das membranas de nanofibras com menor diâmetro médio, 150,57 nm. . . . .	100
Figura 72 – Derivada das curvas calorimétricas por DSC do primeiro aquecimento do PEUAPM e das membranas de nanofibras. . . . .	102
Figura 73 – Espectros de FTIR -ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras depositadas em alvo fixo. . . . .	104
Figura 74 – Destaques do espectros de FTIR - ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras depositadas em alvo fixo. . . . .	104
Figura 75 – Comportamento do IO do PEUAPM e das membranas de nanofibras depositadas em alvo fixo em função do (a) percentual de concentração em peso, (b) pressão de injeção e distância do alvo. . . . .	106
Figura 76 – Espectros de FTIR ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras produzidas a partir do alvo rotativo. . . . .	108

Figura 77 – Espectros de FTIR ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras produzidas a partir do alvo rotativo. . . . .	109
Figura 78 – Molhabilidade das membranas de nanofibras de PEUAPM obtidas em diferentes condições de processamento, com diâmetro médio de 230 nm (esquerda) e 150 nm (direita). . . . .	110
Figura 79 – Molhabilidade das membranas de nanofibras de PEUAPM obtidas nas seguintes condições de processamento de processamento: concentração de 0,04% m/v de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distancia do alvo rotativo variando entre 15 cm (esquerda) e 30 cm (direita). . . . .	111
Figura 80 – Molhabilidade das membranas de nanofibras de PEUAPM obtidas nas seguintes condições de processamento de processamento: concentração de 0,02% m/v de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distancia do alvo rotativo variando entre 15 cm (esquerda) e 30 cm (direita), e alvo rotativo aquecido em 15 cm (centro). . . . .	112
Figura 81 – Ângulo de contato das membranas de nanofibras de PEUAPM em função da concentração polimérica e da distância do alvo de deposição. . . . .	113
Figura 82 – Projeto protótipo alvo fixo com controle de temperatura. . . . .	128
Figura 83 – Projeto protótipo alvo disco rotativo com controle de temperatura e velocidade. . . . .	130
Figura 84 – Projeto protótipo alvo tambor rotativo com controle de temperatura e velocidade. . . . .	132
Figura 85 – Projeto protótipo bico de injeção com canal interno intercambiável. . . . .	134
Figura 86 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	135
Figura 87 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	135
Figura 88 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 50Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	136
Figura 89 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 50Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	136
Figura 90 – Curva de distribuição: 0,03%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	137
Figura 91 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	137
Figura 92 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	139
Figura 93 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	139

Figura 94 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	140
Figura 95 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	140
Figura 96 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	141
Figura 97 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	141
Figura 98 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	142
Figura 99 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	142
Figura 100 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	143
Figura 101 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	143
Figura 102 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	144
Figura 103 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	144
Figura 104 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	147
Figura 105 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	147
Figura 106 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm. . . . .	148
Figura 107 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm. . . . .	148
Figura 108 – Difratoograma de raios-X do PEUAPM . . . . .	150
Figura 109 – Difratoograma de raios-X das nanofibras . . . . .	150
Figura 110 – Deconvolução do difratograma de raios-X do PEUAPM . . . . .	151
Figura 111 – Deconvolução do difratograma de raios-X das nanofibras . . . . .	151
Figura 112 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD do PEUAPM para a fase ortorrômbica, utilizando o Software livre CelRef. . . . .	152
Figura 113 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD do PEUAPM para a fase monoclinica, utilizando o Software livre CelRef. . . . .	153
Figura 114 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD das nanofibras para a fase ortorrômbica, utilizando o Software livre CelRef. . . . .	154



Figura 115 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD das nanofibras para a fase monoclínica, utilizando o Software livre CelRef . . . . .	155
Figura 116 – Curvas calorimétricas de DSC do PEUAPM. . . . .	156
Figura 117 – Curvas calorimétricas de DSC das nanofibras com diâmetro médio de 230,36nm. . . . .	157
Figura 118 – Curvas calorimétricas de DSC das nanofibras com diâmetro médio de 191,61nm. . . . .	158
Figura 119 – Curvas calorimétricas de DSC das nanofibras com diâmetro médio de 150,57nm. . . . .	159
Figura 120 – Espectro na região do infravermelho do PEUAPM. . . . .	160
Figura 121 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 199,66nm . . . . .	161
Figura 122 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 207,86nm. . . . .	161
Figura 123 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 325,9nm. . . . .	162
Figura 124 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 211,51nm. . . . .	162
Figura 125 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 208,24nm. . . . .	163
Figura 126 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 230,36nm. . . . .	163
Figura 127 – Espectro na região do infravermelho do PEUAPM. . . . .	164
Figura 128 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 183,23nm. . . . .	165
Figura 129 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 230,36nm. . . . .	165
Figura 130 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 191,61nm. . . . .	166
Figura 131 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 227,34nm. . . . .	166
Figura 132 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 150,57nm. . . . .	167
Figura 133 – Ficha técnica PEUAPM Mipelon Mitsue Chemical - <i>Grade</i> PM-200. . .	169

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de controle para os principais métodos de fiação. . . . .	42
Tabela 2 – Propriedades do PEUAPM Mipelon <sup>TM</sup> . . . . .	51
Tabela 3 – Detalhamento dos materiais empregados na montagem do dispositivo e descrição de uso. . . . .	54
Tabela 4 – Detalhamento dos materiais empregados na construção dos coletores e descrição de uso. . . . .	57
Tabela 5 – Variáveis de processamento da literatura. . . . .	59
Tabela 6 – Parâmetros de processamento utilizados para a fiação do PEUAPM. . . . .	72
Tabela 7 – Diâmetros médios obtidos a partir das soluções 0,01%, 0,03% e 0,04% m/v de PEUAPM, com pressão de injeção de ar em 40 Psi e distância do coletor 30 cm. . . . .	74
Tabela 8 – Diâmetros médios obtidos a partir das pressões de injeção de ar de 40 Psi e 50 Psi, concentração 0,01% m/v e distância do coletor 30 cm. . . . .	75
Tabela 9 – Diâmetros médios obtidos a partir das pressões de injeção de ar de 40 Psi e 50 Psi, concentração 0,01% m/v e distância do coletor 15 cm. . . . .	77
Tabela 10 – Diâmetros médios obtidos a partir géis de PEUAPM com concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04%. Pressão de fiação de 40 e 60 Psi, com distância do alvo rotativo à 15 cm. . . . .	82
Tabela 11 – Tabela geral de condições e diâmetros médios obtidos a partir géis de PEUAPM com concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04%, pressão de injeção de 40 e 60 Psi e distância do alvo rotativo de 15 cm e 30 cm. . . . .	85
Tabela 12 – Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos para o PEUAPM Mipelon. . . . .	94
Tabela 13 – Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos para a membrana de nanofibras. . . . .	95
Tabela 14 – Resultados obtidos a partir das curvas derivativas do PEUAM, antes e após o processamento. . . . .	102
Tabela 15 – Bandas características do PEUAPM. . . . .	103
Tabela 16 – Valores do Índice de Oxidação (IO) do PEUAPM e das membranas de nanofibras produzidas em diferentes condições de processamento com deposição em alvo fixo. . . . .	105
Tabela 17 – Propriedades superficiais de membranas PEUAPM, com o maior e o menor diâmetro médio obtidos neste estudo. . . . .	110
Tabela 18 – Propriedades superficiais de membranas PEUAPM, produzidas em diferentes condições, mantendo-se a concentração de 0,04% e a pressão de injeção de 40 Psi. . . . .	111

Tabela 19 – Propriedades superficiais de membranas PEUAPM, produzidas em diferentes condições, mantendo-se a concentração de 0,02% e a pressão de injeção de 40 Psi. . . . .	111
Tabela 20 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W . . . . .	138
Tabela 21 – Resultado da análise estatística de Kruskal-Wallis . . . . .	138
Tabela 22 – Resultado estatístico do teste de Dunn . . . . .	138
Tabela 23 – Grupos de avaliação do coletor tambor rotativo. . . . .	145
Tabela 24 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W. . . . .	145
Tabela 25 – Resultado da análise estatística de Kruskal-Wallis. . . . .	145
Tabela 26 – Resultado estatístico do teste de Dunn. . . . .	146
Tabela 27 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W ( $\alpha = 0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo aquecido (concentração-pressão-distância). . . . .	149
Tabela 28 – Resultado da análise estatística de Kruskal-Wallis para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo aquecido. . . . .	149
Tabela 29 – Resultado estatístico do teste de Dunn (comparações múltiplas de médias não paramétricas - $\alpha=0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo aquecido (concentração-pressão-distância). . . . .	149
Tabela 30 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W ( $\alpha = 0,05$ ) para o ângulo de contato. . . . .	168
Tabela 31 – Resultados da análise da variância (ANOVA) ( $\alpha = 0,05$ ) para o ângulo de contato. . . . .	168
Tabela 32 – Resultados do teste de Tukey para o ângulo de contato (Q do tukey abaixo da diagonal, valor-P acima da diagonal). . . . .	168

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
L/D	Razão de aspecto
T	Temperatura
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
T <sub>onset</sub>	Temperatura de início de fusão cristalina
T <sub>endset</sub>	Temperatura de término de fusão cristalina
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
ABS	Poli(acrilonitrila butadieno estireno)
ANOVA	Análise de variância
DMA	Análise dinâmico-mecânica
FC	Arrefecimento de campo
ZFC	Arrefecimento de campo zero
CMC	Carboximetil celulose
NSC	Células-tronco neurais
CTex	Centro de Tecnologia do Exército
SD	Desvio padrão
WADX	Difratometria de raios x a altos ângulos
DOX	Doxorrubicina
FTIR	Espectroscopia no infravermelho
SBS	Poli(estireno-butadieno-estireno)
PVDF	Poli(fluoreto de Polivinilideno)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IME	Instituto Militar de Engenharia
LRT	Limite de resistência à tração
NPS	Nano fibras de poliestireno
rGO	Óxido de grafeno reduzido
PLGA	Poli(ácido lático-co-ácido glicólico)
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
PEEK	Poli éter-eter cetona
PVA-CS	Poli(álcool vinílico) / quitosano
PLA	Poli(ácido lático)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PS	Poliestireno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
RPM	Rotação por minuto

## LISTA DE SÍMBOLOS

∈	Pertence
cm	Centímetro
λ	Comprimento de onda do raio-x
ε	Deformação
°C	Graus Celsius
K	Graus Kelvin
Hz	Hertz
h	Hora
Mi	Massa molar das moléculas da classe
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
Mv	Massa molar viscosimétrica média
m/v	Massa/volume
MPa	Mega pascal
μm	Micrómetro
mL	Mililitro
mm	Milímetro
min	Minuto
mol	Mole
nm	Nanômetro
N	Nitrogênio
Ni	Número de moléculas de classe
%	Percentual
Psi	Pressão

p/v	Peso/volume
/s	Por segundo
kg	Quilograma
kV	Quilovolts

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>26</b>
1.1	OBJETIVOS	27
1.1.1	OBJETIVO GERAL	27
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>28</b>
2.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	28
2.1.1	POLÍMEROS DE ENGENHARIA	31
2.1.2	POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)	32
2.2	MATERIAIS FIBROSOS	33
2.2.1	COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS NANOFIBRAS	36
2.2.2	NANOFIBRAS E SUAS APLICAÇÕES	37
2.3	MÉTODOS DE FIAÇÃO POLIMÉRICA	40
2.3.1	ELECTROSPINNING (ELETROFIAÇÃO)	42
2.3.2	WET / DRY SPINNING (FIAÇÃO ÚMIDA / FIAÇÃO ÚMIDA A JATO SECO)	44
2.3.3	DRY SPINNING (FIAÇÃO A SECO)	44
2.3.4	CENTRIFUGE SPINNING (FIAÇÃO CENTRÍFUGA)	45
2.3.5	SOLUTION BLOW SPINNING (FIAÇÃO POR SOPRO DE SOLUÇÃO)	46
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>50</b>
3.1	MATERIAIS	51
3.2	EQUIPAMENTOS	52
3.2.1	PROJETO E MONTAGEM DO EQUIPAMENTO PARA FIAÇÃO	53
3.2.2	PROJETO E MONTAGEM DOS ALVOS DE DEPOSIÇÃO PARA FIAÇÃO	55
3.2.3	PROJETO E MONTAGEM DO BICO DE INJEÇÃO PARA FIAÇÃO	58
3.3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	59
3.3.1	PROCESSAMENTO DAS NANOFIBRAS DE PEUAPM	59
3.3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PEUAPM	61
3.3.2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	61
3.3.2.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X A ALTOS ÂNGULOS (WAXD)	61
3.3.2.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	62
3.3.2.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	62
3.3.2.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)	62
3.3.2.6	ÂNGULO DE CONTATO	63
3.3.2.7	AVLIAÇÃO ESTATÍSTICA	64



<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>65</b>
4.1	DESENVOLVIMENTO DO EQUIPAMENTO PARA FIAÇÃO	65
4.2	DESENVOLVIMENTO DOS ALVOS DE DEPOSIÇÃO PARA FIAÇÃO	68
4.3	DESENVOLVIMENTO DO BICO DE INJEÇÃO PARA FIAÇÃO	70
4.4	OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PEUAPM	70
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PEUAPM	72
4.5.1	MORFOLOGIA E DIÂMETRO MÉDIO	72
4.5.1.1	DEPOSIÇÃO EM ALVO FIXO	72
4.5.1.2	DEPOSIÇÃO EM ALVO DISCO ROTATIVO	78
4.5.1.3	DEPOSIÇÃO EM ALVO TAMBOR ROTATIVO	79
4.5.1.4	DEPOSIÇÃO EM ALVO TAMBOR ROTATIVO AQUECIDO	86
4.5.1.5	INFLUÊNCIA DOS ALVOS DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO	88
4.5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (WAXD)	91
4.5.3	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	96
4.5.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	98
4.5.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	103
4.5.6	ÂNGULO DE CONTATO	108
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>114</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS CIENTÍFICOS OBTIDOS A PARTIR DESTA TESE</b>	<b>115</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>116</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>117</b>
	<b>APÊNDICE A – PROJETO DO ALVO FIXO</b>	<b>127</b>
	<b>APÊNDICE B – PROJETO DO ALVO DISCO ROTATIVO</b>	<b>129</b>
	<b>APÊNDICE C – PROJETO DO ALVO TAMBOR ROTATIVO</b>	<b>131</b>
	<b>APÊNDICE D – PROJETO DO BICO DE INJEÇÃO</b>	<b>133</b>
	<b>APÊNDICE E – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO - ALVO FIXO</b>	<b>135</b>
	<b>APÊNDICE F – ESTATÍSTICA DO ALVO FIXO</b>	<b>138</b>
	<b>APÊNDICE G – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO - ALVO TAMBOR ROTATIVO</b>	<b>139</b>

APÊNDICE H – ESTATÍSTICA DO ALVO TAMBOR ROTATIVO .	145
APÊNDICE I – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO - ALVO TAMBOR ROTATIVO AQUECIDO . . . . .	147
APÊNDICE J – ESTATÍSTICA DO ALVO TAMBOR ROTATIVO AQUECIDO . . . . .	149
APÊNDICE K – DIFRATOGRAMAS DE RAIO-X (WAXD) . . . .	150
APÊNDICE L – REFINAMENTO CELREF . . . . .	152
APÊNDICE M – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) . . . . .	156
APÊNDICE N – ESPECTROGRAMAS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) - ALVO FIXO . . . . .	160
APÊNDICE O – ESPECTROGRAMAS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) - ALVO TAMBOR ROTATIVO . . . . .	164
APÊNDICE P – ESTATÍSTICA DO ÂNGULO DE CONTATO . . .	168
ANEXO A – FICHA TÉCNICA PEUAPM - MIPELON MITSUE CHEMICAL . . . . .	169

# 1 INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um material de crescente produção industrial, empregado em diversas áreas da engenharia. Apresenta propriedades excepcionais como: elevada resistência ao impacto, à abrasão e a produtos químicos, além do baixo coeficiente de atrito e alta relação resistência/peso. Sendo adequado para ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas (4).

Produzido de forma similar a dos outros polietilenos, a partir do gás eteno, seu tamanho de cadeia pode ser superior até 30 vezes mais do que os demais polímeros. Tornando-o um polímero de engenharia de alto desempenho e elevado valor econômico. Todavia, o altíssimo peso molecular apresentado pelo PEUAPM dificulta seu processamento através dos métodos convencionais adotados para os polímeros termoplásticos, devido sua elevada viscosidade (5).

Ainda assim, mesmo com recursos de processamento restritos, há uma diversidade de áreas de atuação como em revestimentos, na indústria de construção civil, agrícola e mineradora; em artefatos inertes na indústria alimentícia; em peças estruturais, na indústria de bebidas, naval e automobilística; e, principalmente, na fabricação de fibras de alta performance para aplicações de alta resistência e em blindagens balísticas (6)(7).

A industrialização das fibras poliméricas na confecção de roupas e têxteis a partir de polímeros naturais se deu desde a Antiguidade, antes mesmo da industrialização da manufatura têxtil e do surgimento das fibras sintéticas. A partir do século XX, com os avanços industriais e a criação de novos métodos de processamento de polímeros, popularizou-se o emprego de fibras sintéticas em tecidos, como o poliéster e o nylon. Ainda assim, mesmo com todos os avanços e investimentos, a produção de fibras poliméricas em escala industrial se limita a produção de um diâmetro médio na escala de micron (8)(9).

Dentre as técnicas disponíveis para fiação de fibras ultrafinas, dois métodos são considerados mais versáteis, o *electrospinning* e o *solution blow spinning*. Oferecendo a possibilidade de ajuste das condições de processamento, controle do diâmetro médio e possibilidade de se obter fibras para diferentes tipos de polímeros, tanto natural quanto sintéticos (10) (11)(12)(13).

A eletrofiação (*electrospinning*) consiste na aplicação de um campo elétrico de alta voltagem em uma seringa contendo a solução polimérica. Quando superada a tensão superficial, um jato fino é direcionado para o coletor onde são depositadas as nanofibras. A fiação por sopro de solução (*solution blow spinning*) difere do anterior em relação a aplicação do campo elétrico e o volume de fibras produzidas, pois neste se aplica uma injeção controlada de ar comprimido e o volume de fibras tem maior potencial para

escalonagem industrial (12) (14).

Adaptações diversas podem ser realizadas em ambas as técnicas para a produção de fibras nanométricas, contribuindo para ampliar suas propriedades e aplicações. Atualmente existe uma única abordagem alternativa na literatura para produzir nanofibras de PEUAPM usando a técnica de eletrofiação. Neste processo, REIN,2007 (15) produziram, pela primeira vez, uma membrana de nanofibras de PEUAPM por meio de uma mistura de solventes via eletrofiação. Utilizando a técnica com concentrações variáveis entre 0,045-0,055 m/v% de solução, pode-se obter uma faixa de diâmetros entre 850–1300 nm.

A motivação principal desta tese foi desenvolver uma nova rota de obtenção de nanofibras de PEUAPM por meio de adaptações no processo de fiação por sopro de solução. A escolha deste método está relacionada sobretudo por ser inédito, mas também pelos requisitos mínimos do processo e a facilidade de controle das variáveis quando comparado a eletrofiação, pois o uso de campos elétricos de alta tensão como força motriz oferece limitações de segurança, estabilidade e escalabilidade.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi a produção de nanofibras poliméricas de PEUAPM através da adaptação do método de *solution blow spinning*. Com isso espera-se atingir os objetivos específicos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um sistema de *solution blow spinning* capaz de processar o PEUAPM;
- Avaliar os parâmetros mais eficientes de processamento para o PEUAPM em *solution blow spinning*;
- Caracterizar físico-química e morfológicamente as nanofibras produzidas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A busca pelo desenvolvimento de fibras com menores diâmetros ocorreu muito antes do progresso da engenharia de nano materiais. Desde então, técnicas versáteis e engenhosas têm sido estudadas com o intuito de aperfeiçoar sua fabricação, e principalmente a relação comprimento/diâmetro ( $L/D$ ). Com a otimização de suas propriedades através de novas tecnologias, como o *electrospinning* e o *blow spinning*, foi possível controlar o processo, combinar materiais e até mesmo aumentar potencialmente sua escala de produção. Será apresentado a seguir uma revisão da literatura sobre materiais poliméricos, métodos de fiação e os parâmetros e processos envolvidos.

### 2.1 Materiais Poliméricos

Os materiais poliméricos são produzidos a partir de unidades moleculares repetitivas, denominadas *meros*. Quando ligadas covalentemente, os monômeros dão origem as macromoléculas através de reações de combinação conhecida por polimerização (16) (17). Os mecanismos de polimerização são subdivididos em: polimerização em etapas e polimerização em cadeia, sendo a principal distinção o tipo de espécie ativa que pode reagir uma com a outra e sua respectiva taxa de conversão.

Na polimerização em etapas a reação ocorre entre monômeros bifuncionais presentes no sistema reacional, conforme ilustrado na Figura 1(a). Diferentemente do que ocorre na polimerização em cadeia, onde há a necessidade do uso de um iniciador para que uma espécie iniciadora seja produzida com um centro ativo. A propagação desse centro ativo ocorre por sucessivas adições de monômeros a cadeia, até que processos de terminação ocorram e o centro ativo seja destruído, conforme Figura 1(b) (17)(16).

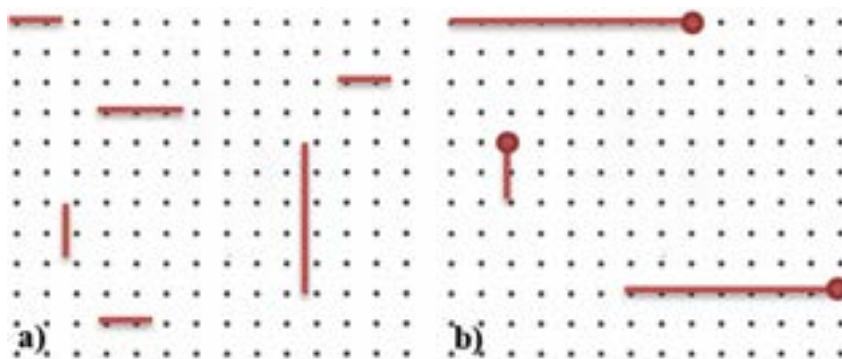


Figura 1 – Ilustração polimerização em (a) etapas e em (b) cadeia. Fonte: Autor.

Há diversas maneiras de se classificar os materiais poliméricos, dentre as mais usuais estão à classificação quanto a estrutura do polímero empregado, sendo eles: polímeros de

adição ou polímeros de condensação; e quanto ao comportamento mecânico, sendo eles: plásticos, fibras e elastômeros.

Baseado nas diferenças de composição entre o polímero e o monômero, Carothers em 1929 classificou os polímeros de condensação como aqueles formados por monômeros poli funcionais que através de reações químicas eliminam uma molécula pequena, que geralmente é água. Os polímeros de adição são formados por monômeros sem a eliminação de nenhuma molécula, tão logo a unidade de repetição de um polímero de poliadição tem a mesma composição de seu monômero precursor (18).

Adicionalmente a classificação quanto à estrutura química, foi proposto por Flory em 1953 (19) uma classificação baseada na estrutura química dos grupos presentes na cadeia polimérica. E assim sendo, polímeros de condensação foram definidos como aqueles cujos meros são conectados por unidades funcionais, como ligações éster, amida, uretano, éter, etc. Em contrapartida, polímeros de adição não apresentam tais grupos funcionais na cadeia principal, no entanto, podem apresentá-los na forma de ramificação, ou seja, como substituintes pendurados na cadeia polimérica (17).

Outra maneira de classificar os polímeros, dependendo da estrutura, é quanto a sua linearidade. Os polímeros lineares apresentam monômeros ligados juntos em um comprimento contínuo admitindo conformação em *zigue-zague*. Os ramificados apresentam grupos laterais, de maior ou menor complexidade, incorporados na cadeia principal. Já os reticulados, exibem ligações mais complexas, com ligações cruzadas. Um exemplo de cada uma dessas formas é apresentado na Figura 2 para melhor compreensão (16).

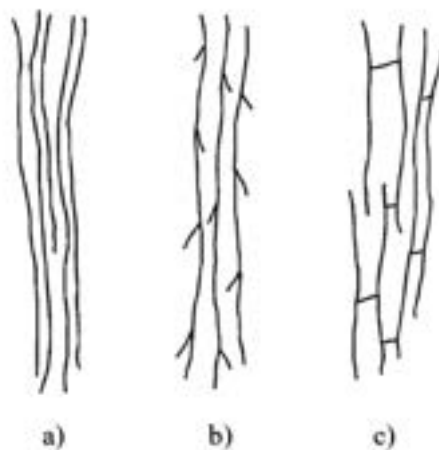


Figura 2 – Ilustração de linearidade polimérica: a) cadeia linear, b) cadeia ramificada, c) cadeia reticulada (16).

De acordo com a resposta a uma solicitação mecânica, isto é, quanto ao comportamento mecânico apresentado pelo material polimérico, este pode ser chamado de plástico, fibra ou elastômero. Cada um deles apresenta características típicas: os plásticos são materiais poliméricos com capacidade de fluir e ser moldado, sob ou não temperatura

e pressão, apresentando-se de forma sólida quando em seu estado final. As borrachas são polímeros que exibem elevada elasticidade quando em temperatura ambiente. Já as fibras, recebem essa nomenclatura por deter um corpo flexível, cilíndrico, com elevada razão de aspecto (L/D) (20).

A massa molecular dos polímeros é de fundamental importância tanto para o processo de síntese quanto para as aplicações finais dessa classe de materiais. Para que as macromoléculas formadas sejam consideradas polímero, elas devem exibir uma massa molecular superior a  $10^3\text{g/mol}$ . Uma variação progressiva da massa molecular pode influenciar diretamente nas propriedades finais do polímero, afetando a viscosidade das soluções, a capacidade de formação de filmes, a resistência mecânica, a resistência química, a resistência ao calor, etc (16).

A literatura indica diversas metodologias a partir das propriedades de solução médias apresentadas por uma amostra polimérica. Os métodos mais usuais são baseados nas propriedades coligativas, luz, dispersão e viscosidade (17).

Os seguintes pesos médios moleculares podem ser determinados:

**Peso molecular numérico médio (Mn):** dependente do número de moléculas presentes na solução, representado pela equação a seguir. Em que:  $N_i$  número de moléculas de classe  $i$  e o  $M_i$  é o peso molecular das moléculas da classe  $i$ .

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

**Peso molecular ponderal médio (Mw):** dependente do peso e do número de moléculas presentes na solução, conforme EQ. 2.2. Sendo,  $W_i$  fração mássica  $i$ .

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (2.2)$$

**Peso molecular viscosimétrico médio (Mv):** dependente do número, do peso e da forma das macromoléculas presentes na solução, representado pela EQ. 2.3. Onde  $a$  é uma constante que depende do polímero, do solvente e da temperatura (16)(20).

$$M_v = \frac{[\sum N_i M_i^{\frac{1}{a}}]^{\frac{1}{a}}}{\sum N_i M_i} \quad (2.3)$$

A forma como as cadeias moleculares se organizam no estado sólido afeta suas propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas. Esta conformação pode ser de maneira difusa e aleatória dando origem a um sólido amorfo, ou favorável a conformação macromolecular repetitiva, criando um sólido cristalino, sendo este último raramente encontrado dentre os polímeros.

O estado sólido semicristalino, ou parcialmente cristalino, é outra estrutura macromolecular que pode ser verificada entre os materiais poliméricos. Nesta condição, os termos amorfo e cristalino são empregados para indicar os domínios constituintes do polímero (16).

As características intrínsecas de um determinado material polimérico indicam para qual aplicação específica ele pode apresentar utilidade. Considerando sua resistência química e elétrica, a permeabilidade de gases, as propriedades térmicas, entre outros. Do qual, o comportamento mecânico é uma das propriedades, se não for a principal, a ser considerada na seleção de materiais (17).

### 2.1.1 Polímeros de Engenharia

Em 1937, George Thomson foi premiado com o Prêmio Nobel de física pela descoberta experimental da difração dos elétrons por cristais, e fez a seguinte citação: “Uma civilização é tanto desenvolvida quanto limitada dos materiais que dispõe. Hoje, o homem vive na fronteira entre a Era do Ferro e a Era dos Novos Materiais.”(21).

Desde então, houve diversos avanços científicos e tecnológicos que corroboram com a ideologia de Thomson. Atualmente podemos afirmar que vivemos na Era dos plásticos e que propriedades diferenciadas têm sido cada vez mais requisitadas pela sociedade (22). A Figura 3 apresenta uma ilustração a respeito da performance de alguns materiais poliméricos. Observa-se que no topo do prisma encontra-se os materiais mais nobres, e do meio para base os polímeros considerados de engenharia e algumas *commodities*. Conseqüentemente os valores de mercado se configuram da mesma maneira, compondo o topo os materiais de maior valor agregado.

Os polímeros considerados básicos (*commodities*) apresentam baixo custo, alta produção, boa processabilidade e exigência mecânica mínima. Sua produção mundial corresponde a aproximadamente 90% dos termoplásticos produzidos. Dentre eles temos as poliolefinas (PP, PEAD, PEBD), o poliestireno (PS), o cloreto de vinila (PVC), entre outros (20).

Já os polímeros de alta performance são aqueles que apresentam propriedades mecânicas, químicas e térmicas desejáveis quando submetidos a aplicações extremas, como alta temperatura, alta pressão, ambientes corrosivos e hostis, etc. Nesta categoria os polímeros que se destacam são o poli(éter-éter-cetona), popularmente conhecido como PEEK, e a poliimida (23).

Os polímeros de engenharia compreendem um segmento de alto desempenho de polímeros sintéticos que correlacionam estrutura e propriedades. Suas propriedades mecânicas são excepcionais, apresentando elevada resistência, elevada rigidez, estabilidade térmica e dimensional, além de retardamento de chama e semelhantes. Essas características



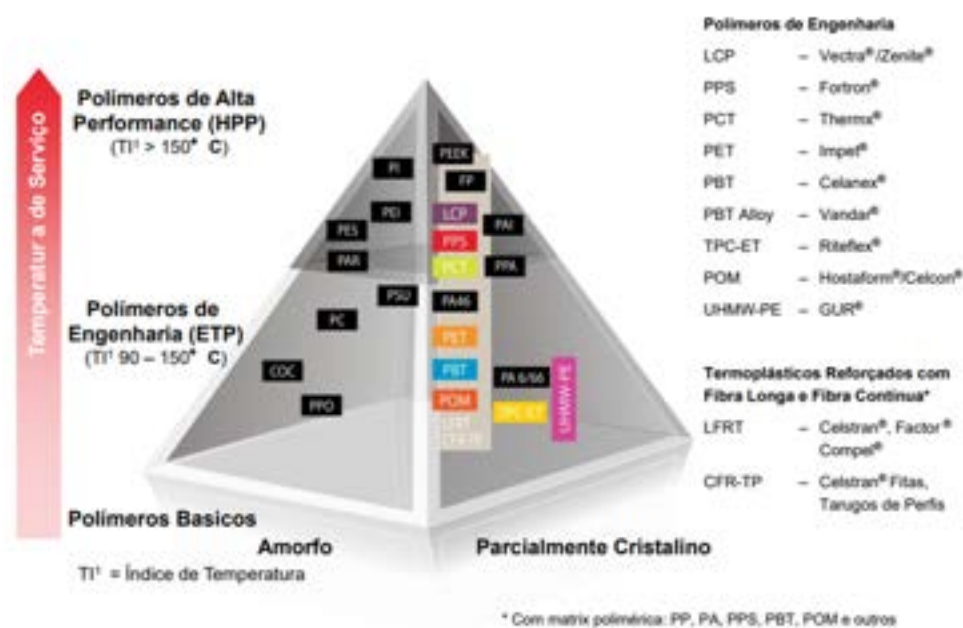


Figura 3 – Classificação dos polímeros quanto a performance

permitem seu emprego em aplicações de alto nível, como nas indústrias automotivas e aeroespaciais (24) (25).

Fazem parte desta classe de polímeros as poliamidas, os poliésteres termoplásticos, os poliacetais, o policarbonato, o copolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), entre outros (20).

### 2.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero de engenharia que possui propriedades mecânicas superiores aos demais polietilenos. Sua massa molecular está na faixa de  $3 - 7 \times 10^6$  g/mol, fazendo com que a resposta de solicitações mecânicas melhore assintoticamente (20)(4).

As propriedades físicas influenciadas pela longa cadeia do PEUAPM são a alta massa molar, o pequeno número de ramificações e a cristalinidade média (em torno de 45%), conferindo a este polímero maior resistência a abrasão, corrosão, fadiga, baixo coeficiente de atrito e maior dureza. Além disso, outras propriedades físico-químicas são observadas como a auto lubrificação, a excelente resistência ao estresse-crack; propriedades dielétricas e a elevada estabilidade química que possibilita sua aplicação em contato direto com alimentos e aplicações biomédicas, entre outros (4).

A distinção das propriedades entre o PEUAPM e os demais polietilenos está associada ao volume de ligações das moléculas entre as lamelas cristalinas, induzindo um aumento do domínio amorfo do polímero. Desta forma, o aumento das ligações interlamelares favorece a multiplicação da massa molecular que conseqüentemente afeta o grau

de cristalinidade. Justificando a cristalinidade mediana apresentada quando comparado aos 70% do PEAD. A Figura 4 ilustra as estruturas interlamelares apresentadas pelos polietilenos (1).

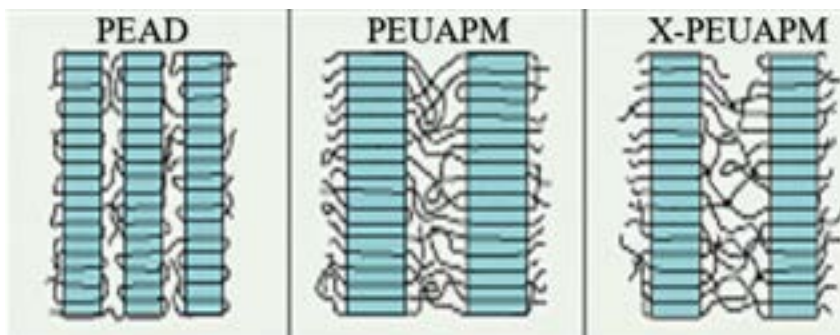


Figura 4 – Ilustração de ligações intralamelares dos polietilenos (1).

O PEUAPM apresenta ainda uma faixa de temperatura de serviço da ordem de 40 a 93°C, dependendo da aplicação a que se destina, porém, sua temperatura de fusão é de aproximadamente 135°C. Logo, seu processamento pode ser feito em temperaturas superiores as apresentadas desde que se respeite a temperatura de decomposição do mesmo (ALEGRE, 2005; (4)(26). Sua produção é feita a partir do gás eteno, como os demais polietilenos, já sua comercialização se faz na forma de pó variando de acordo com a massa molar em baixa ( $3 \times 10^6$  g/mol), média ( $5 \times 10^6$  g/mol) e alta ( $7 \times 10^6$  g/mol) e o tamanho médio de partícula em pequenos ( $\approx 130 \mu\text{m}$ ) e grandes ( $\approx 190 \mu\text{m}$ )(7).

Métodos convencionais de processamento como extrusão, injeção ou sopro requerem maior complexidade no sistema de processamento do PEUAPM (27) devido a elevada viscosidade no estado fundido, dificultando o escoamento em temperaturas acima da fusão e exigindo técnicas especiais de processamento como moldagem por compressão (a quente ou frio), extrusão RAM, calandragem e fiação em gel (7). Na Figura 5 é apresentado um esquema ilustrativo do tamanho das cadeias poliméricas indicadas para cada tipo de processamento convencional.

O processamento por fiação envolve o desenvolvimento de fibras de alta performance destinadas à aplicações de alto desempenho como proteção balística, cordas e equipamentos de alta resistência, entre outros (6).

## 2.2 Materiais fibrosos

Conceituadas geometricamente como materiais que apresentam um comprimento muito superior ao seu diâmetro, as fibras devem apresentar uma razão de aspecto  $L/D \geq 100$ , podendo ser classificadas em fibras naturais ou químicas. As fibras naturais são subdivididas em vegetais, animais e minerais; e as fibras químicas em artificiais, sintéticas e inorgânicas;

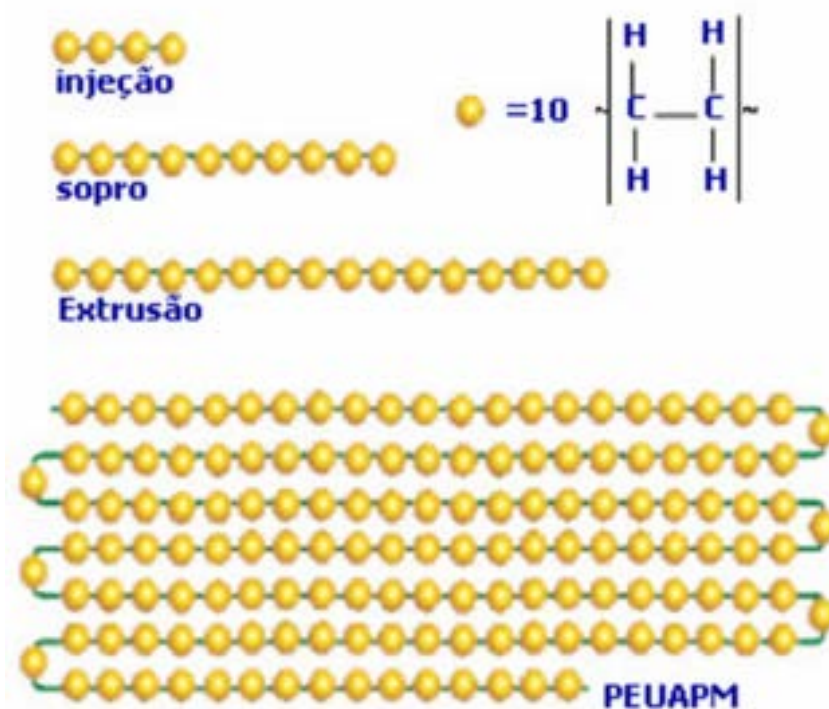


Figura 5 – Métodos de processamento ilustrativo para os polietilenos e para o PEUAPM (1).

todo o grupo é de extrema importância por serem empregados como matéria-prima para as manufaturas e para formulações de materiais de engenharias(20).

Quanto a origem, as fibras naturais são categorizadas como de origem animal proveniente da secreção glandular de alguns insetos ou dos bolbos pilosos; e as de origem mineral advém das rochas com estrutura fibrosa e são constituídas principalmente por silicatos. Para as fibras vegetais há uma subclassificação de acordo com a sua origem, podendo ser do fruto, das folhas, do caule ou das sementes, apresentando estruturas alongadas de secção transversal arredondada (28)(29). Constantemente as fibras de origem natural são empregadas e estudadas. Devido sua vasta disponibilidade no meio ambiente, esse volume expressivo faz com que sejam rotuladas como resíduo, e por fim não obtenham um designo adequado, sendo descartadas e não reaproveitadas. Desta forma, o custo final atribuído a elas é extremamente baixo, mesmo apresentando como principal característica a biodegradação, que impacta positivamente no ecossistema. Na tentativa de sanar esse problema e visando o desenvolvimento de novas soluções com excelente custo-benefício, pesquisas inclinadas a investigar formulações de compósitos com fibras naturais vêm expandindo cada vez mais no meio científico (30)(31)(32).

As fibras químicas foram desenvolvidas a partir da necessidade de melhores propriedades, apresentando uma performance mecânica, térmica e elétrica relativamente superiores as fibras naturais. De igual modo, as fibras químicas também são classificadas quanto a

sua origem. A produção de fibras artificiais se dá a partir de polímeros naturais, obtidas pela ação de agentes químicos em processamento via extrusão. Provenientes da celulose, de folhas de árvore (eucalipto), da soja, do milho, da caseína, do alginato, etc. Já as fibras inorgânicas são constituídas por compostos químicos inorgânicos, formadas por elementos como carbono, silício e boro, que recebem tratamento térmico sob elevadas temperaturas, o que possibilita sua aplicação em soluções de engenharia de forma isolada ou combinada com outros materiais. Destacando-se por sua resistência térmica e mecânica excepcional, o que a faz ser conhecida popularmente como “super-fibras”. Todavia, por serem frágeis, apresentam baixo alongamento e elevado coeficiente de atrito, que dificilmente possibilita seu emprego em métodos de processamento têxteis (33)(34).

Por fim, as fibras sintéticas são produzidas a partir de processos químicos, tendo como principal fonte de origem o petróleo. O surgimento desta classe de fibras contribuiu de maneira considerável com o meio científico, devido a ampliação da rede de aplicações considerando suas propriedades excepcionais e diferenciadas. Assim sendo, fibras de poliamida, poliéster, polipropileno, entre outras começaram a ser empregadas em situações antes vista como não-convencionais. Passando a atender a indústria automobilística, a indústria de vestuário, a indústria aeroespacial, a indústria biomédica, entre muitas outras (35)(36)(37)(38)(39)(40).

As fibras sintéticas de PEUAPM que se destacam no mercado por sua aplicabilidade são o Dyneema® produzido pela DSM, o Tensylon® desenvolvido pela Dupont e a Spectra® da Honeywell.

O processamento empregado na produção de Dyneema é a fiação em gel, as fibras são estiradas, aquecidas, alongadas e resfriadas. Consequentemente as cadeias quando alongadas, promovem uma cristalização elevada e reduzem a densidade. Desta forma, se obtém um material mais resistente que o aço e a aramida (em base por peso), resistente a produtos químicos e intempéries, além de ser hidrofóbico. Destinado a aplicações em blindagem individual, blindagem veicular e em cabos/linhas (41).

O Tensylon é fabricado a partir de um processo patenteado de manufatura que configura a ele uma variação inferior de performance que os materiais gel-fiados. Fazendo com que sua aplicação em ambientes de baixa e alta pressão, e em temperaturas extremas, permita nenhuma ou mínima variação. As fibras ou fitas de Tensylon podem ser projetadas em vários compostos dependendo de sua aplicação final devido à combinação de desempenho estrutural e balístico. O composto comercializado atualmente pela Dupont é resultado de um entrelaçamento bidirecional forte, resiliente e que não apresenta propriedades de fluência. Ampliando a gama de aplicações para a indústria de defesa, indústria automotiva, indústria aeroespacial e indústria de petróleo (42).

O Spectra produzido pela Honeywell é obtido por um processo de giro, também patenteado, que garante resistência mecânica, resistência química, leveza, e capacidade

de suportar altas taxas de velocidade de deformação. Dessa maneira, suas aplicações abrangem a indústria biomédica, a indústria de defesa e a indústria de equipamentos esportivos e de alta performance (43).

A produção de fibras poliméricas em dimensão nanométrica tem sido o foco das investigações e investimentos no campo da ciência e tecnologia atualmente (44)(45)(46)(47)(48)(49)(50)(51). A potencialidade de aplicações de alto desempenho oferecida por elas desperta um grande interesse que está relacionado aos resultados obtidos por meio de sua nano dimensão, atribuídos a elevada área superficial específica (área / unidade de massa) e a razão de aspecto, como já evidenciado para as fibras em dimensões macroscópicas. Sua produção em escala comercial tem como desafio a alta produtividade e o custo efetivo, por serem produzidas atualmente via *electrospinning* (52). Para melhor compreensão das propriedades apresentadas pelas nanofibras e a inovação tecnológica atribuída a elas, nos tópicos subseqüentes serão abordados o comportamento mecânico e suas potenciais aplicações, respectivamente.

### 2.2.1 Comportamento Mecânico das nanofibras

O comportamento mecânico das fibras é avaliado com base em ensaios mecânicos apropriados. Diferentes esforços mecânicos são impostos e a partir de respostas específicas é possível definir-se o comportamento em particular do material estudado. Neste caso, há duas formas de avaliar o comportamento mecânico: um deles é aplicando o esforço em um conjunto de fibras (membrana), e a outra é em uma única fibra, de maneira isolada. Em função do objetivo deste trabalho, como a classe de polímeros e os meios de processamento são inúmeros, os dados discutidos serão focados em materiais poliméricos produzidos via *solution blow spinning* (SBS). Dentre a série de ensaios mecânicos que podem ser realizados nesse tipo de material, pode-se destacar o ensaio de tração e a análise dinâmico-mecânica.

No ensaio de tração é possível determinar o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, o alongamento no escoamento, a tensão e alongamento na ruptura, a resiliência e a tenacidade (53). A Figura 6 exibe o comportamento obtido na literatura para o Fluoreto de Polivinilideno e Tetrafluoroetileno (VDF-TeFE) fiado via SBS, sendo apresentada por grupo 1 e grupo 2, paralelas e perpendiculares à borda longa da esteira original, respectivamente.

Uma análise criteriosa dos valores apresentados evidenciou que os alongamentos das amostras do grupo 1 e 2 são de 24% e 28% de deformação, cerca de 15% de diferença. O módulo de elasticidade do grupo 1 é superior ao do grupo 2 em aproximadamente 16%. Já a resistência a tração máxima não apresentou diferenças significativas. Sendo assim, o comportamento mecânico observado para essa membrana é de um material anisotrópico, que pode ser resultado de uma orientação preferencial do feixe durante seu processamento.

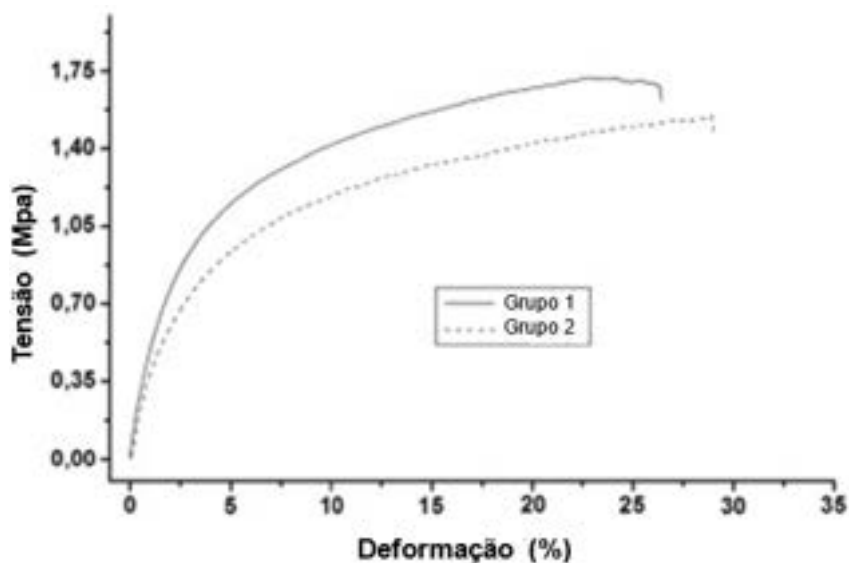


Figura 6 – Curvas de tensão de tração para as amostras (53).

A análise dinâmico-mecânica também é empregada para determinar o comportamento mecânico, porém objetivando relacionar as propriedades macroscópicas, às relaxações moleculares relacionadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares dos materiais estudados (54). A Figura 7 apresenta o comportamento obtido na fabricação de telas isolantes de poli (ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA) in situ usando um aerógrafo comercial e CO<sub>2</sub> comprimido. Soluções compostas por 10% (p/v) de PLGA de duas diferentes viscosidades inerentes, correspondentes a pesos moleculares maiores e menores, foram investigadas (0,93 IV e 0,64 PLGA IV) em acetona em três diferentes vazões de gás (Figura 7a.b).

As diferenças mecânicas entre as soluções sopradas 0,93 IV e 0,64 PLGA IV são apresentadas na Figura 7c. A tensão máxima média observada foi de  $0,88 \pm 0,28$  MPa para a condição 1 com Módulo de Young de  $0,33 \pm 0,06$  MPa e de  $0,06 \pm 0,02$  MPa para a condição 2 com Módulo de Young de  $0,01 \pm 0,01$  MPa. A Figura 7d exibe o diâmetro médio das nano fibras obtidas de 377nm, que é consistente com o diâmetro das fibras de fibrina, que é uma proteína fibrosa envolvida na coagulação de sangramentos (376nm). Assim faz se entender que a melhor performance mecânica foi a da condição 1, por considera-la mais adequada para utilização in vivo como tecido humano (55).

## 2.2.2 Nanofibras e suas aplicações

O advento da nanotecnologia ampliou em grande parte os estudos envolvendo a produção de fibras submicrométricas e nanométricas. Essa tendência é resultado da elevada razão de aspecto que configura a essa nova classe de materiais propriedades físicas, químicas e mecânicas novas e extraordinárias. Capaz de formar redes altamente porosas com interconectividade, vislumbrando uma serie de aplicações avançadas (56)(57).

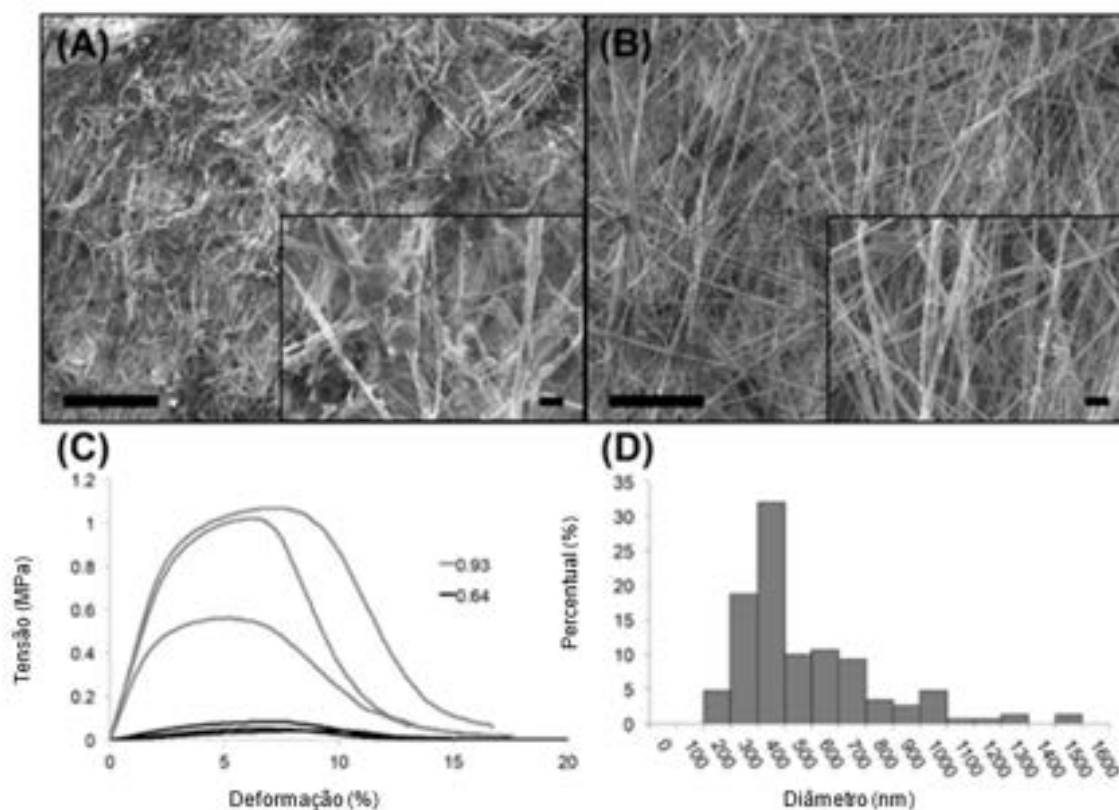


Figura 7 – Micrografias de PLGA 10% em acetona. (A) Solução de 0,64 PLGA IV, (B) Solução de 0,93 PLGA IV, ambas a uma taxa de fluxo de CO<sub>2</sub> de 13 SCFH e com barras de escala de 100 e 10  $\mu\text{m}$  na inserção. (C) Curvas de deformação de tensão de 0,93 IV PLGA e 0,64 IV PLGA nanofibras ( $n = 3$ ). (D) Distribuição de tamanho do diâmetro da nanofibra para solução ótima e condições de deposição ( $n = 150$ ). Adaptado de (55).

No campo da engenharia de tecidos as malhas de nano fibras permitem a fixação, migração e proliferação de células, garantindo a regeneração de tecidos e a entrega controlada de fármacos (3). Um exemplo inovador recente foi a produção de nano fibras estruturais de colágeno via electrospinning com o objetivo de induzir a maturação pré-sináptica de neurônios derivados de células-tronco neurais (NSC) para a formação de uma rede neural. A Figura 8 exibe a morfologia dos scaffolds produzidos, o percentual de inchamento observado e as propriedades mecânicas avaliadas (58).

Um dos trabalhos demonstrou a entrega de fármacos, com taxa de liberação controlada, do doxorrubicina (DOX) por meio de fibras núcleo-casca de PVA-CS com potencial para quimioterapia de câncer no ovário. A figura 9 exibe a microestrutura núcleo-casca das fibras de PVA/CS caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (59).

Aplicações ambientais também são abordadas na literatura, em particular na filtração de líquidos e separação de partículas para tratamento de água e remediação ambiental.

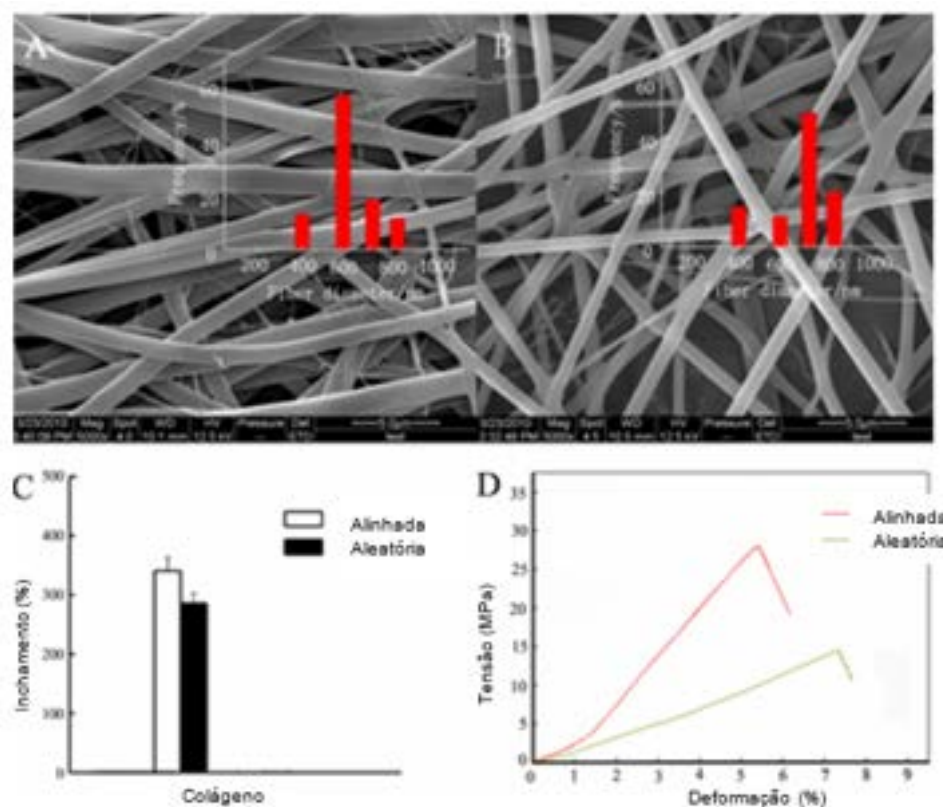


Figura 8 – Micrografias de fibras alinhadas (A) e orientadas aleatoriamente (B) obtidas com aumento de 5000 ×. Barra de escala: 5.0  $\mu\text{m}$ . (C) Razão de intumescimento e (D) Propriedades mecânicas das estruturas de nanofibras de colágeno, respectivamente (58).

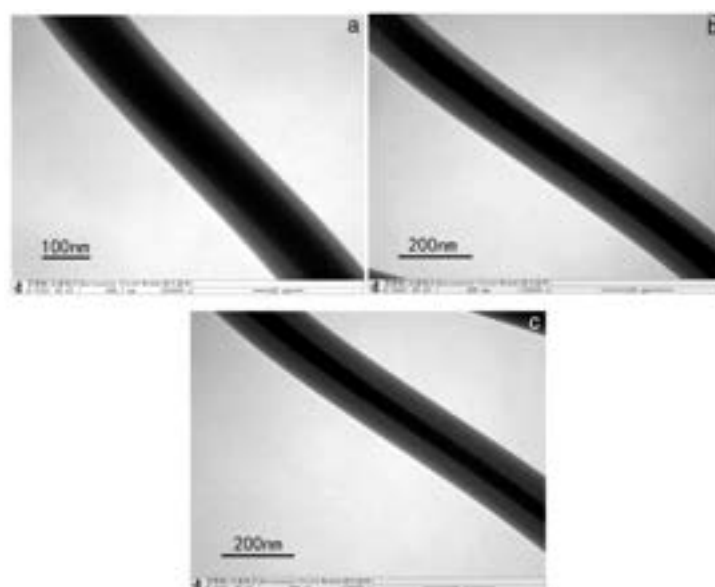


Figura 9 – Micrografias de MET das nanofibras de compósito núcleo-casca PVA / CS com diferentes proporções de alimentação de 1: 1 (a), 1: 1.3 (b) e 1: 1.6 (c) (59).



Como observado no caso da membrana de nano fibras de poliestireno (NPS) e poli (éter-éter-sulfona) processadas via SBS que empregadas na microfiltração e absorção/remoção de óleo de superfícies aquosas em segundos (60)(61). Como destacado na figura 10.

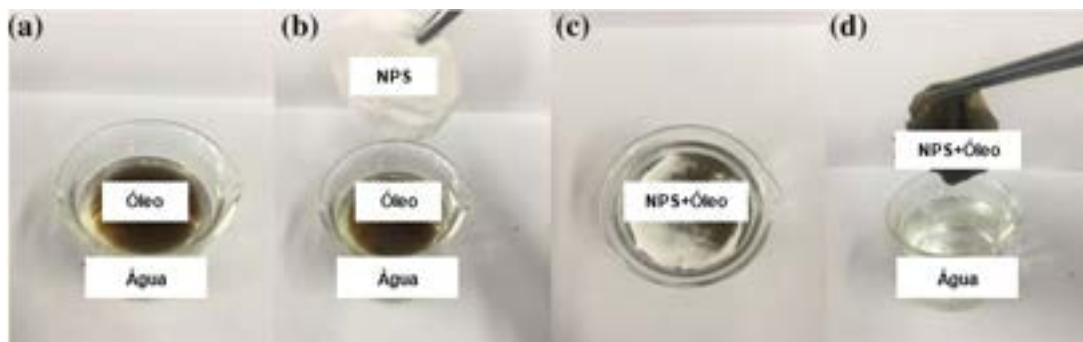


Figura 10 – Etapas do processo de absorção de óleo em água com NPS: a) uma mistura óleo-água, b) antes da absorção, c) durante a absorção, d) após a absorção. Adaptado de (61).

No campo da indústria química e alimentícia, as nano fibras também ganham espaço em aplicações diferenciadas, como é o caso do compósito de polimetilmetacrilato e o óxido de grafeno reduzido (PMMA/rGO) que tem sido investigado para a descoloração de tingimento de águas residuais, além da atividade antibacteriana contra agentes patológicos (*Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* e *Listeria monocytogenes*) através de nano fibras de gelatina e cinamaldeído, processadas via SBS (62)(63).

Dentro desse contexto industrial, os sensores poliméricos piezoelétricos são capazes de suportar um campo de acionamento elevado devido a sua alta força de campo operacional e a sua ruptura dielétrica, como visto nas nano fibras de PVDF e nano partículas de níquel obtidas pela técnica de SBS. Propriedades magnéticas incomuns foram exibidas através de laços de histerese característicos de um comportamento ferromagnético e curvas de arrefecimento de campo zero (ZFC), e arrefecimento de campo (FC) com comportamento super paramagnético. Possibilitando suas aplicações em vários âmbitos, inclusive em áreas da indústria tecnológica (64).

Quanto as aplicações em vestimenta protetiva, superfícies super-hidrofóbicas estão sendo desenvolvidas a partir da ação combinada de nylon 6 e poli (dimetilsiloxano) (PDMS). Morfologia, composição e molhabilidade estão sendo investigados, conforme apresentado nas Figuras 11 e 12 (65).

### 2.3 Métodos de fiação polimérica

Industrialmente empregado desde o século XIX, os métodos de fiação em solução e fusão é um dos mais antigos na produção de fibras sintéticas e se dá de inúmeras maneiras.

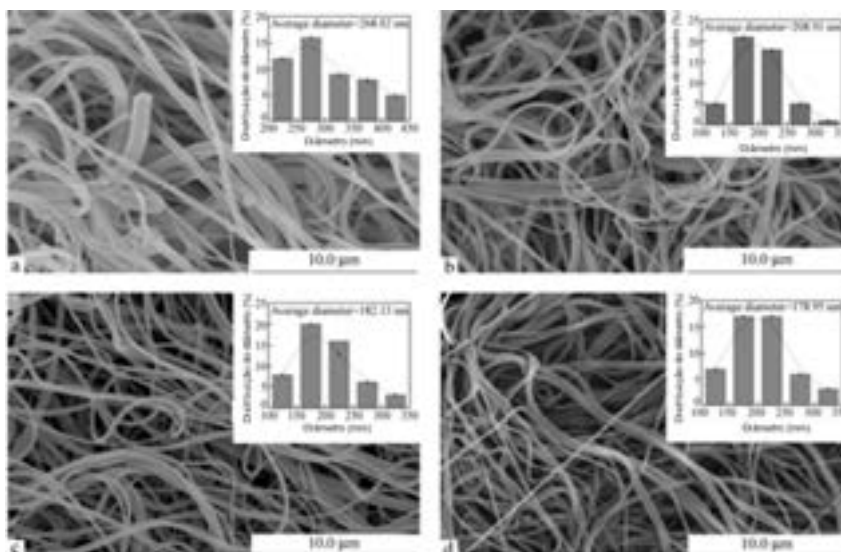


Figura 11 – Micrografias das nanofibras: a) nylon puro 6, b) 1% PDMS / nylon 6, c) 2% PDMS / nylon 6 e d) 3% PDMS / nylon 6 (65).

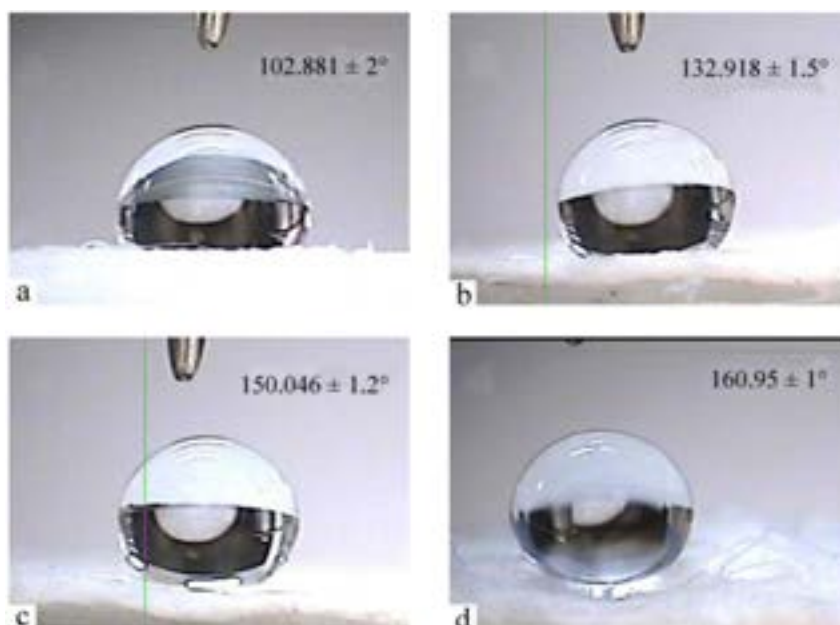


Figura 12 – Imagens e ângulo de contato com água das nanofibras: a) nylon puro 6, b) 1% PDMS / nylon 6, c) 2% PDMS / nylon 6 e d) 3% PDMS / nylon 6 (65).

A Tabela 1 exibe, de maneira adaptada, os principais métodos e os parâmetros que devem ser controlados em cada um deles a fim de se atingir as propriedades desejadas (3).

Tabela 1 – Parâmetros de controle para os principais métodos de fiação.

Métodos de fiação	Parâmetro e controle da fibras	
	Solução	Processo
Electrospinning	Concentração de polímero	Taxa de fluxo
	Viscosidade	Tensão aplicada
	Condutividade	Distância da ponta do coletor
	Taxa de evaporação de solvente	Tipos de coletor
	Peso molecular Concentração de Polímero	Meio de coagulação
Wet/Dry Jet spinning	Viscosidade	Concentração do banho de coagulação
Dry spinning	Peso Molecular Concentração de polímero	Pós-tiragem Pós-tiragem
	Peso molecular Viscosidade	Velocidade
Centrifuge spinning	Tensão superficial	Velocidade de rotação
	Estrutura molecular	Diâmetro da cabeça
	Peso molecular	Diâmetro do bico
	Concentração de polímero	Distância do bocal ao coletor
	Estrutura do solvente ou taxa de evaporação	
Solution Blow spinning	Aditivo Tipo de polímero	Taxa de injeção
	Concentração	Pressão do fluxo de gás
	Taxa de evaporação de solvente	Distância do bocal ao coletor
	Peso molecular	

Fonte: Adaptado de (3).

### 2.3.1 Electrospinning (Eletrofiação)

A atração eletroestática de um líquido foi registrada pela primeira vez em 1600 por Willian Gilbert. Subsequentemente, a produção de nano fibras foi descrita em 1887 por Charles Boys. Em seguida, Cooley depositou a primeira patente sobre *electrospinning* em 1900, a partir de então com o progresso da nanotecnologia e com os avanços no campo de conhecimento e de ferramentas para análise a partir da década de 1990 esse e outros processos para produção de nano fibras foram impulsionados (66)(67).

Taylor e outros pesquisadores por meio da investigação de injetores impulsionados eletricamente foram precursores das bases para a técnica de *electrospinning*, juntamente com estudos anteriores de Zeleny em 1914 e a patente depositada pela Formhals em 1934 (68) (69).

O método consiste basicamente de uma fonte de alta tensão, uma solução polimérica e um sistema de aterramento. A agulha posicionada na ponta da seringa, que contém a solução polimérica, é submetida a alta voltagem. Quando o campo elétrico gerado se faz superior a tensão superficial existente, um jato polimérico fino é formado através da evaporação do solvente, fazendo com que fibras finas sejam formadas e depositadas em um coletor aterrado (70)(71)(72). A Figura 13 apresenta uma ilustração esquemática.

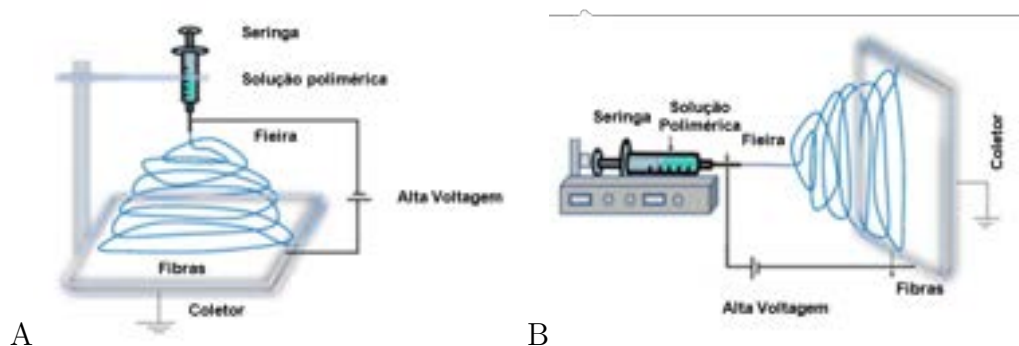


Figura 13 – Ilustração da montagem de aparelhos de *electrospinning* : a) Montagem vertical típica; b) Montagem horizontal. Adaptado de (2).

As fibras obtidas por este método sofrem grande influência das variáveis físico-químicas que atuam sob as soluções empregadas, tais como: viscosidade, potencial dielétrico, distância da agulha em relação ao coletor, fatores ambientais, etc. A morfologia e a espessura dessas fibras estão sujeitas a estas variáveis. Além disso, fatores como composição química, tanto do polímero quanto do solvente; peso molecular e distribuição do peso molecular; concentração das soluções, entre outros, podem atuar de forma variável sobre as fibras que serão geradas (73)(74)(75).

O destaque desta técnica é a versatilidade, uma vez que podem ser empregados materiais poliméricos naturais e sintéticos, de forma isolada ou concomitante, como blends ou compósitos. Além de ser um processamento simples para geração de nano fibras, possui um controle da superfície de contato em relação ao volume do material e um controle do diâmetro da fibras, garantindo uma boa estabilidade mecânica das mesmas (10) (11) (76).

As aplicações são diversificadas, podendo ser obtidas nano fibras poliméricas, cerâmicas e metálicas, das quais despertam grande expectativa para as indústrias de nano eletrônica, de nano sensores, e nano filtração (77) (78) (79).

As nano estruturas poliméricas, por apresentarem propriedades diferenciadas, ganharam espaço no que tange as áreas de liberação controlada, biomateriais, estrutural,

sensores, entre outras. Para sistemas compósitos, as pesquisas atuais estão adotando os seguintes reforços: nano tubo de carbono, óxido de grafeno, sílica, acetato de celulose e argila; a fim de melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e anti-bactericidas. Quanto as aplicações na área de engenharia de tecidos, o foco é a obtenção de nano fibras biocompatíveis, a fim de substituir tecidos e órgãos humanos, fortalecendo a interação tecido-implante para uma recuperação rápida e sadia, como partes de próteses, biosensores e curativos. Pesquisas de interesse para o agronegócio e purificação de água também estão sendo orientadas, além da obtenção de barreiras protetoras de pesticidas, embalagens ativas, liberação de vitaminas, etc (71)(80).

O electrospinning é uma das técnicas mais utilizadas para obtenção de nano fibras, porém adota altas voltagens e o volume produzido é pequeno. Com isso, novas rotas de processamento foram investigadas como o *Electrospraying* (81) e o *Solution Blow Spinning* (12).

### 2.3.2 Wet / Dry spinning (Fiação úmida / Fiação úmida a jato seco)

A tecnologia de fiação úmida (*wet spinning*) e a de fiação úmida a jato seco (*wet/Dry jet spinning*) é amplamente empregada na indústria têxtil. O método consiste na produção de uma solução polimérica, seguida de sua extrusão em uma bomba de seringa e um banho químico, que promove a coagulação e regeneração do filamento.

A distinção da fiação úmida a seco para a fiação úmida é o intervalo de ar existente antes do banho químico, que garante como resultado um maior alinhamento macromolecular. Além disso, no banho de coagulação ocorre a remoção do solvente por meio de reação química ou difusão e posteriormente o material é coletado seco. Há múltiplos sistemas de fiação a úmido onde são implementados desenhos diversos com o intuito de aperfeiçoar o alinhamento molecular. Conforme apresentado na Figura 14 (3).

### 2.3.3 Dry spinning (Fiação a seco)

O método de fiação a seco (*dry spinning*), diferente dos demais métodos, envolve apenas uma etapa de extrusão. Consiste de uma solução polimérica, uma bomba de seringa e um coletor. Durante o processamento a solução é bombeada e estirada, o solvente empregado volatiliza no ambiente e as fibras poliméricas são coletas por um dispositivo. Assim como, no método de fiação a úmido, para que as propriedades mecânicas e a estabilidade da fibra sejam aprimoradas, recursos adicionais de aquecimento ou secagem podem ser incluídos no desenho. A Figura 15 exibe um desenho esquemático do método (3).

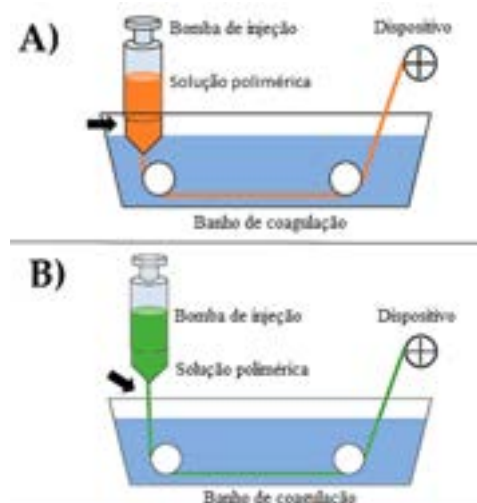


Figura 14 – Esquema ilustrativo: a) Wet spinning e b) Dry-Jet Wet spinning. Adaptado de (3).

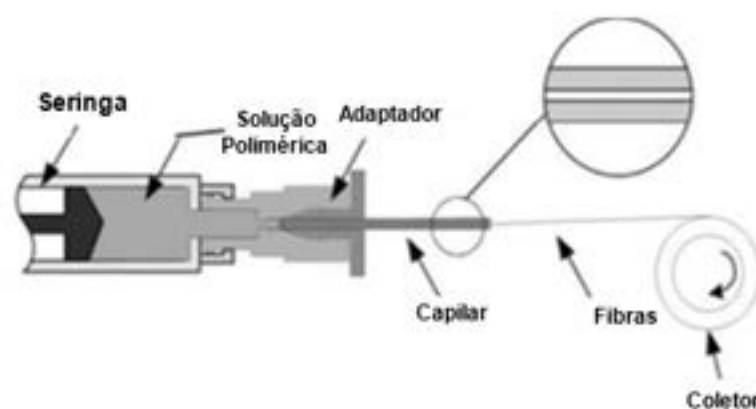


Figura 15 – Ilustração de um sistema de fiação a seco. Adaptado de (3).

### 2.3.4 Centrifuge spinning (Fiação centrífuga)

A fiação centrífuga (*centrifuge spinning*) já é empregada amplamente na produção industrial por se tratar de um método alternativo na produção de nanofibras aliado a alta velocidade e baixo custo. A técnica compreende na adição do material polimérico, em solução ou fundido, na cabeça giratória rotativa, até que se atinja um valor crítico de força centrífuga superior a tensão superficial do polímero utilizado. O material que sai pelo bocal como um jato líquido é esticado pela ação combinada das forças centrífuga e de atrito e só então as nanofibras são depositadas no coletor, conforme ilustrado na Figura 16. O processo de solidificação delas ocorre após a evaporação do solvente (82).

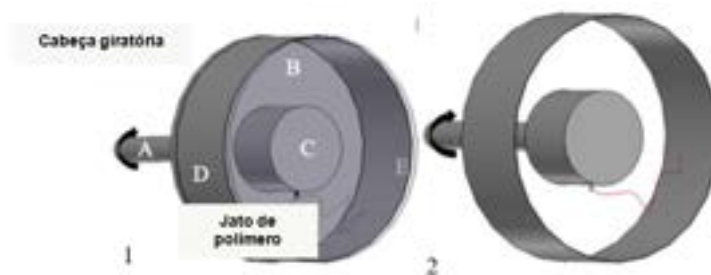


Figura 16 – (1) Esquema ilustrativo de fiação centrífuga: a) eixo de acionamento rotativo, b) placa transparente, c) recipiente cilíndrico giratório, d) coletor cilíndrico metálico giratório, e) porta transparente móvel. (2) Esquema ilustrativo do sistema de centrifugação. Adaptado de (83).

### 2.3.5 Solution blow spinning (Fiação por sopro de solução)

A técnica de fiação por sopro de solução (*solution blow spinning*) é conceitualmente similar à do *electrospinning*, sem a alta tensão, mas com resultados tão satisfatórios quanto para produção de micro e nanofibras. O sistema é constituído de uma fonte de gás equipada com um regulador de pressão, uma bomba de seringa, um aparelho de pulverização e um coletor, conforme ilustrado na Figura 17 (12).

Este processo é considerado um método eficiente para produção de fibras finas em larga escala, operando com um bico através do qual a solução polimérica é injetada em uma corrente de ar acelerado. A gota formada é então estirada pelo fluxo de alta pressão, o solvente evapora durante a distância de trabalho, e as fibras são coletadas no alvo. A Figura 18 apresenta uma ilustração dos bicos concêntricos empregados em cada método (84).

A técnica surgiu há alguns anos como uma alternativa a eletrofiação, tornando-se um processo atrativo de obtenção de nanofibras poliméricas com inúmeras citações na literatura e em bases de patentes, especialmente na última década, conforme pode ser verificado na Figura 19.

As primeiras nanofibras poliméricas produzidas via *solution blow spinning* foram de poli (ácido láctico) e foram aplicadas diretamente em tecido biológico, como verificado na Figura 20 (12).

Atualmente outros materiais poliméricos estão sendo processados via SBS, como a poli (vinil pirrolidona) (PVP) para produção de nano fibras de baixo peso molecular (85), a carboximetil celulose (CMC) com o objetivo de obter nanowhiskers de alta qualidade de forma rápida (86) e a poliimida na tentativa de fabricar um separador de bateria de íons de lítio (87). A simplicidade do sistema de SBS lhe confere mobilidade e permite seu emprego em locais não industriais. Um exemplo dessas características foi exposto por BEHRENS e colab.(55), em um estudo in situ sob superfícies in vivo em um centro cirúrgico veterinário,

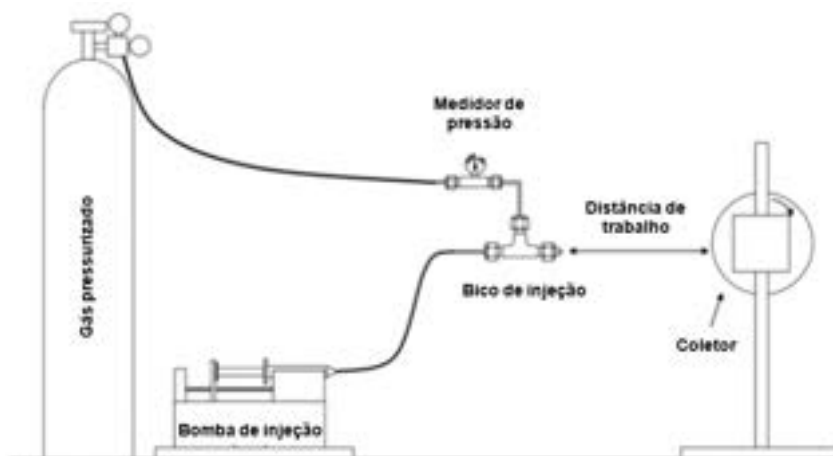


Figura 17 – Configuração do *solution blow spinning*. Adaptado de (12).

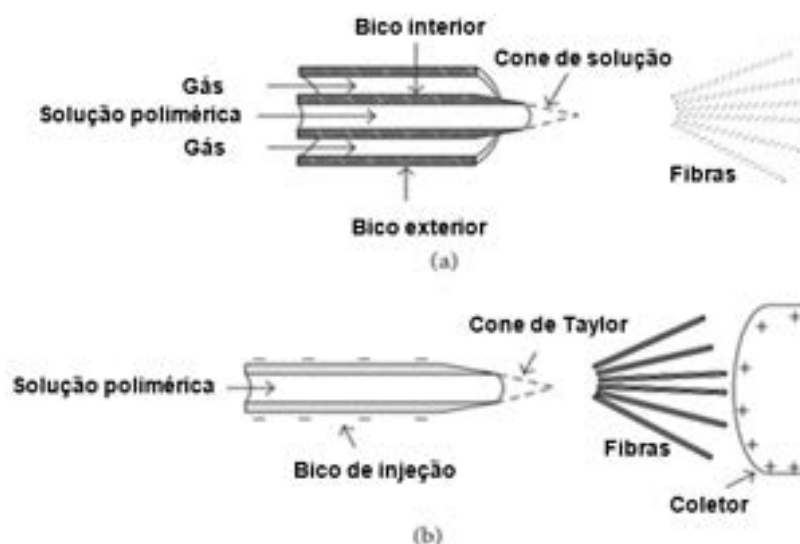


Figura 18 – Ilustração de corte do (a) sistema de bicos concêntricos usado em *solution blow spinning* e (b) processos de *electrospinning*. Adaptado de (12).

comprovando o grande potencial dessa técnica em aplicações cirúrgicas, incluindo seu uso como selante cirúrgico, hemostático e reforço para reparo de tecidos.

Assim como destacado para o *electrospinning*, este método também apresenta alguns parâmetros e variáveis de processo que influenciarão no formato do jato polimérico produzido, sendo eles o peso molecular, a concentração e a viscosidade da solução polimérica, a pressão do gás e a taxa de fluxo da solução, afetando conseqüentemente o produto final obtido (88).

- **Concentração da solução e peso molecular:**

Estudos recentes têm investigado a relação do peso molecular e a concentração da solução polimérica na formação e morfologia das fibras. Sendo o diâmetro médio das



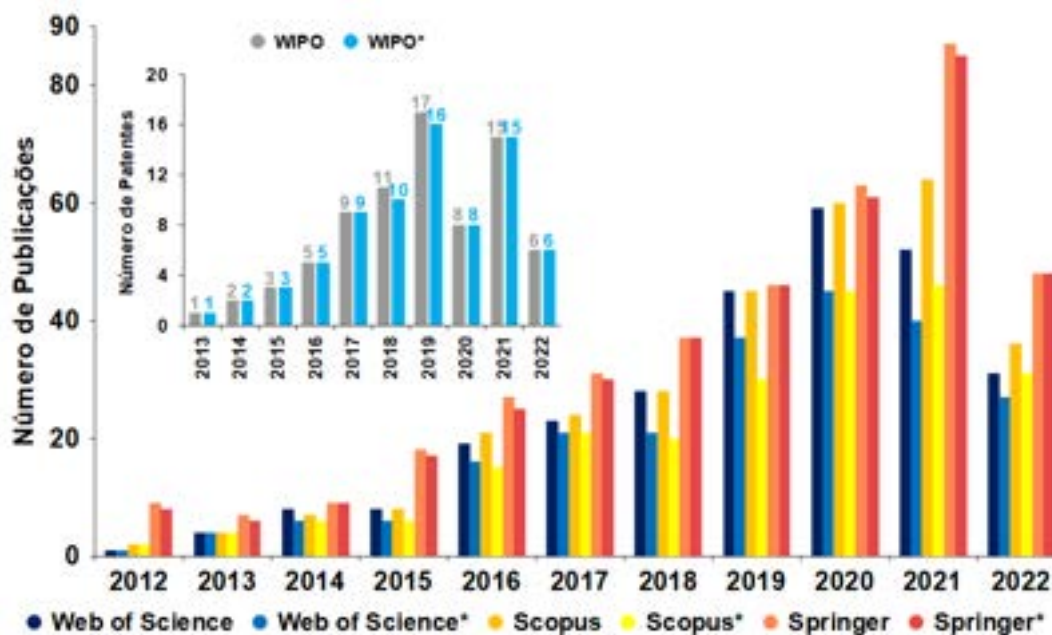


Figura 19 – Levantamento bibliométrico a partir das principais bases científicas para "solution blow spinning" e "solution blow spinning"+ "Polymer". Fonte: Autor.



Figura 20 – Fotografias apresentando a pulverização das nanofibras diretamente em tecido vivo: a) Tapete de PLA não tecido que reveste uma mão e b) remoção parcial do revestimento (12).

fibras diretamente proporcional a concentração do polímero no solvente, assim como observado por SILVA et al., 2015(89) na obtenção de nano fibras de PVC por SBS. Uma vez que a concentração da solução em 5% resultou em fibras de  $319 \pm 63$  nm, enquanto que em 15% o diâmetro foi de  $1428 \pm 375$  nm. Outros estudos indicaram o mesmo comportamento (71)(84)(90) (91). Outro fator que está relacionado a este item é a viscosidade da solução. Quando baixa, o diâmetro médio das fibras obtidas é pequeno, porém para altos valores há uma tendência à formação de diâmetros maiores. Deste modo, durante o processamento, a obtenção de diâmetros pequenos está associado a maior mobilidade das cadeias (92).

- **Variáveis do processo:**

Dentre as dificuldades apresentadas no processo, pode-se destacar a instabilidade

do jato e o entupimento do bico de injeção em razão das baixas e altas pressões de alimentação. Geralmente, as vazões utilizadas variam de 0,02mL/min. – 1mL/min.; atentando para a dependência do diâmetro da fibra que se deseja obter em relação ao diâmetro do bico de injeção. Outro contratempo é a temperatura de operação dos equipamentos de SBS, que geralmente atuam à temperatura ambiente, uma vez que a otimização desta variável possibilita o controle da viscosidade e da solubilidade do polímero empregado (88).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental deste trabalho envolveu uma diversidade de fases, o qual pode ser subdividido em 4 (quatro) etapas. A primeira etapa consistiu na montagem dos equipamentos necessários para o processamento via *solution blow spinning*, desde o equipamento de fiação até os alvos de deposição das nanofibras. Na segunda etapa, realizou-se um estudo para otimização dos parâmetros de fiação de modo a alcançar variáveis de controle. A terceira etapa consistiu no processamento de diversos grupos de avaliação sob controle de variáveis de solução e de processo. A quarta e última etapa, dedicou-se às caracterizações físicas, químicas e morfológicas de um grupo amostral de nanofibras e, por conseguinte, às análises dos resultados em comparação a PEUAPM estudado e às informações contidas na literatura.

Um resumo das etapas experimentais é apresentado no fluxograma da Figura 21. Neste capítulo foram descritos sucintamente assuntos referentes à montagem dos equipamentos para fiação, a obtenção e a caracterização das nanofibras fabricadas.

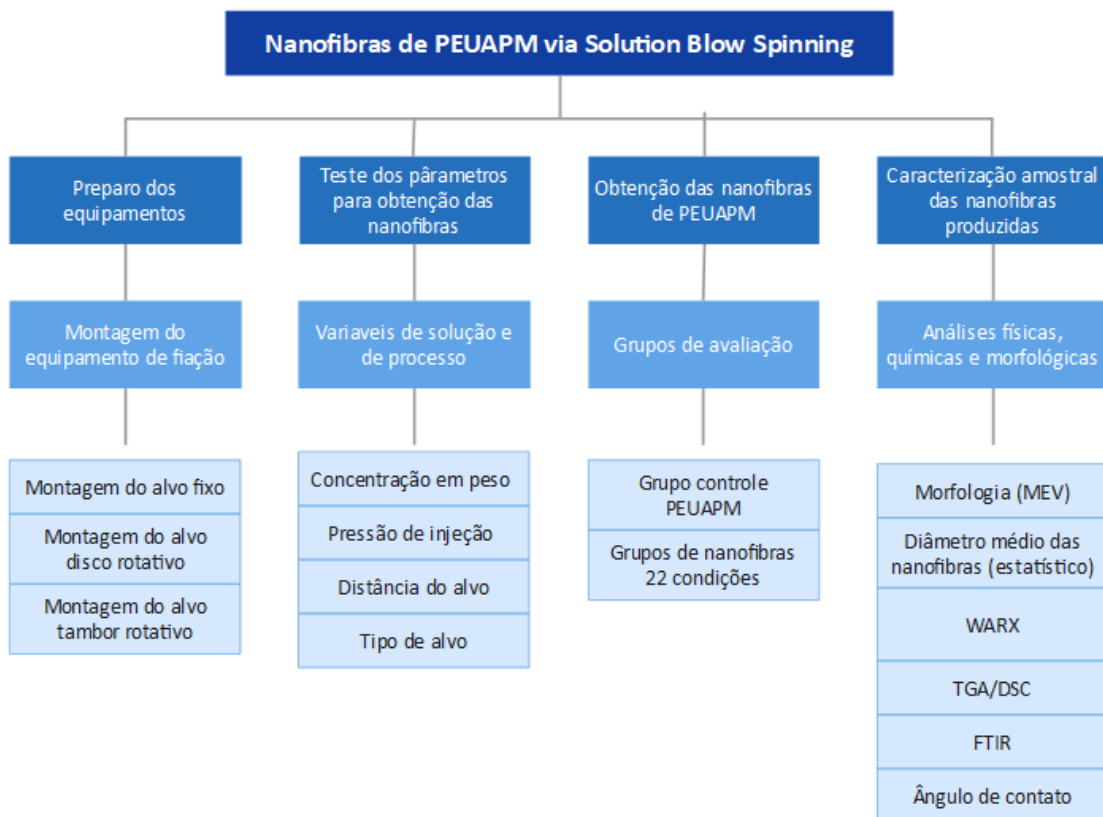


Figura 21 – Fluxograma das etapas desenvolvidas. Fonte: Autor.

### 3.1 MATERIAIS

Nesta tese de doutorado foi estudado um *grade* comercial de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), PM 200 Mipelon™, fornecido pela Mitsue Chemical na forma de pó, com as propriedades indicadas na Tabela 2. Adicionalmente, a figura 22 exibe a morfologia deste material em distintas magnificações (100X, 300X e 1000X), obtidas com o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo FEI (MEV-FEG), da JEOL (IME).

Informações complementares oriundas do *datasheet*<sup>1</sup> sobre o polímero em questão são disponibilizadas no anexo A: Ficha Técnica PEUAPM - Mipelon™ Mitsue Chemical. Os principais reagentes e solventes utilizados nesta tese foram: Álcool etílico absoluto 99,8% PA e Xileno PA, ambos da VETEC.

Tabela 2 – Propriedades do PEUAPM Mipelon™ Mitsue Chemical.

Propriedades	Método	Unidade	Valores típicos
Peso Molecular Médio	Interno	10 <sup>6</sup> g/mol	1,8
Densidade	D-1505	g/cm <sup>3</sup>	0,940
Resistência a tração na ruptura	D-638	MPa	≥44
Alongamento na ruptura	D-638	%	>350
Coefficiente de abrasão	D-1894	-	0,20
Dureza	D-2240	Shore D	65
Temperatura de fusão	D-2117	°C	136
Tamanho médio da partícula	Alcatrão de hulha	µm	10

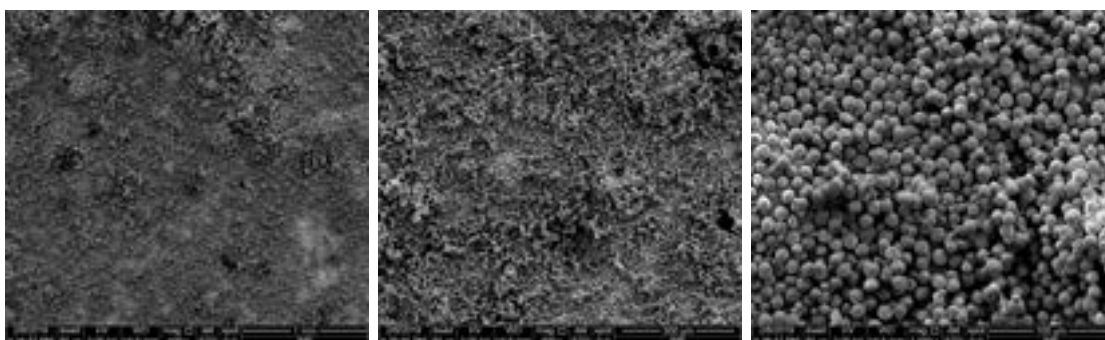


Figura 22 – Morforlogia do PEUAPM Mipelon™ PM-200: magnificações de 100X, 300X e 1000X. Fonte: Autor.

<sup>1</sup> Datasheet: MIPELON™ - Fine-particle/ultra-high molecular weight polyethylene, disponível em: <<https://jp.mitsuichemicals.com/en/service/product/mipelon.htm>>. Acesso em 02 jul 2022.

## 3.2 EQUIPAMENTOS

Foram utilizados no desenvolvimento desta tese os seguintes equipamentos:

- Analisador termogravimétrico (TGA)<sup>3</sup>;
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC)<sup>2</sup>;
- Difratorômetro de raios X (WAXD)<sup>1</sup>;
- Espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)<sup>3</sup>;
- Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo FEI (MEV-FEG)<sup>1</sup>;
- Equipamento para pulverização de carbono e deposição por pulverização catódica de ouro, platina, cromo, platina e tungstênio<sup>1</sup>;
- Aparelho goniômetro<sup>1</sup>;
- Aparato de Solution Blow Spinning<sup>1</sup>.
- Alvo fixo com controle de temperatura<sup>1</sup>;
- Alvo disco com controle de temperatura e velocidade<sup>1</sup>;
- Alvo tambor rotativo com controle de temperatura e velocidade<sup>1</sup>;

1. IME - Instituto Militar de Engenharia;
2. UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro/Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA);
3. IPqM – Instituto de Pesquisas químicas da Marinha

### 3.2.1 Projeto e montagem do equipamento para fiação

A produção de nanofibras pela técnica de fiação por sopro tem como principais vantagens a alta taxa de produção, o baixo custo e a facilidade de implementação. Esses fatores estimularam e possibilitaram o desenvolvimento de sistemas de produção de *blow spun* adaptáveis, como por exemplo o do pioneiro MEDEIROS e colab., 2009 (12), o qual produziu micro e nanofibras poliméricas e o do LARIOS e colab., 2015 (93) o qual desenvolveu micro e nanofibras compósitas.

Neste trabalho, a etapa inicial consistiu na preparação e montagem do equipamento utilizado para obtenção das nanofibras. O projeto ilustrativo executado é apresentado na Figura 23 e os materiais utilizados na construção do sistema são especificados na Tabela 3 juntamente com a respectiva descrição de uso. Os itens básicos que compõem o escopo do projeto são: (1) compressor de ar; (2) reguladores de pressão, (3) reator com controle de temperatura/agitação e (4) bico de injeção, dispostos em um (5) ambiente sob exaustão constante.

O funcionamento do dispositivo proposto ocorre da seguinte maneira:

- O ar comprimido gerado por um compressor de ar, é guiado até um controlador de pressão, permitindo regular a pressão do ar e, conseqüentemente, sua velocidade de fluxo, que é enviada para o reator e para o bico de injeção.
- No reator, a solução polimérica é aquecida, agitada e direcionada para o bico de injeção.
- O bico consiste de duas agulhas concêntricas pelas quais a solução polimérica (canal interno) e o fluxo de ar (canal externo) são injetados.
- Uma gota de solução é formada na ponta da agulha e as forças de arraste, oriundas da diferença de pressão do fluxo, originam um jato.
- Este jato é acelerado até o coletor através do fluxo de ar.
- Neste percurso de estiramento do jato o solvente evapora totalmente e então são formadas as nanofibras poliméricas.

Tabela 3 – Detalhamento dos materiais empregados na montagem do dispositivo e descrição de uso.

<b>Materiais utilizados</b>	<b>Aplicação</b>
Reator Parr Modelo 4560	Reservatório de gel polimérico com controle de temperatura ( $\sim 25\text{-}350^\circ\text{C}$ ), pressão (0-120Psi) e agitação mecânica (RPM). Acoplado a válvula de agulha.
Controlador Parr Modelo 4848	Controlador do reator Parr 4560.
Agulha Hamilton com terminação Luer-Lock (TLL) e Luer Tip (LT)	Empregadas na confecção do bico de injeção, para passagem do gel polimérico e do fluxo de ar, com gauge 18, 19, 20 e 22.
Bico de injeção metálico intercambiável	Dispositivo de agulhas concêntricas, intercambiáveis, para injeção.
Compressor de Ar Schulz 6/50	Fonte de alimentação do fluxo de ar (0-250 Psi)
Mangueira de Poliuretano 6 mm	Conecta o compressor de ar até a central reguladora de pressão e desta até ao reator e ao bico de injeção.
Filtro regulador de ar comprimido com manômetro 1/4" com dreno	Tem como função acabar com a umidade da linha, filtrar o óleo e as impurezas do ar comprimido, mantendo sua pressão constante.
Regulador de pressão de ar Mini 1/4" RP-1000	Tem como função regular o fluxo de ar que passa pelo conector T. Este fluxo é responsável: (1) controle de pressão no reservatório do reator e, (2) pelo estiramento da solução polimérica, formando as fibras.
Conector união em "T" de 6 mm	Utilizados para acoplamento de todas as peças e para a passagem de ar.
Conector niples de 6 mm	Utilizados para acoplamento de peças e para a passagem de ar.
Válvula esfera	Empregada na central reguladora de pressão para controle do fluxo de ar, como ponto de ancoragem inicial e válvula de emergência.
Válvula agulha	Localizada na saída do reator, foi empregada como conexão com o bico de injeção, regulando a passagem do gel polimérico.
Abraçadeiras metálicas	Utilizados para acoplamento das peças da linha de distribuição de ar.
Conector de união em "espigão"	Utilizados para acoplamento das peças da linha de distribuição de ar.
Fita de aquecimento FISATOM	Confecionadas em tecido de " <i>fiberglass</i> " anti-inflamável, foi utilizada para aquecer o bico de injeção (30-300°C).
Regulador de temperatura para fita de aquecimento FISATOM - Mod. 407	Regulador de potência empregado no controle de temperatura da fita de aquecimento utilizada no bico de injeção.
Fita Teflon	Empregada na vedação de rosca dos conectores da linha de distribuição de ar comprimido e entre o bico de injeção / válvula agulha/ reator.

Fonte: Autor.

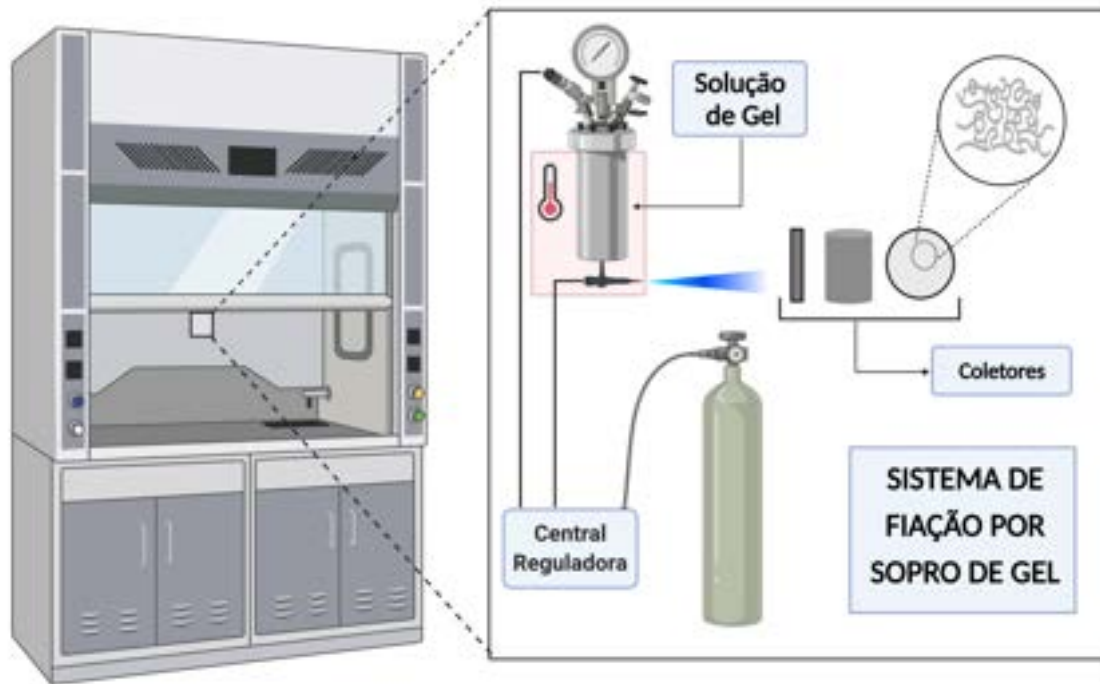


Figura 23 – Esquema ilustrativo do aparato desenvolvido. Fonte: Autor.

### 3.2.2 Projeto e montagem dos alvos de deposição para fiação

Adicional a montagem do sistema de fiação também foram projetados três coletores de fibras com os itens descritos na Tabela 4. Sendo eles, um coletor fixo com dispositivo de controle de temperatura, um coletor de disco rotativo com dispositivo de controle de temperatura e velocidade, e um coletor de tambor rotativo com dispositivo de controle de temperatura e velocidade. As Figuras 24, 25 e 26 apresentam o projeto inicial dos coletores desenvolvidos. O detalhamento da modelagem 3D para cada coletor desenvolvido é apresentado, respectivamente, nos apêndices B: Projeto alvo fixo, C: Projeto alvo disco rotativo e D: Projeto alvo tambor rotativo.



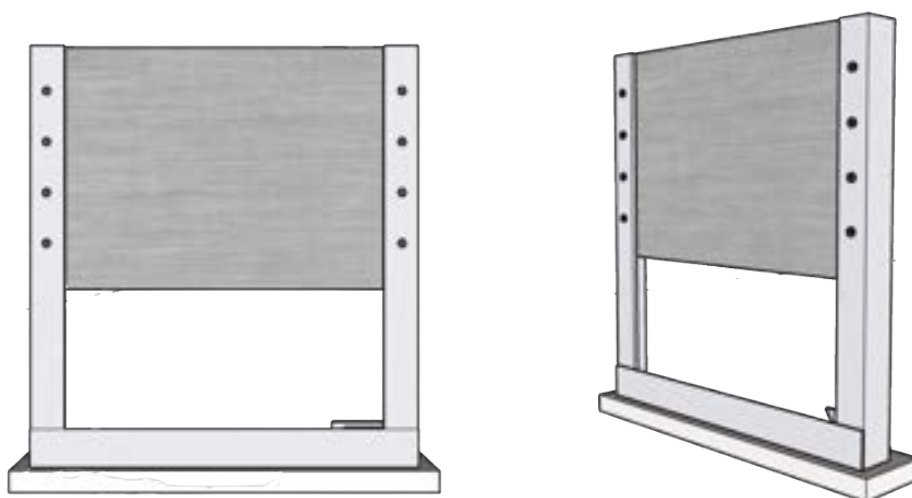


Figura 24 – Projeto 3D do alvo fixo desenvolvido. Fonte: Autor.

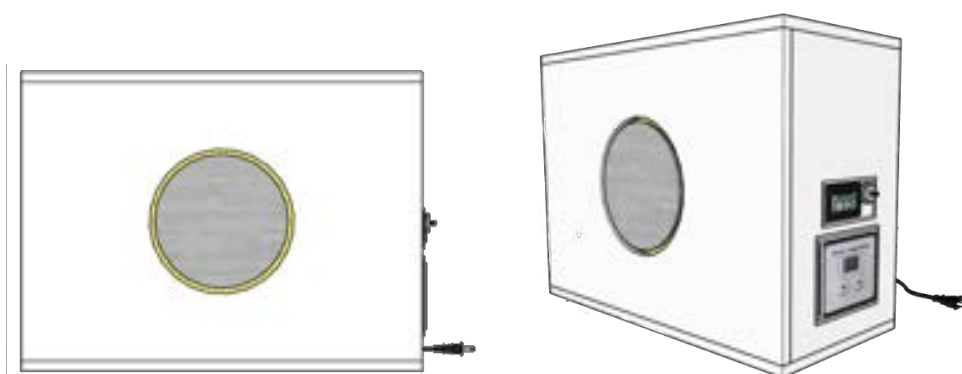


Figura 25 – Projeto 3D do alvo disco rotativo desenvolvido. Fonte: Autor.

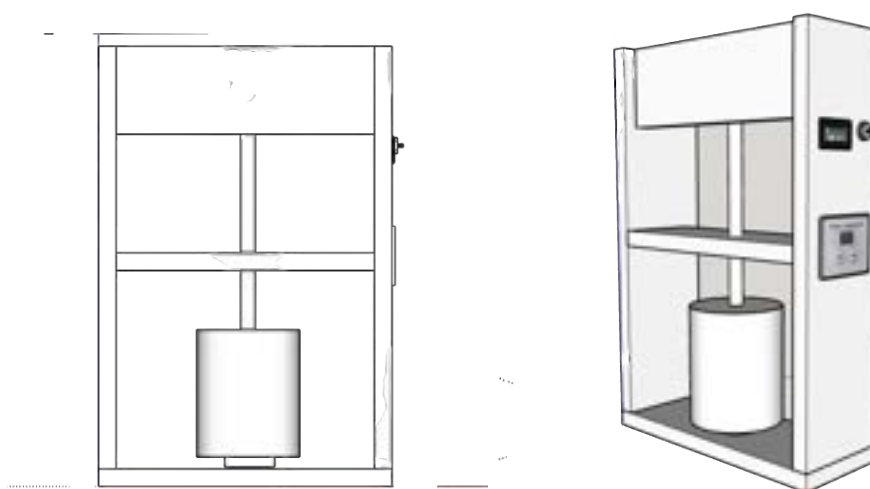


Figura 26 – Projeto 3D do alvo tambor rotativo desenvolvido. Fonte: Autor.

Tabela 4 – Detalhamento dos materiais empregados na construção dos coletores e descrição de uso.

<b>Materiais</b>	<b>Aplicação</b>
Chapa de MDF 9 e 18 mm	Estrutura do corpo e da base dos coletores
Chapa metálica – Alumínio 3 e 5 mm	Estrutura do disco giratório e do coletor fixo para deposição das fibras.
Cantoneira metálica em “L”	Estrutura lateral do coletor fixo para fixação da chapa metálica do alvo e da base de MDF.
Tecido de aramida - TWARON	Revestimento da fita de aquecimento e da região a ser aquecida no coletor de disco giratório, protegendo o motor e o MDF.
Fita de aquecimento	Fonte de aquecimento dos coletores. Aquecimento por condução no coletor fixo e por convecção nos coletores rotativos. ( $\sim 30-600^{\circ}\text{C}$ , 100W, 220V).
Regulador de temperatura com termpoar acoplado	Regulador de potência empregado no controle de temperatura da fita de aquecimento utilizada nos alvos.
Fixador mecânico metálico – Rebite / Parafuso	Elementos de fixação empregados na união de peças metálicas e de MDF.
Potenciômetro Digital - Regulador velocidade de motor	Regulador de potência empregado no controle de temperatura da fita de aquecimento utilizada nos alvos.
Motor DC 12 V	Motor responsável por proporcionar o torque na haste metálica a fim de mover o disco e o tambor rotativo.
Sistema de engrenagens	Engrenagens responsáveis por proporcionar a transferência do torque do motor para a haste metálica a fim de mover o tambor rotativo.
Haste metálica 10 mm	Barra responsável pela sustentação e movimento do tambor rotativo.
Cilindro metálico – Alumínio 13 cm	Estrutura de deposição do tambor rotativo.
Cilindro metálico – Alumínio 7 cm	Estrutura fixa onde a fonte de aquecimento foi posicionada para transferir calor ao tambor rotativo.
Placa cerâmica - Alumina 10 mm	Isolante térmico entre o cilindro metálico (7 cm) aquecido e a base de MDF.

Fonte: Autor.

### 3.2.3 Projeto e montagem do bico de injeção para fiação

O projeto do bico de injeção desenvolvido é exibido na Figura 27, este foi pensado para receber um fluxo de solução aquecida e um fluxo de ar desumidificado em temperatura ambiente. Confeccionado em material metálico usinado, este foi dividido em duas partes de modo que as agulhas de aço do canal interno, por onde a solução polimérica escoava, pudessem ser intercambiáveis para diâmetros diferentes, enquanto o canal externo, por onde o fluxo de ar envolve e estira a solução polimérica, permanece fixo. A Figura 28 apresenta uma fotografia das agulhas Hamilton utilizadas.



Figura 27 – Modelagem 3D do bico de injeção intercambiável desenvolvido. Fonte: Autor.



Figura 28 – Fotografia das agulhas Hamilton utilizadas: 18, 19, 20 e 22 gauges. Fonte: Autor.

## 3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 3.3.1 Processamento das nanofibras de PEUAPM

O processamento das nanofibras de PEUAPM foi realizado no equipamento desenvolvido. A literatura não indica uma condição ideal de trabalho em virtude das diferenças encontradas entre *grades* de polímeros e equipamentos de processamento. A Tabela 5 apresenta alguns valores de variáveis de solução e processamento do PEUAPM, disponíveis na literatura para métodos similares de fiação. Diante disso, a otimização desses parâmetros a fim de se obter um ponto de trabalho adequado e que atenda os objetivos propostos inicialmente foram investigados.

Tabela 5 – Variáveis de processamento da literatura.

Variáveis de controle	Rein, 2007 (15)	Rein,2010 (94)
Método	Electrospinning do PEUAPM	Electrospinning Compósito
Pesos molecular	$6 \times 10^{-6}$ kg/k.mol	$6 \times 10^{-6}$ kg/k.mol
Solventes	p-Xileno / ciclohexanona (1:1) 130°C	o-Diclorobenzeno 140°C
Condições	0,01-0,2% m/v	0,5% m/v PEUAPM
Temperatura de processamento	Banho de silicone 125°C	Sonicação em etanol 140°C
Distância do coletor	7cm	Não informado
Condições ambientais	25,8°C 55% umidade	Não informado
Resultado	Fibras de 250nm para 0,025% m/v	Fibras de 37-40 $\mu$ m

Uma série de experimentos foi realizada variando parâmetros de solução e parâmetros de processamento. Essas diversas variáveis foram testadas para determinar seu efeito no diâmetro e morfologia da fibra.

Condições de processo padrão incluíram uma pressão de ar comprimido na faixa de 40-60Psi, distância de trabalho entre 5-50cm, com agulha interna do bico de injeção 18 gauge, uma distância (d) de 3 mm que o bocal interno (agulha interna) se projetou além do bocal externo (agulha externa), aquecimento do bico de injeção à 125°C, concentrações poliméricas na faixa de 0,01-1% m/v de PEUAPM em xileno e alvos de deposição fixo, rotativos (120 RPM) e aquecido (60°C).

O efeito dessas variáveis foram estudadas individualizadamente usando condições padrão e alterando apenas uma única variável de cada vez. Alguns aspectos micro e macroscópicos, observados durante o ajuste dos parâmetros, são exibidos nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Na Figura 31 é apresentado o aspecto macroscópico após finalização do ajuste dos parâmetros.

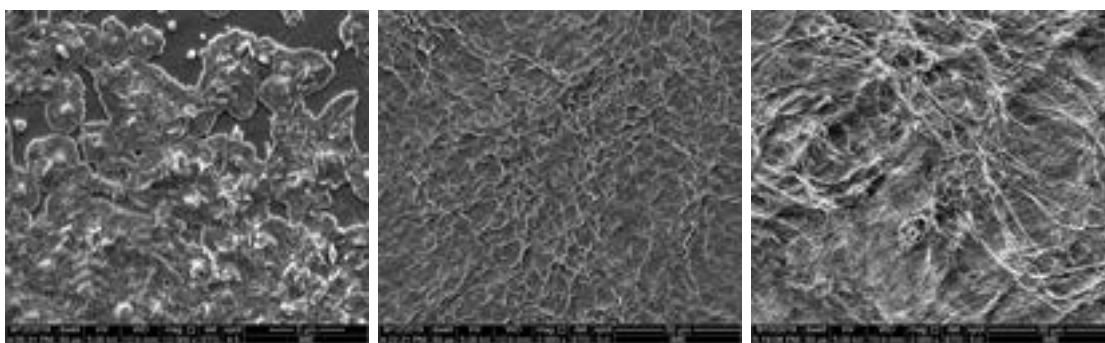


Figura 29 – Aspecto microscópico da fiação do PEUAPM durante a fase de testes de parâmetros realizados. Fonte: Autor.



Figura 30 – Aspecto macroscópico da fiação do PEUAPM durante a fase de testes de parâmetros realizados. Fonte: Autor.



Figura 31 – Aspecto macroscópico da fiação do PEUAPM durante a fase de ajuste final dos parâmetros de processamento. Fonte: Autor.

### 3.3.2 Caracterização das nanofibras de PEUAPM

A avaliação morfológica e de desempenho das nanofibras produzidas foi realizada por meio de uma série de ensaios e caracterizações, avaliando as interações físico-químicas e morfológicas, além das condições de processamento das nanofibras.

#### 3.3.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das fibras obtidas, assim como sua superfície e diâmetro foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura empregando um canhão de emissão de campo (FEG-SEM – “Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy”) utilizando o microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG-250 (IME), FEI. Objetivou-se por essa técnica a averiguação da qualidade da fibra gerada, assim como, presença ou ausência de defeitos. As amostras analisadas, na forma de membranas, foram depositadas diretamente no porta amostra e recobertas com ouro, adotou-se a tensão de aceleração de 10kv. As medidas dos diâmetros das fibras de pelo menos 100 fibras, para cada condição estudada, foram realizadas utilizando-se o software livre analisador de imagens Image J<sup>2</sup> da National Institutes of Health, EUA.

#### 3.3.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X A ALTOS ÂNGULOS (WAXD)

A análise por difração de raios teve por objetivo avaliar, qualitativamente e quantitativamente, as mudanças produzidas na estrutura cristalina das nanofibras de PEUAPM com diferentes diâmetros médios. Sendo aplicada no material antes e após o processamento, na forma de pó e a partir de amostras na forma de membrana das fibras obtidas. As análises foram conduzidas em um difratômetro marca Philips, modelo X’Pert MPD, empregando-se a técnica de difração de raio-X de altos ângulos (WAXD), utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), tensão de 30kV, corrente de 10mA, em uma varredura contínua  $2\theta$ , no intervalo angular de  $2^\circ$  a  $50^\circ$ , com incrementos (tamanho de passo) de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 0,2 segundos por passo, à temperatura ambiente.

Os resultados foram refinados empregando o software livre *CelRef*<sup>3</sup> utilizando as fichas cristalográficas disponíveis no sítio da crystallography open database<sup>4</sup>

O cálculo para determinação do tamanho do cristalito foi realizado a partir da equação de Scherrer, EQ.3.1.

<sup>2</sup> O download do software pode ser realizado por meio do sítio eletrônico <<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>>. Acesso em 02 jul 2022.

<sup>3</sup> O download do software pode ser realizado por meio do sítio eletrônico <<http://mill2.chem.ucl.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm>>. Acesso em 02 jul 2022.

<sup>4</sup> A consulta a database pode ser realizada por meio do sítio eletrônico <<http://www.crystallography.net>>. Acesso em 02 jul 2022.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\Theta)} \quad (3.1)$$

Onde  $K$  é uma constante,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\beta$  é a largura do pico a meia altura e  $\Theta$  é a metade do ângulo de difração observado.

A cristalinidade do PEUAPM, antes e após o processamento das nanofibras, foi determinada através da análise espectral, utilizando-se a EQ.3.2, onde a área das reflexões cristalinas foram divididas pelas áreas correspondentes ao espalhamento amorfo e cristalino (integração dos picos de difração do espectro).

$$X_c(\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} * 100 \quad (3.2)$$

Onde  $X_c(\%)$  corresponde a fração cristalina da amostra,  $I_c$  corresponde ao somatório das áreas sob as reflexões cristalinas e  $I_a$  é referente a integração do halo amorfo.

### 3.3.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador termogravimétrico marca TA Instrument, modelo TGA-Q500, que forneceu informações sobre a estabilidade térmica por ocasião da decomposição do material polimérico, antes e após o processamento. As amostras foram caracterizadas na forma de membranas fibrosas depositadas em substrato de alumínio, sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de 30 ml/min, variando da temperatura ambiente até 700 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3.3.2.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC – “*differential scanning calorimetry*”) foi conduzida em um equipamento Hitachi, modelo DSC 7020 com um sistema computadorizado de análise. Foram analisados os fluxos de calor (entalpia) associados as reações químicas e/ou alterações estruturais ocorridas no material em função de um ciclo térmico pré-estabelecido, antes e após o processamento. As amostras foram caracterizadas na forma de pó de PEUAPM e como membranas fibrosas depositadas em substrato de alumínio, de acordo com a norma ASTM D 3418. Foram realizados três ciclos de aquecimento e dois de resfriamento com taxa de 10 °C/min sob uma faixa de temperatura de -80 °C a 300 °C em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min.

### 3.3.2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho determinou características estruturais, no que se refere a grupos funcionais e interações de ligações presentes. Esta análise foi realizada a fim de avaliar a composição da superfície das nanofibras, investigando a presença de resíduos do processamento e monitoramento de uma possível degradação oxidativa. As amostras

foram analisadas antes do processamento, através da prensagem do pó de PEUAPM, e após o processamento, por meio das membranas fibrosas formadas. A investigação foi conduzida em um espectrômetro Nicolet, modelo iS50, marca Thermo Scientific™, na região de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ , empregando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos com 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução e número de aquisições igual a 40, em temperatura ambiente.

O índice de oxidação (IO) foi determinado usando a equação 3.3 seguindo a norma ASTM F2102, no qual relaciona o IO como a relação entre as absorções nas faixas de 1650 a 1850  $\text{cm}^{-1}$  (vibração de estiramento da carbonila) e 1330 a 1396  $\text{cm}^{-1}$  (deformação simétrica do metileno). As faixas aplicadas no cálculo são indicadas na figura 32.

$$IO = \frac{I_{1650-1850}}{I_{1330-1396}} \quad (3.3)$$

Onde,  $I_{1650-1850}$  corresponde a intensidade sob o pico referente à absorbância em 1720  $\text{cm}^{-1}$  (entre 1650 - 1850  $\text{cm}^{-1}$ ); e  $I_{1330-1396}$  = a intensidade sob o pico referente à absorbância em 1340  $\text{cm}^{-1}$  (entre 1330 - 1396  $\text{cm}^{-1}$ ).

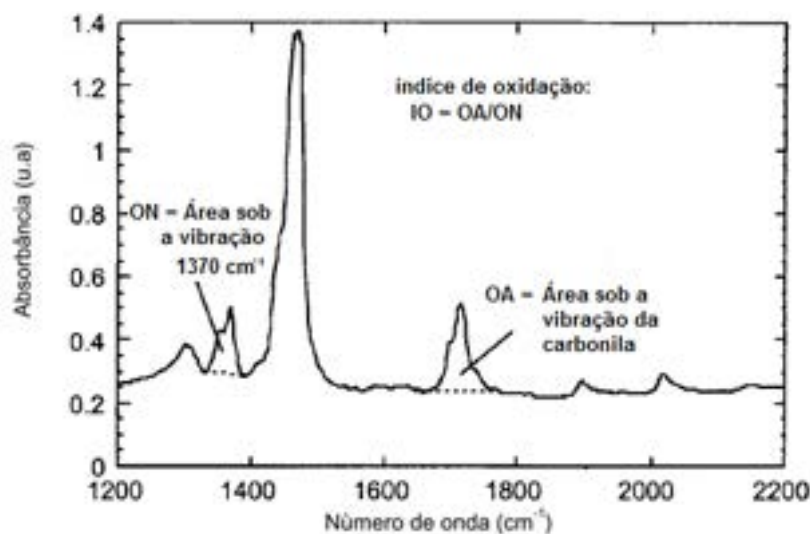


Figura 32 – Espectro de FTIR do PEUPM destacando as faixas de interesse. Adaptado de ASTM F 2102.

### 3.3.2.6 ÂNGULO DE CONTATO

Por meio da medida de ângulo de contato ( $\theta$ ) entre amostra e água pode-se avaliar a hidrofobicidade da superfície da membrana de PEUAPM a partir dos diferentes parâmetros estudados. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, as membranas foram cortadas em dimensão de 1x1 cm e fixadas em uma superfície metálica depositada na base do aparelho goniômetro. Uma gota de água foi depositada sobre a superfície da amostra



e a imagem da gota foi então captada por uma câmera digital. Os valores do ângulo de contato representam a média dos ângulos de 5 (cinco) repetições.

### 3.3.2.7 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Análises estatísticas foram conduzidas a partir dos resultados obtidos nos ensaios de ângulo de contato e diâmetro médio das nanofibras, sendo o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, teste de Dunn de comparações de médias na avaliação do diâmetro médio das nanofibras e a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey de comparação de médias na avaliação do ângulo de contato. Assim, foi possível identificar a significância estatística destas para um dado nível de confiança, pois valores-p iguais ou superiores a  $\alpha$  (nível de significância do teste 0,05%) indicam que as variáveis de estudo não são estatisticamente significativas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Desenvolvimento do equipamento para fiação

O primeiro objetivo deste estudo foi a construção de um sistema de fiação por sopro para a produção de fibras poliméricas de PEUAPM, com diâmetros na escala nanométrica. De acordo com os itens listados no capítulo anterior e as especificações do projeto, construiu-se o sistema proposto. Uma sequência de figuras (Figuras 33 a 38) ilustrando cada etapa do processo foi elaborada a fim de ser obter um maior entendimento da montagem em cada passo.

**1 - Montagem e instalação elétrica do ambiente sob exaustão (Figura 33).**



Figura 33 – Ilustração das etapas de montagem do ambiente de exaustão exclusivo.

## 2 - Ambiente de exaustão finalizado (Figura 34).



Figura 34 – Ambiente de exaustão exclusivo montado.

## 3 - Montagem e instalação da central reguladora de pressão, temperatura e agitação (Figura 35).



Figura 35 – Central reguladora de pressão desenvolvida e regulador de temperatura e agitação do reservatório.

4 - Implantação do sistema de ar comprimido (figura 36).



Figura 36 – Linhas de ar comprimido e fonte de ar utilizada.

5 - Conexão das linhas de ar comprimido ao reservatório da solução e ao bico de injeção (Figura 37).

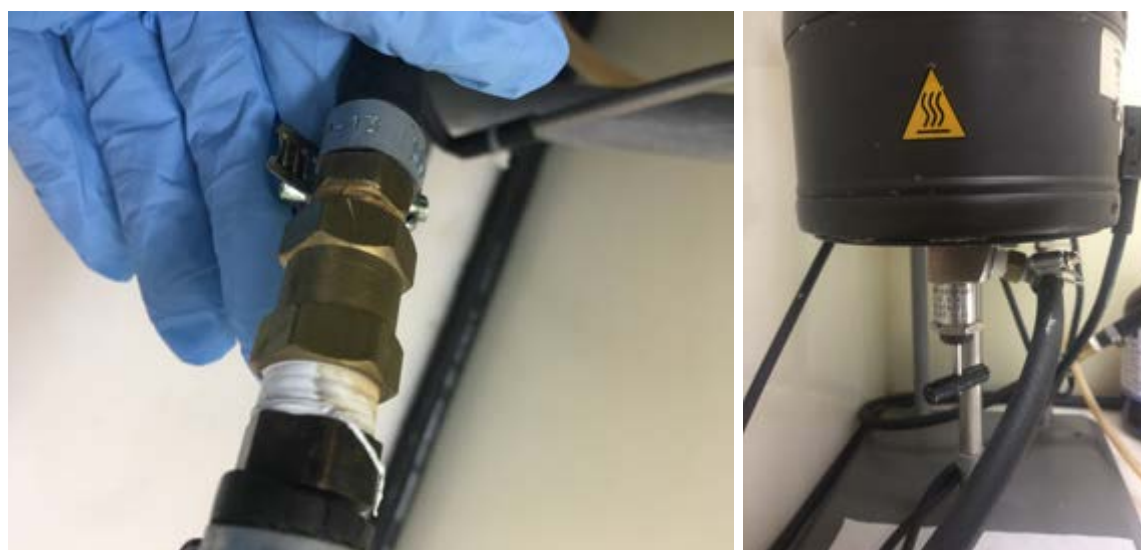


Figura 37 – Fotografia de conexão das linhas de ar comprimido ao reservatório da solução e ao bico de injeção

**6 - Equipamento de fiação finalizado e alocado em um novo ambiente de exaustão, em consequência de uma logística otimizada na implantação das linhas de ar comprimido (Figura 38).**



Figura 38 – Fotografia do equipamento de solution blow spinning montando e com alvo de deposição posicionado.

## 4.2 Desenvolvimento dos alvos de deposição para fiação

A proposta desta tese também contemplou o desenvolvimento de três alvos de deposição de nanofibras. Os apêndices C, D e E apresentam a modelagem 3D para cada alvo de deposição desenvolvido com o detalhamento dos respectivos materiais e medidas utilizadas. Uma sequência de fotografias dos dispositivos prontos é exibida a seguir. A Figura 39 apresenta o alvo fixo com controle de temperatura, a Figura 40 mostra o alvo disco rotativo desenvolvido com controle de temperatura e velocidade, e por fim, a Figura 41 que demonstra o alvo tambor rotativo com controle de temperatura e velocidade.

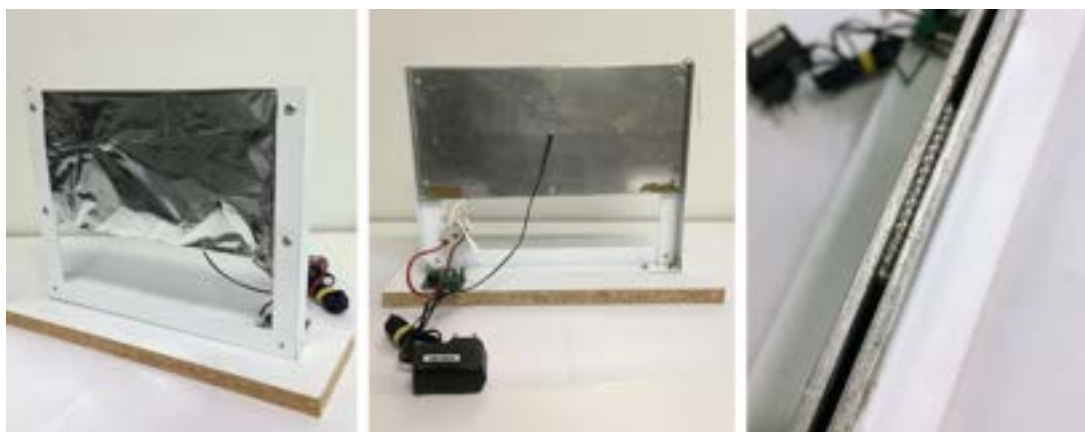


Figura 39 – Fotografias do alvo de deposição fixo com controle de temperatura desenvolvido.



Figura 40 – Fotografia do alvo de deposição de disco com controle de temperatura e velocidade desenvolvido.

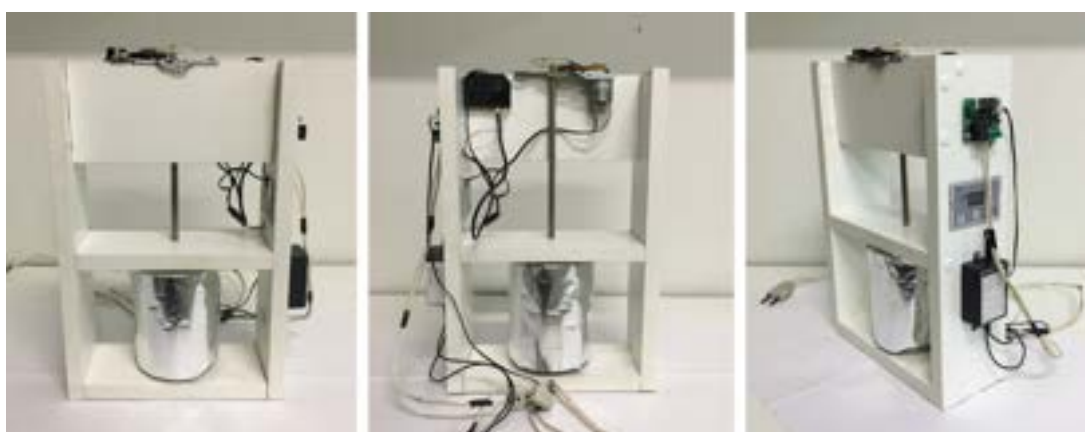


Figura 41 – Fotografia do alvo de deposição de tambor com controle de temperatura e velocidade desenvolvido.

### 4.3 Desenvolvimento do bico de injeção para fiação

O projeto de modelagem 3D do bico de injeção intercambiável proposto nesta tese e apresentado no Apêndice D. A Figura 42 exibe fotografias do bico desenvolvido, na sequência: bocal fixo, bico de injeção aberto e bico de injeção posicionado na base de saída do reservatório. Foram produzidos de acordo com o projeto 3 (três) canais internos intercambiáveis distintos, sendo eles com 19, 20 e 22 gauges, mantendo-se fixo o canal externo com 18 gauge.

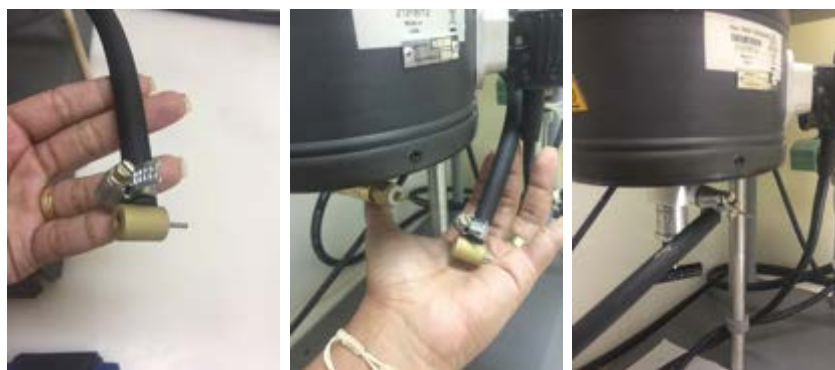


Figura 42 – Fotografias do bico de injeção desenvolvido.

### 4.4 Obtenção das nanofibras de PEUAPM

Os processos de eletrofiação e fiação por sopro de solução são técnicas utilizadas como base nessa nova rota de processamento. Ambas descrevem que a morfologia das fibras fiadas é altamente influenciada e limitada a variáveis relacionadas à solução utilizada e às condições de processamento. Fatores como concentração da solução, viscosidade, pressão de ar no bico, tipo de coletor, distância do coletor entre outros, influenciam diretamente na produção de nanofibras com diâmetros uniformes. Desta forma, este trabalho de tese se limitou a investigar a influência da concentração de PEUAPM, a influência da pressão de injeção de ar, a influência do tipo de coletor e a influência da distância do coletor, todos sob o processo de fiação por sopro do PEUAPM.

Foram preparadas soluções de gel com concentrações variando entre 0,01 e 0,04% m/v de PEUAPM com o solvente xileno. Todas as soluções foram preparadas sob agitação magnética constante a temperatura de 125 °C até completa homogeneização, como ilustrado na Figura 43.

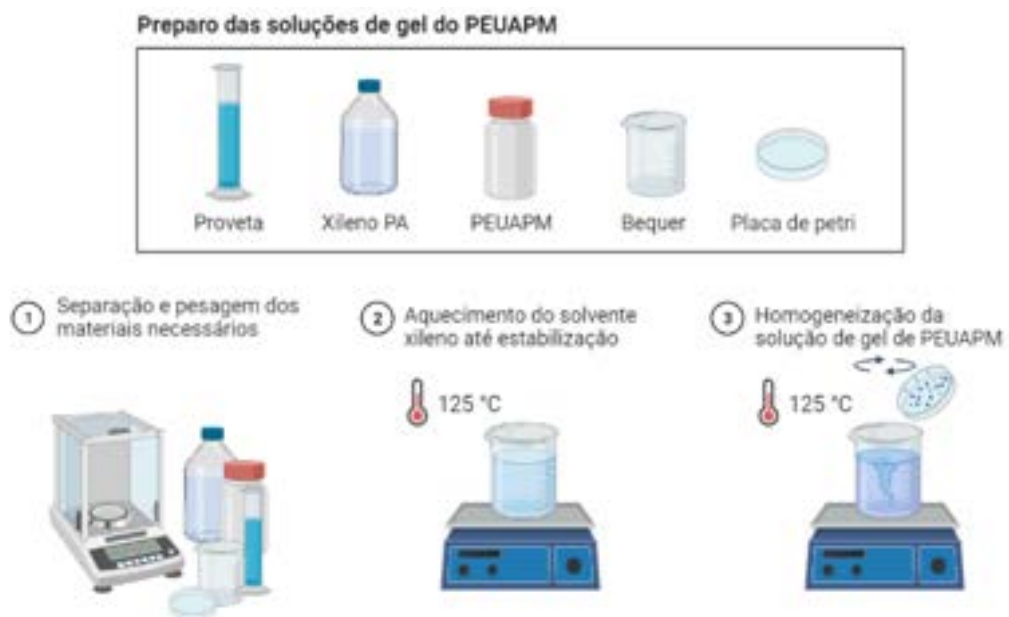


Figura 43 – Esquema ilustrativo do preparo das soluções de gel do PEUAPM. Fonte: Autor.

Na Tabela 6 são apresentados detalhadamente os 22 grupos de avaliação e suas respectivas condições variáveis de processamento estudadas. Isto pois, como já explicitado no capítulo anterior, foram mantidas fixas:

- Bocal interno com 18 gauge.
- Projeção do bocal interno em relação ao bocal externo de 3 cm.
- Aquecimento do bico e injeção à 125 °C.
- Rotação do alvo, quando necessário, à 80 rpm.
- Aquecimento do alvo, quando necessário, à 60 °C.



Tabela 6 – Parâmetros de processamento utilizados para a fiação do PEUAPM.

Concentração de PEUAPM (%)	Pressão de injeção (Psi)	Distância do alvo (cm)	Tipo de alvo
0,01	40	30	Fixo
0,03	40	30	Fixo
0,04	40	30	Fixo
0,01	50	30	Fixo
0,01	40	15	Fixo
0,01	50	15	Fixo
0,01	40	15	Rotativo
0,02	40	15	Rotativo
0,04	40	15	Rotativo
0,01	60	15	Rotativo
0,02	60	15	Rotativo
0,04	60	15	Rotativo
0,01	40	30	Rotativo
0,02	40	30	Rotativo
0,04	40	30	Rotativo
0,01	60	30	Rotativo
0,02	60	30	Rotativo
0,04	60	30	Rotativo
0,01	40	15	Rotativo aquecido
0,01	40	30	Rotativo aquecido
0,01	60	30	Rotativo aquecido
0,02	40	15	Rotativo aquecido

## 4.5 Caracterização das nanofibras de PEUAPM

### 4.5.1 Morfologia e diâmetro médio

As nanofibras produzidas pelos principais métodos de fiação são classificadas em nanofibras tecidas (alinhadas) e nanofibras não tecidas (emaranhadas). O principal item que determina essa diferenciação, influenciando nas características morfológicas e físicas das fibras fiadas, é o tipo de coletor. Sendo os mais empregados: o coletor de placa fixa, o coletor de disco giratório e o coletor de tambor rotativo (12)(95)(96). Diante disso, os processamentos estudados nesta tese foram divididos em blocos, de acordo com o tipo de coletor empregado, na seguinte sequência de processamento: coletor fixo, coletor disco rotativo, coletor tambor rotativo e coletor tambor rotativo aquecido.

#### 4.5.1.1 Deposição em alvo fixo

Conforme já mencionado neste trabalho, o processo de fiação por sopro de solução é uma técnica empregada na produção de fibras poliméricas com diâmetro sub micrométrico.

Segundo a literatura, assim como ocorre para a eletrofiação, a produção de fibras contínuas por sopro de solução, com diâmetro e morfologia uniforme, é fortemente influenciada por fatores relacionados ao processamento e as variáveis da solução. Por esse motivo, foi estudada, a influência da concentração da solução no processo de fiação por sopro do PEUAPM.

Foram utilizadas 3 concentrações distintas nesta etapa do estudo, sendo elas 0,01%, 0,03% e 0,04% m/v de PEUAPM. Objetivando avaliar a morfologia e o diâmetro médio das fibras obtidas por fiação em função das concentrações utilizadas, fixou-se a distância do coletor fixo em 30 cm e pressão de injeção de ar em 40 Psi. As imagens de MEV que apresentam as morfologias obtidas são mostradas na Figura 44 juntamente com as curvas de distribuição.

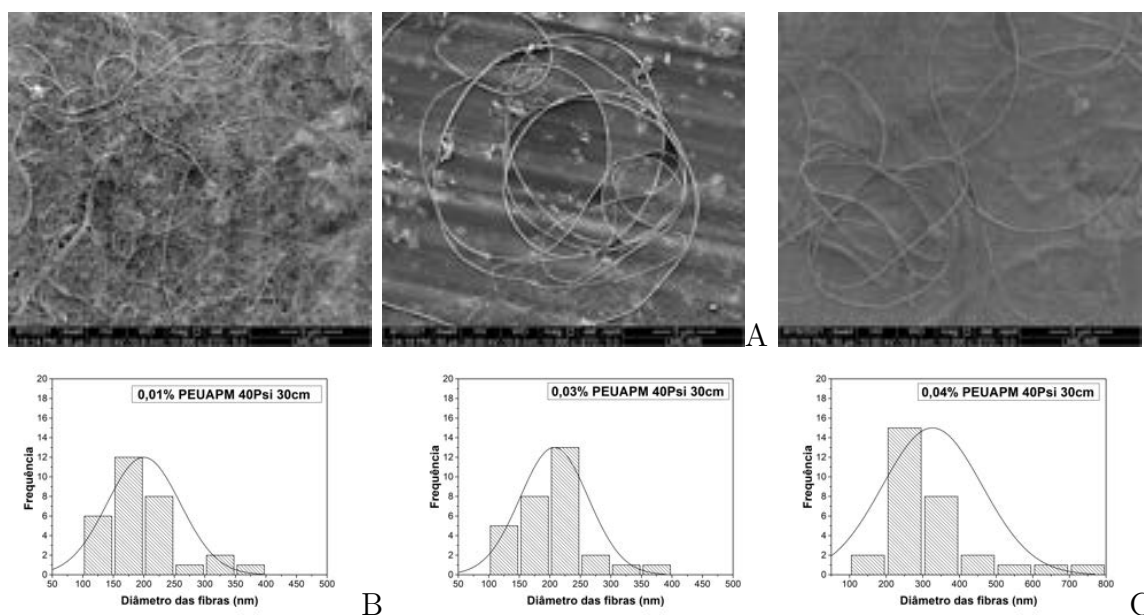


Figura 44 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de (A) 0,01%, (B) 0,03% e (C) 0,04%, pressão de injeção de ar em 40Psi e distância do coletor fixo à 30cm, respectivamente.

Observa-se que, para as três concentrações estudadas foram obtidas fibras sem a presença de poros ou grânulos (*beads*), apresentando diâmetro constante ao longo do comprimento da fibra. Entretanto, é notável a presença de uma estrutura complexa formada por fibras com dois níveis dimensionais: micro e nano. Esse comportamento foi reportado na literatura por vários pesquisadores (12)(97)(87), onde foi observado que a distribuição das fibras para a técnica de fiação por sopro (SBS) é menos uniforme quando comparada a técnica de *electrospinning*. Isso indica que os feixes de fibras são mais suscetíveis de se formarem a partir do fornecimento de uma quantidade de solução mínima, como visto para a concentração de 0,01% m/v, onde a distribuição dos diâmetros é ligeiramente maior.

As morfologias obtidas são similares ao padrão visual de nanofibras de PEUAPM

produzidas via *electrospinning* (15)(94). O diâmetro médio encontrado para cada uma das condições é apresentado na tabela 7.

Tabela 7 – Diâmetros médios obtidos a partir das soluções 0,01%, 0,03% e 0,04% m/v de PEUAPM, com pressão de injeção de ar em 40 Psi e distância do coletor 30 cm.

Concentração da solução (m/v)	Pressão de ar no bico (Psi)	Distância do alvo (cm)	Diâmetro médio (nm)
0,01	40	30	199,6 ± 60,13
0,03	40	30	207,86 ± 55,82
0,04	40	30	325,90 ± 136,27

Percebe-se um aumento progressivo simultâneo com a concentração, sendo de 5% para a concentração de 0,03% m/v (valor-p 0,6936) e de 64% para a concentração de 0,04% m/v (valor-p  $2,3 \times 10^{-7}$ ) quando comparadas a concentração de 0,01%. Esse comportamento pode estar associado ao aumento da viscosidade das soluções empregadas, uma vez que o aumento da viscosidade das misturas polímero/solvente contribui para uniformidade e conseqüente aumento de diâmetro das fibras (98) (99). Contudo, é evidenciado que a partir da concentração de 0,03% m/v o aumento da concentração de polímero/solvente influencia consideravelmente o diâmetro das fibras fiadas de PEUAPM, quase dobrando o valor obtido na condição de 0,01% m/v.

Ainda assim, a influência dos fatores não se limita a concentração das soluções utilizadas, a literatura propõe que a pressão de injeção é uma das variáveis do processamento que monitora o diâmetro médio das fibras e sua distribuição, em razão da orientação imposta à trajetória do jato, a estabilidade do cone de Taylor formado, e principalmente, pela área de deposição das fibras (100)(101).

O efeito da pressão de injeção na morfologia e distribuição dos diâmetros médios foi investigado a partir da concentração anterior que reportou os menores valores de diâmetro, 0,01% m/v de PEUAPM. Para avaliar a influência deste parâmetro de processamento, fixou-se uma distância do coletor em 30 cm e variou-se a pressão em 40 Psi e 50 Psi. A Figura 45 apresenta as fotomicrografias e suas respectivas curvas de distribuição de diâmetro médio e na Tabela 8 são reportados os valores de diâmetro aferidos para cada uma das condições.

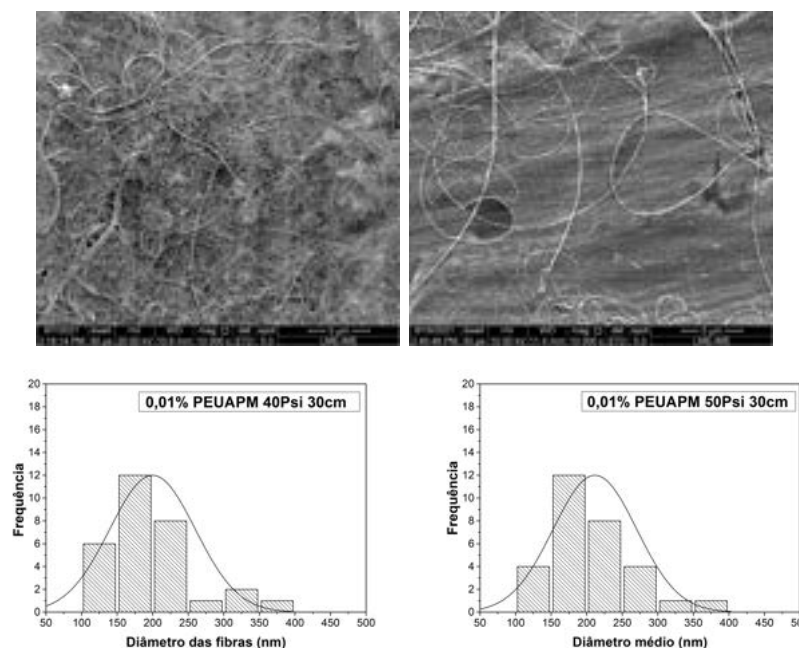


Figura 45 – Morfologia e curva de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, distância do coletor fixo à 30 cm, com pressão de injeção de ar variando em (coluna esquerda) 40 Psi e (coluna direita) 50 Psi, respectivamente.

Tabela 8 – Diâmetros médios obtidos a partir das pressões de injeção de ar de 40 Psi e 50 Psi, concentração 0,01% m/v e distância do coletor 30 cm.

Concentração da solução (m/v)	Pressão de ar no bico (Psi)	Distância do alvo (cm)	Diâmetro médio (nm)
0,01	40	30	199,66 ± 60,13
0,01	50	30	211,51 ± 58,77

Observa-se a manutenção da morfologia de estrutura complexa nas duas dimensões, porém mais suavizada na condição de 50Psi. Sugerindo que este comportamento pode estar associado a turbulência produzida pelo jato de ar que envolve a solução a ser fiada, o que resulta na formação de vários feixes de solução gel que se originam de um único bico e se transpassam no ar, produzindo fibras antes da completa volatilização do solvente (88).

A pressão de injeção do ar, na técnica de *SBS*, deve superar a tensão superficial do gel polimérico estirando-o em fibras extremamente finas (100)(102)(103). Dito isso, ao analisarmos os resultados obtidos vemos que a pressão de injeção de 50Psi produziu fibras com um diâmetro médio discretamente superior àquelas produzidas com 40Psi em 6% (valor-p 0,4051), sem indicação de diferença estatística.

Quanto ao efeito da distância do coletor na morfologia e distribuição dos diâmetros médios, a investigação se deu a partir da concentração de 0,01% m/v, com distância do coletor em 15 cm e confrontou-se os resultados obtidos com os apresentados anteriormente.

A Figura 46 apresenta as fotomicrografias e suas respectivas curvas de distribuição para as distâncias de injeção de 15cm e 30cm e na Tabela 9 são apresentados os valores de diâmetro aferidos para cada uma das condições.

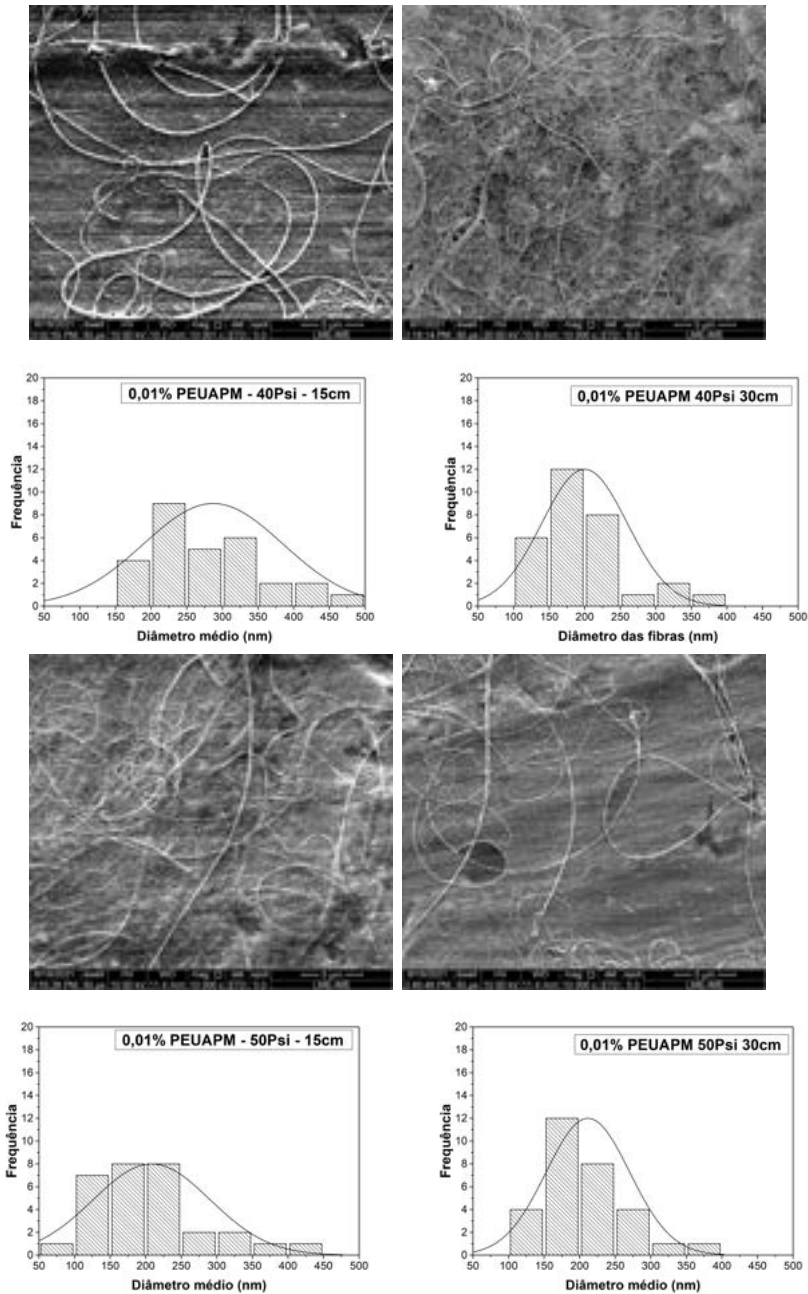


Figura 46 – Morfologias e curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, com pressão de injeção de ar 40 e 50 Psi variando em 15 cm (coluna esquerda) e 30 cm (coluna direita).

Tabela 9 – Diâmetros médios obtidos a partir das pressões de injeção de ar de 40 Psi e 50 Psi, concentração 0,01% m/v e distância do coletor 15 cm.

Concentração da solução (m/v)	Pressão de ar no bico (Psi)	Distância do alvo (cm)	Diâmetro médio (nm)
0,01	40	15	287,01 ± 97,74
0,01	50	15	208,24 ± 82,46
0,01	40	30	199,66 ± 60,13
0,01	50	30	211,51 ± 58,77

Percebe-se que a distância de trabalho evidenciou alterações significativas no diâmetro médio e na morfologia obtida para distância de trabalho de 15cm. Uma sutil homogeneidade na forma das fibras é observada, mas com uma larga distribuição de tamanho, tanto para a pressão de injeção de 40Psi quanto para 50Psi. A diferença de diâmetro médio para a pressão de 40 Psi, ao se comparar a distância de injeção de 15 cm com a de 30 cm, é de 30% para a pressão de 40 Psi (valor-p  $5,5 \times 10^{-5}$ ) e de 6% para a pressão de 50 Psi (valor-p  $1,4 \times 10^{-3}$ ). De modo complementar, quando comparada a influencia da pressão de injeção, 40 Psi e 50 Psi, no diâmetro médio das fibras para a distância de trabalho de 15 cm, não há indícios de diferença estatística (valor-p 1).

Sendo assim, a influencia da pressão de injeção nas condições estudadas não resultou em diferenças estatísticas significantes. Enquanto que para a variável distância de deposição, em todas as condições, foram confirmadas mudanças estatísticas. Isso se deve ao fato de que quando a distância de trabalho é muito curta, as fibras não têm a oportunidade adequada para serem alongadas suficientemente e para que ocorra a completa evaporação do solvente, produzindo assim maiores diâmetros e reduzindo a área de deposição e dispersão das fibras (12)(104). Podendo-se afirmar ainda que a distância ótima de trabalho fica compreendida no equilíbrio entre a mínima distância necessária para que as fibras sejam coletadas completamente secas, até uma distância máxima onde não haja uma perda excessiva das mesmas, aumentando assim, a produção e formação de fibras com diâmetros menores (105).

A Figura 47, apresenta um gráfico geral das condições de processamento para deposição em alvo fixo em função do diâmetro médio. Ficando assim evidente as influencias discutidas sob o efeito de cada variável no diâmetro médio.

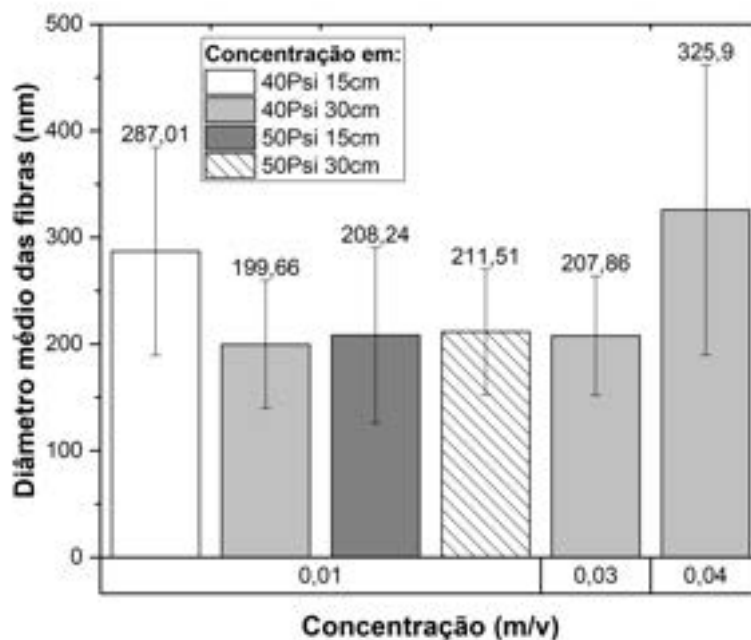


Figura 47 – Valores de diâmetro médio para deposição das nanofibras em alvo fixo de todas as condições estudadas.

#### 4.5.1.2 Deposição em alvo disco rotativo

Buscou-se investigar por meio da deposição das nanofibras em disco rotativo a influência da pressão de ar no bico de injeção, a distância do alvo e a concentração de PEUAPM em função da morfologia e do diâmetro médio das fibras produzidas usando concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,03% (m/v) de PEUAPM. As fotomicrografias que apresentam as morfologias obtidas para condição de processamento de 0,03% m/v, distância do coletor de 30cm e pressão de injeção em 40Psi são mostradas na Figura 48. Observa-se uma ligeira formação de fibras, no entanto há a ocorrência de coalescência destas em razão das forças centrífugas atuantes sob a superfície do disco, apresentando velocidade de rotação variável em diferentes pontos do alvo, sendo máximo no centro do disco e mínima na borda do disco. Desta forma, não foi possível determinar a maneira com que as variáveis citadas são influenciadas pelo alvo de disco rotativo.

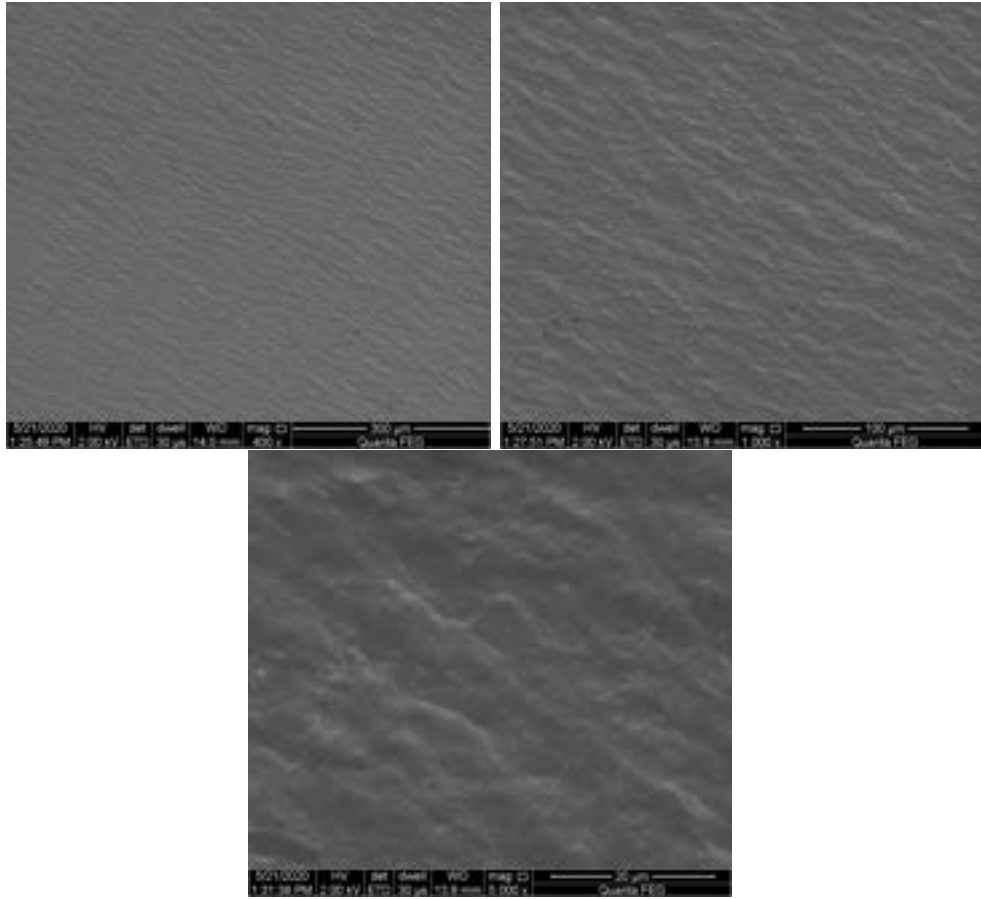


Figura 48 – Morfologia obtida por MEV com aumento de 400X, 1000X e 5000X a partir da concentração de PEUAPM de 0,03% m/v, distância do coletor disco à 30 cm, com pressão de injeção de ar em 40 Psi.

#### 4.5.1.3 Deposição em alvo tambor rotativo

Para a deposição em alvo tambor rotativo também foram avaliadas as concentrações das soluções, a influência da pressão de ar no bico de injeção e a distância do alvo em função da morfologia e do diâmetro médio das fibras produzidas. Considerando as concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04% m/v de PEUAPM, a fim de se avaliar a influência da pressão de ar, fixou-se uma distância do alvo de 15 cm, variando a pressão em 40 e 60 Psi. As fotomicrografias que apresentam as morfologias obtidas são mostradas na Figura 49, suas respectivas curvas de distribuição na Figura 50 e os valores dos diâmetros médios da Tabela 10.



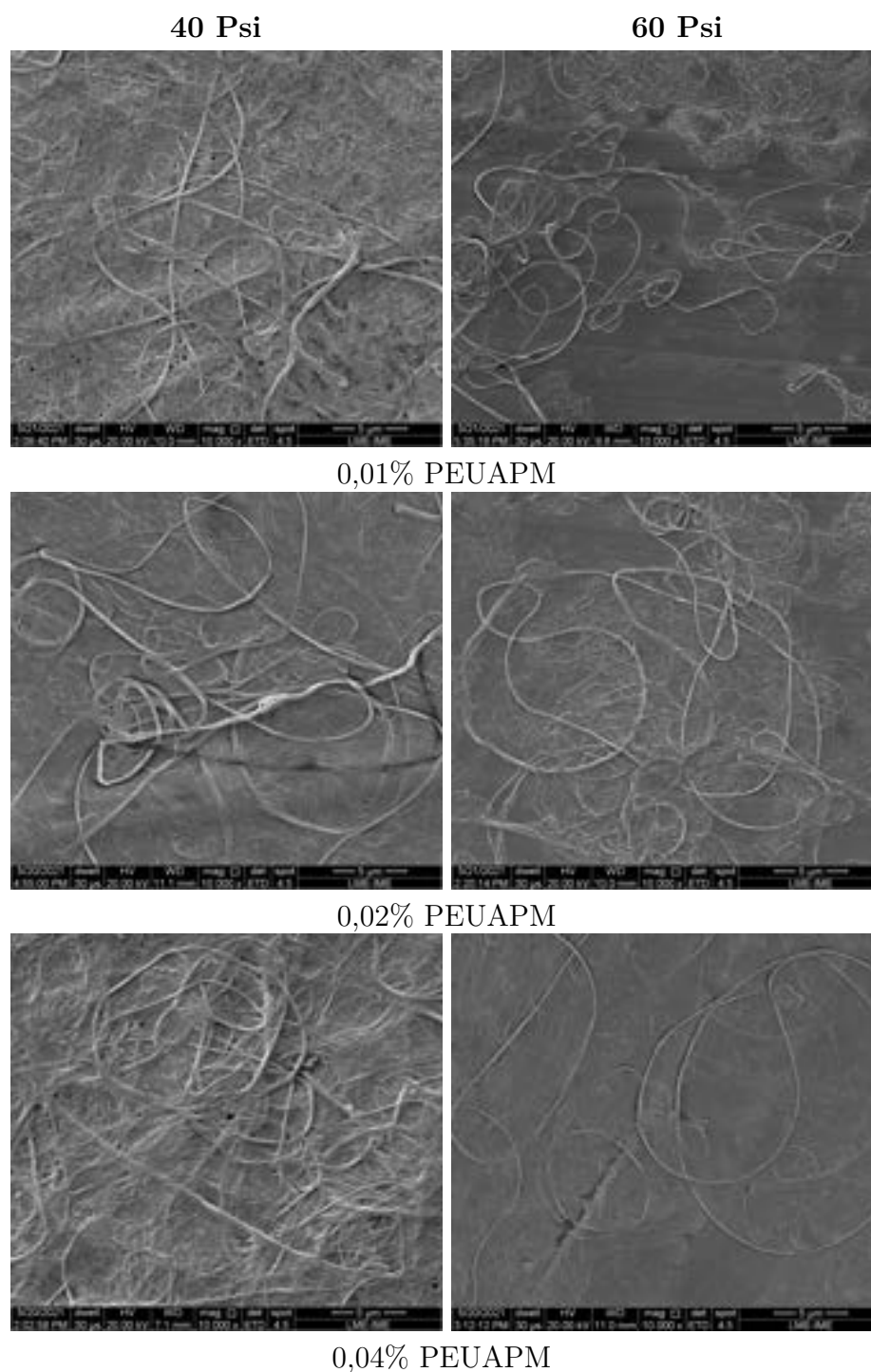


Figura 49 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, distância do coletor fixo à 15 cm, com pressão de injeção de ar variando em 40 Psi (coluna da esquerda) e 60 Psi (coluna da direita).

Verifica-se uma textura de superfície nas nanofibras produzidas livre de porosidade e grânulos, apresentando diâmetro consistente ao longo de seu comprimento para todas as condições processadas. Também é observado a formação de membrana bimodal, micro e nano, da mesma maneira que foi identificada na deposição de alvo fixo, atribuída a

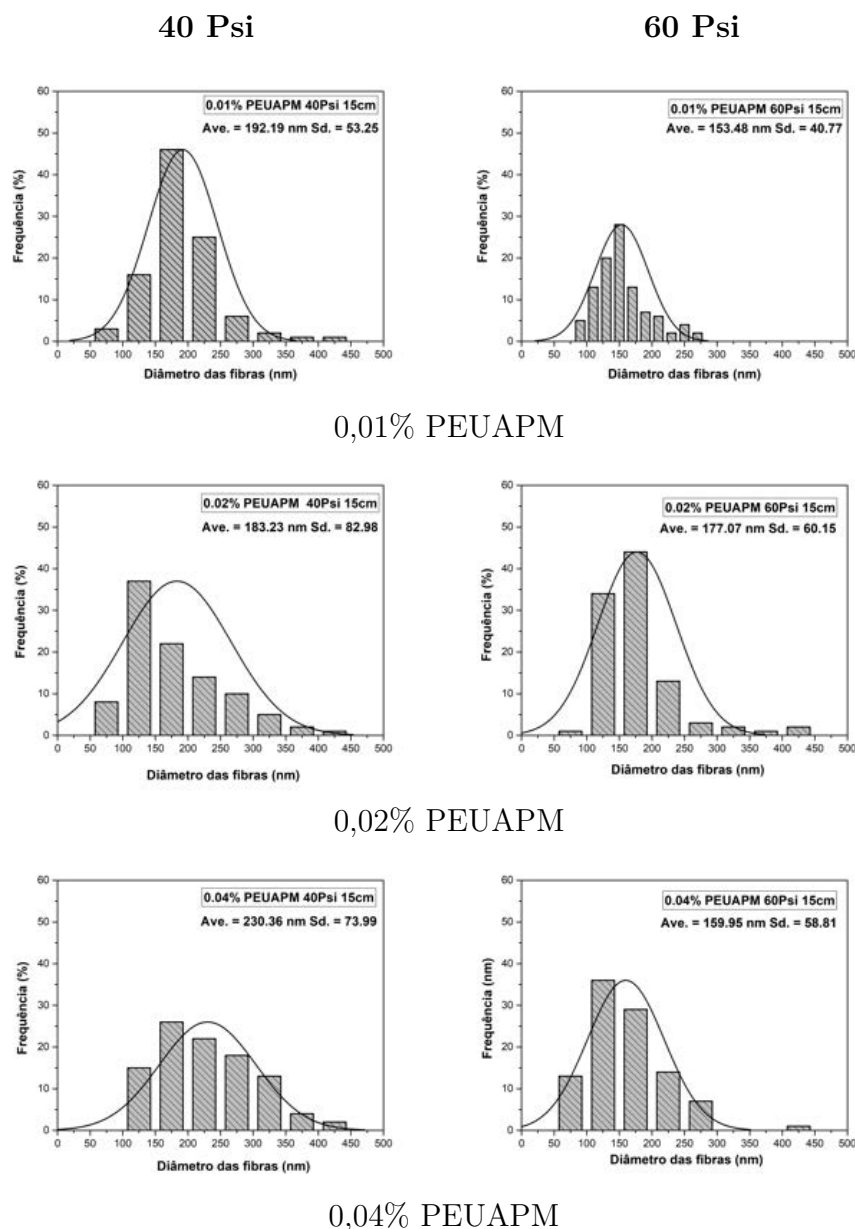


Figura 50 – Curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, distância do coletor fixo à 15 cm, com pressão de injeção de ar variando em 40 Psi (coluna da esquerda) e 60 Psi (coluna da direita).

concentrações mais baixas uma vez que variações mínimas causam alterações na viscosidade e tensão superficial das soluções de gel do PEUAPM, devido à transição entre estados moleculares semi-diluídos emaranhados e não emaranhados (75). Um mapeamento da faixa de concentração da ocorrência desse fenômeno foi realizado por Rein e coautores (15) para o *electrospinning* do PEUAPM, ocorrendo em concentrações inferiores a 0,05% m/v. Desta forma, a baixa viscosidade da solução pode promover a pulverização da solução de gel em vez de gira-lá e estira-lá.

Outra justificativa sugerida para este comportamento é de que a formação dessa

Tabela 10 – Diâmetros médios obtidos a partir géis de PEUAPM com concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04%. Pressão de fiação de 40 e 60 Psi, com distância do alvo rotativo à 15 cm.

Concentração (%m/v)	Pressão de injeção (Psi)	Distância do alvo (cm)	Diâmetro médio (nm)
0,01	40	15	192,19 ± 53,25
0,02	40	15	183,23 ± 82,98
0,04	40	15	230,36 ± 73,99
0,01	60	15	153,48 ± 40,77
0,02	60	15	177,07 ± 60,15
0,04	60	15	159,95 ± 58,81

membrana esteja associada à turbulência produzida pelo jato de ar ao redor da solução de gel girado, formando vários feixes que saem de um único bico e passam pelo ar, promovendo a coalescência das fibras antes da completa evaporação do solvente e deposição no coletor. Informações adicionais sobre a influência do fluxo de ar aplicado ainda não foram totalmente elucidadas na literatura devido a esse comportamento aerodinâmico turbulento (52)(14) (2).

As curvas de distribuição de fibras obtidas a partir da pressão de injeção de 40 Psi mostraram a formação de membrana fibrosa e uma tendência a aumentar a distribuição de diâmetros médios em função da concentração. As fibras obtidas a partir da pressão de 60 Psi apresentam um comportamento oposto, pois não há formação de membranas fibrosas e a distribuição dos diâmetros médios é estreitada e congruente com o aumento da concentração. A técnica de fiação por sopro de solução apresenta suscetibilidade à formação de fibras a partir de uma quantidade mínima de solução, e exibe uma distribuição média maior de diâmetro quando comparada com a técnica de *eletrospinning*. No entanto, como indicado na Figura 51, um ajuste na pressão de injeção pode tornar a curva de distribuição mais estreita. Indicando que a força de arrasto a que a fibra é submetida proporcionalmente aumenta a pressão de injeção, melhorando assim o cisalhamento na interface e tornando a velocidade relativa entre a solução de gel e o jato de ar mais alto em pressões mais altas (88) (89)(71) (84).

Por outro lado, à medida que essa velocidade relativa avança da ponta do bocal para o coletor, a pressão estática diminui ao longo desta linha de fiação central, mantendo um segmento reto com um comprimento útil proporcional à pressão aplicada (88). Por essa razão, também foi investigado o efeito da distância coletora na morfologia e distribuição dos diâmetros médios, desta vez estabelecendo a pressão de injeção de 60 Psi, por se mostrar mais adequada. A Figura 51 mostra as fotomicrografias e a Figura 52 suas respectivas curvas de distribuição para as concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04% m/v de PEUAPM e distância do coletor variando entre 15 e 30 cm.

Para uma melhor compreensão da influência da concentração, pressão de injeção

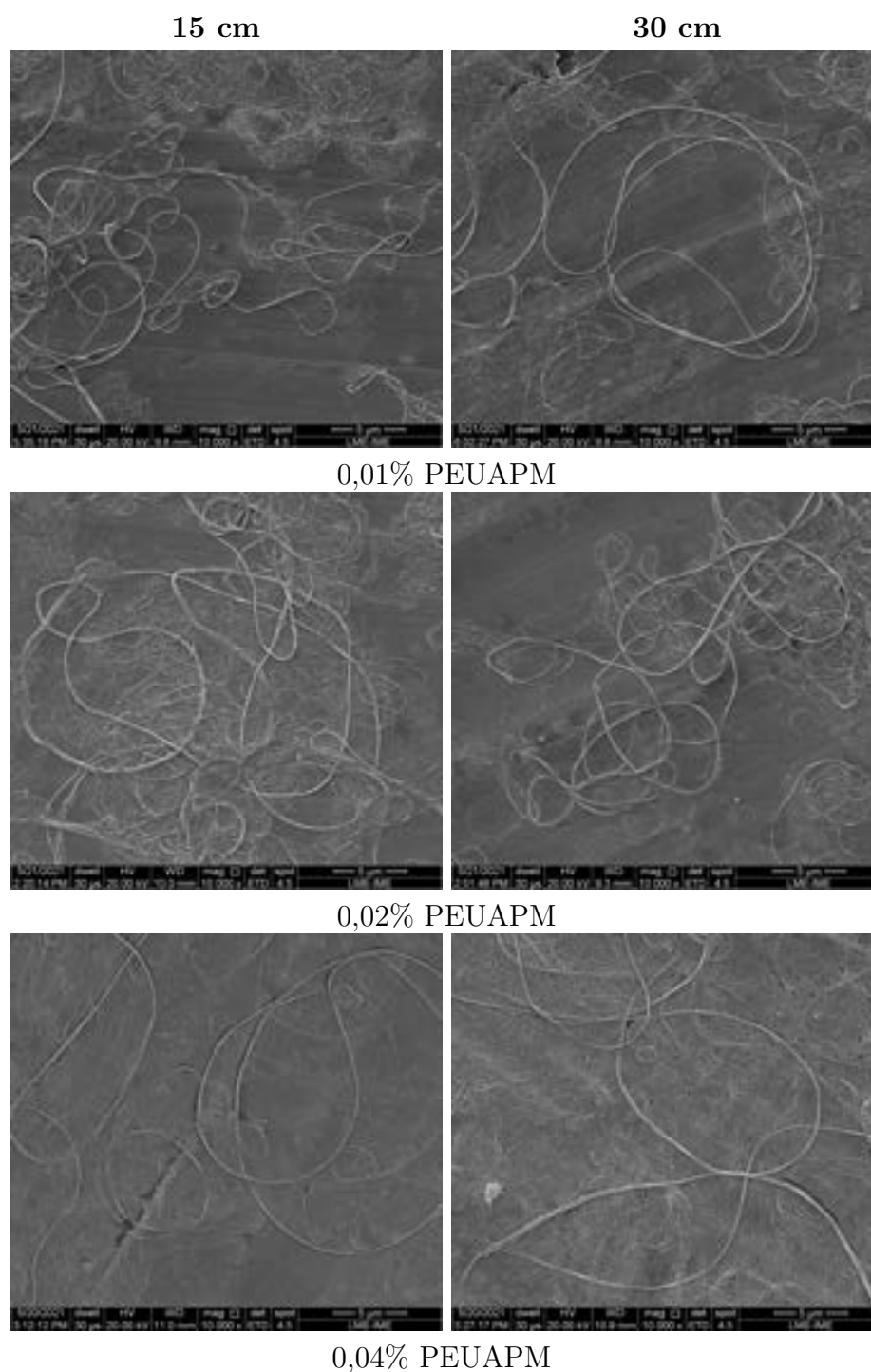


Figura 51 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, com pressão de injeção de ar 60 Psi e distância do coletor rotativo variando à 15 cm (coluna da esquerda) e 30 cm (coluna da direita).

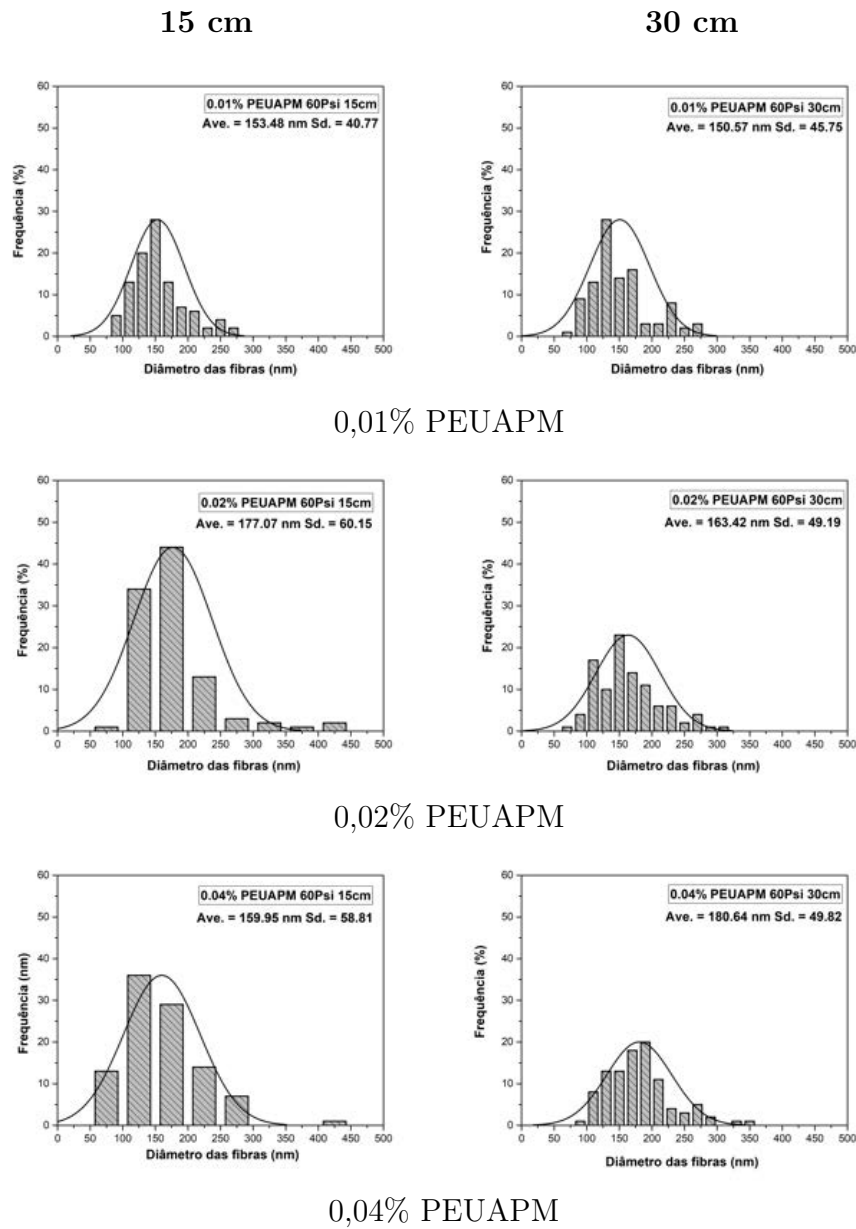


Figura 52 – Curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, 0,02% m/v e 0,04% m/v, com pressão de injeção de ar 60 Psi e distância do coletor rotativo variando à 15 cm (coluna da esquerda) e 30 cm (coluna da direita).

e distância de coletor sobre o diâmetro médio das nanofibras investigadas, a Tabela 11 exhibe os valores de diâmetros médios verificados para todas as condições avaliada e o comportamento dessas é visualmente apresentado na Figura 53.

Tabela 11 – Tabela geral de condições e diâmetros médios obtidos a partir géis de PEUAPM com concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,04%, pressão de injeção de 40 e 60 Psi e distância do alvo rotativo de 15 cm e 30 cm.

Concentração da solução (%m/v)	Pressão de injeção (Psi)	Distância do alvo (cm)	Diâmetro médio (nm)
0,01	40	15	192,19 ± 53,25
0,02	40	15	183,23 ± 82,98
0,04	40	15	230,36 ± 73,99
0,01	60	15	153,48 ± 40,77
0,02	60	15	177,07 ± 60,15
0,04	60	15	159,95 ± 58,81
0,01	40	30	178,67 ± 51,41
0,02	40	30	227,34 ± 111,37
0,04	40	30	226,92 ± 62,34
0,01	60	30	150,57 ± 45,75
0,02	60	30	163,42 ± 49,19
0,04	60	30	180,64 ± 49,82

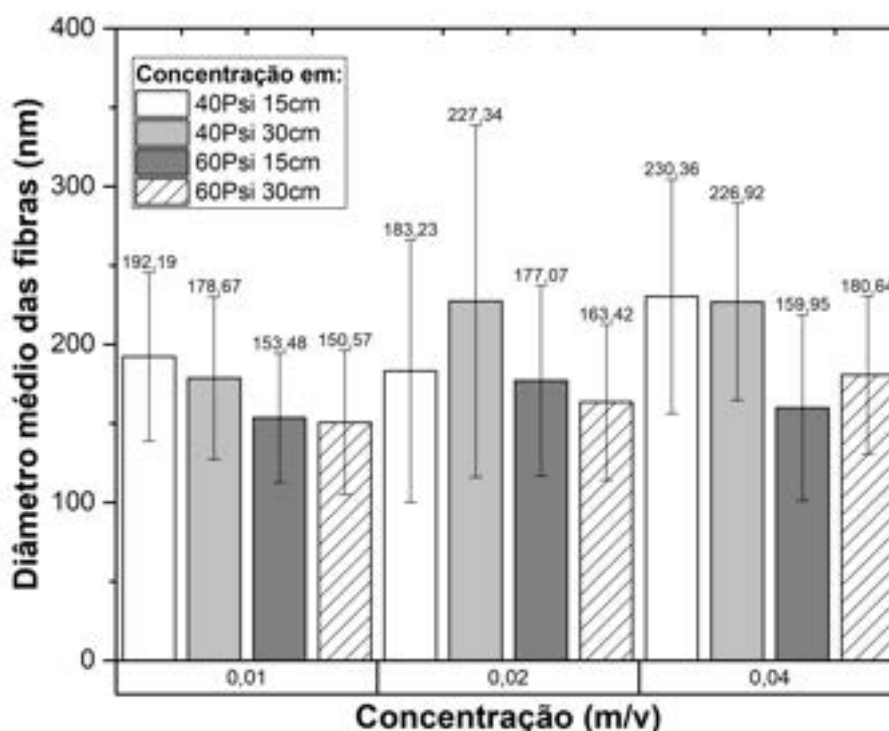


Figura 53 – Valores de diâmetro médio para deposição das nanofibras em alvo tambor rotativo de todas as condições estudadas.

Ao analisar o efeito da pressão de injeção sobre o diâmetro médio para todas as

concentrações como variável de resposta, verificou-se que a pressão de 60 Psi produziu os menores diâmetros com menor dispersão quando comparado aos valores obtidos em 40 Psi. Apresentando uma redução de 20% na concentração de 0,01%w/v (valor-p 0,00017), redução de 3% na concentração de 0,02%*m/v* (valor-p  $2,07 \times 10^{-5}$ ) e redução de 30,5% (valor-p  $1,26 \times 10^{-6}$ ) na concentração de 0,04%*m/v* para o coletor em 15 cm. Quando comparados com uma pressão de 40 Psi, os valores mais baixos para o coletor em 30 cm foram de 15,7% (valor-p 0,721), 28% (valor-p 0,03852) e 20,4% (valor-p 0,3387), respectivamente. A principal razão para isso, que suporta os resultados de distribuição, é que o cisalhamento interfacial (solução gel/ar) produzida a uma pressão de 60 Psi é maior do que a produzida a uma pressão de 40 Psi, o que melhora a velocidade de arrasto da solução de gel e, como resultado, seu alongamento (88).

Como vimos, o diâmetro da fibra também é influenciado pela distância de trabalho. Em geral, diâmetros menores são obtidos em distâncias de trabalho mais longas, pois promovem maior alongamento de fibras e melhoram a volatilização do solvente. Em distâncias mais curtas, tanto o alongamento quanto a evaporação de solventes podem ser insuficientes, resultando em diâmetros maiores (43)(92), (52).

Dessa forma, o comportamento mencionado acima é confirmado ao avaliar a redução do diâmetro das nanofibras para a pressão de injeção de 60 Psi, à distância do coletor em 30 cm quando comparado à distância de 15 cm, para as concentrações de 0,01% e 0,02%. A redução do diâmetro é observada em concentrações de 0,01% e 0,04% para a pressão de 40 Psi. Portanto, entende-se que a distância ideal de trabalho é entendida como um equilíbrio para a coleta de fibras alongadas e livres de solventes, e neste estudo, foi atribuída uma distância de 30 cm. Ainda assim, não foi observada uma clara tendência comportamental para a pressão de 40 Psi, uma vez que para uma concentração de 0,02% observou-se um aumento de 24% no diâmetro médio para a distância de 30 cm.

#### 4.5.1.4 Deposição em alvo tambor rotativo aquecido

A avaliação da deposição em alvo tambor rotativo aquecido a 60°C também foi realizada investigando-se a influencia da concentração das soluções, da pressão de ar no bico de injeção e da distância do alvo em função da morfologia e do diâmetro médio das fibras produzidas.

Para avaliação do efeito da concentração, foi considerado para esta avaliação as concentrações de 0,01% e 0,02% *m/v* de PEUAPM, fixando uma distância do alvo de 15 cm e pressão de injeção em 40 Psi. As fotomicrografias que apresentam as morfologias obtidas e suas respectivas curvas de distribuição, são exibidas na Figura 54.

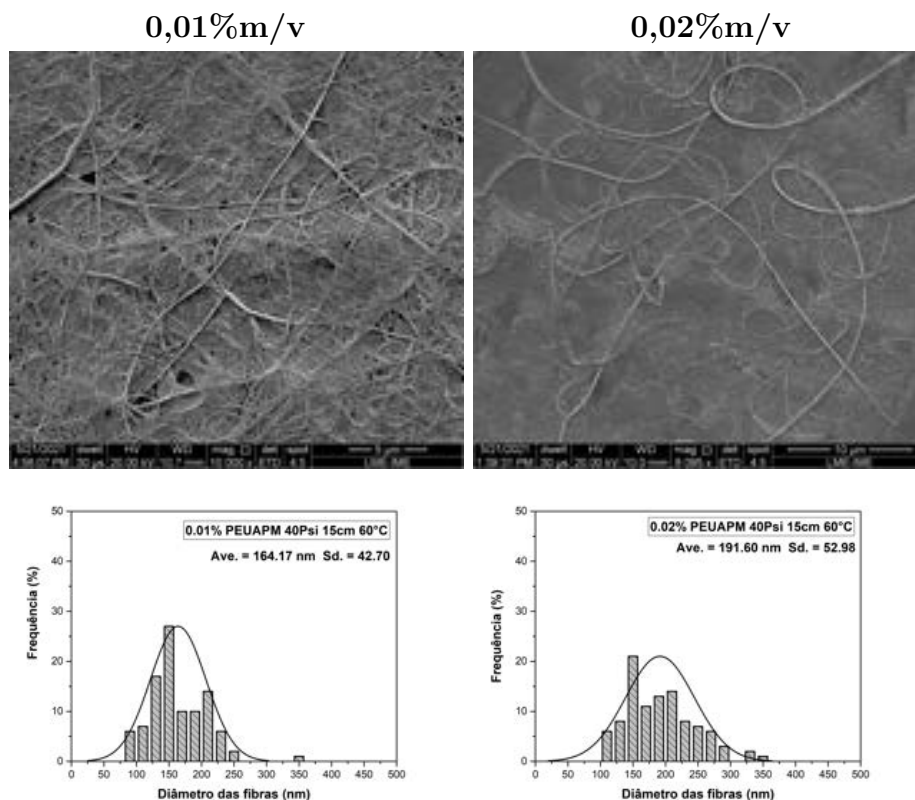


Figura 54 – Morfologia e curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v e 0,02% m/v, com pressão de injeção de ar 40 Psi e distância de 15 cm do coletor rotativo aquecido.

O efeito atribuído a pressão de injeção foi verificado a partir da concentração de 0,01% m/v, com distância do alvo a 15 cm, variando-se a pressão de injeção em 40 Psi e 60 Psi. As fotomicrografias que apresentam as morfologias obtidas e suas respectivas curvas de distribuição, são exibidos na Figura 55.

A influência da distância do alvo foi avaliada fixando-se a concentração de 0,01% m/v e uma pressão de injeção de 40Psi, variando a distância em 15 e 30 cm. As fotomicrografias que apresentam as morfologias obtidas e suas respectivas curvas de distribuição, são exibidos na Figura 56.

Percebe-se, para todas as condições, que a morfologia apresenta aspecto mais homogêneo, com uma sutil redução na formação de fibras bimodais com o aumento das variáveis citadas. Sendo assim, de modo a facilitar a avaliação do efeito de cada variável, a Figura 57 apresenta os valores de diâmetros médios para todas as condições de deposição em alvo tambor rotativo aquecido que foram estudadas.

Ao avaliar-se o efeito das variáveis sob o diâmetro das nanofibras percebe-se a ocorrência de proporcionalidade, uma vez que com o aumento da concentração, com o aumento da pressão de injeção e com o aumento da distância do alvo nota-se a redução e alargamento na curva de distribuição de tamanho, e por conseguinte o aumento do



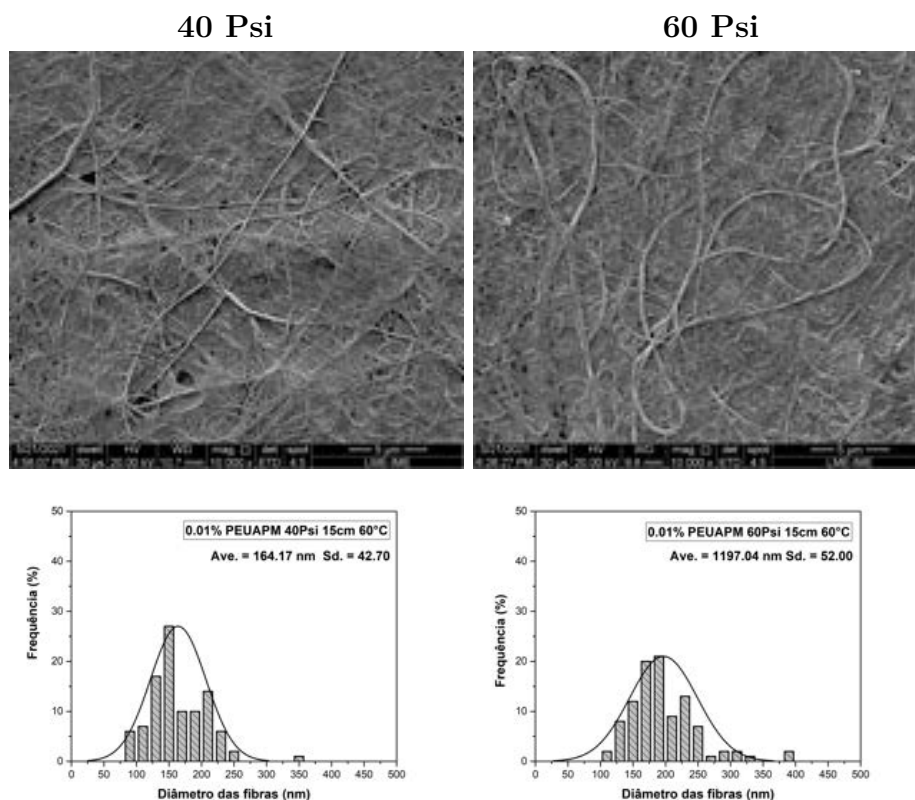


Figura 55 – Morfologia e curvas de distribuição das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, com distância do coletor rotativo aquecido fixada em 15 cm e pressão de injeção de ar variando entre 40 Psi e 60 Psi

diâmetro médio apresentado por estas.

#### 4.5.1.5 Influência dos alvos de deposição em função do diâmetro médio

A influência de cada alvo de deposição em função do diâmetro médio foi avaliada por meio de um traçado das tendências observadas a partir das variáveis controladas. O comportamento observado para o alvo fixo, alvo tambor rotativo e alvo tambor rotativo aquecido são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 58, 59 e 60.

Verifica-se que para todos os alvos uma mudança sutil na concentração de polímero da solução de gel fiada tem efeito considerável no diâmetro das nanofibras produzidas, o que provoca alterações na morfologia, como visto nos capítulos anteriores. Inferindo-se que a viscosidade da solução é fundamental para que as forças associadas à tensão superficial sejam superadas, uma vez que uma maior concentração implica maior viscosidade ou maior resistência oferecida pela solução gel a ser deformada sob condições de cisalhamento, para desta forma orientar fibras mais grossas.

Em contrapartida, uma maior pressão de injeção significa ter mais força de cisalhamento disponível para deformar/estirar a solução de gel, levando a fibras mais finas

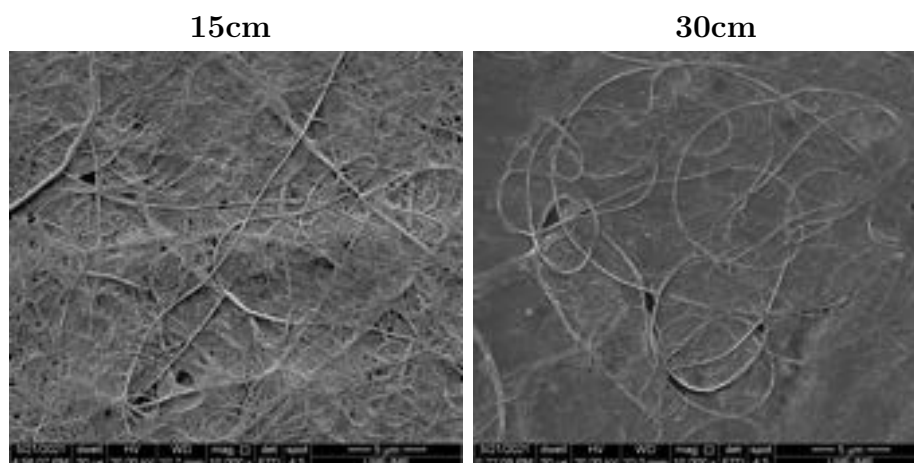


Figura 56 – Morfologia das fibras obtidas a partir dos géis de PEUAPM com concentração de 0,01% m/v, com pressão de injeção de ar fixada em 40 Psi e distância do coletor rotativo aquecido variando entre 15 e 30 cm.

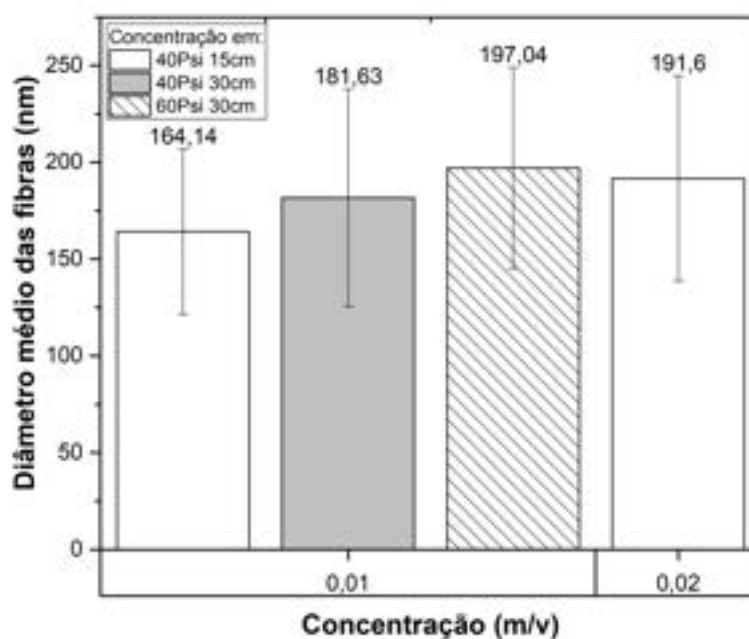


Figura 57 – Valores de diâmetro médio para deposição das nanofibras em alvo rotativo aquecido de todas as condições estudadas.

(106). Como observado para os alvos fixos e rotativos, porém sem efeito claro de tendência para o alvo tambor rotativo aquecido. Ainda assim, uma correlação entre concentração de polímero e pressão de injeção precisa ser considerada, em consequência da necessidade de um equilíbrio entre as duas variáveis para se obter uma maior proporção de nanofibras com diâmetros médios tão menor quanto possível, sem comprometer a morfologia (em geral).

Outro parâmetro avaliado foi a distância de deposição do alvo, o qual apresentou comportamentos distintos para cada coletor. No alvo fixo é notável uma tendência de redução do diâmetro médio, para o alvo tambor rotativo não foi possível obter uma curva média de comportamento padrão e para o alvo tambor rotativo aquecido nota-se um acréscimo no diâmetro médio. Alguns aspectos podem ser considerados para esta diversidade de tendências, a primeira esta associada a probabilidade de formação de nanofibras mais espessas devido a coalescência durante o tempo de voo antes de chegar ao coletor, a segunda é a necessidade de se encontrar uma faixa de distância otimizada em equilíbrio para evitar a dispersão em distâncias longas e a coalescência das fibras já depositadas em distâncias curtas em virtude da volatilização do solvente não ser completa. Fazendo-se necessário estudos complementares para melhor compreensão da influencia da distância de deposição.

Em particular, neste estudo, a otimização das condições de processamento via *solution blow spinning* esta focada em alcançar a maior proporção de nanofibras com diâmetros mais curtos. Os resultados desta análise aprontaram que as condições ideais para produzir a maior proporção de nanofibras com diâmetros mais curtos correspondem ao uso de uma concentração de PEUAPM de 0,01% m/v, uma pressão de injeção de 60 Psi, uma distância de alvo de 30cm e um alvo do tipo tambor rotativo.

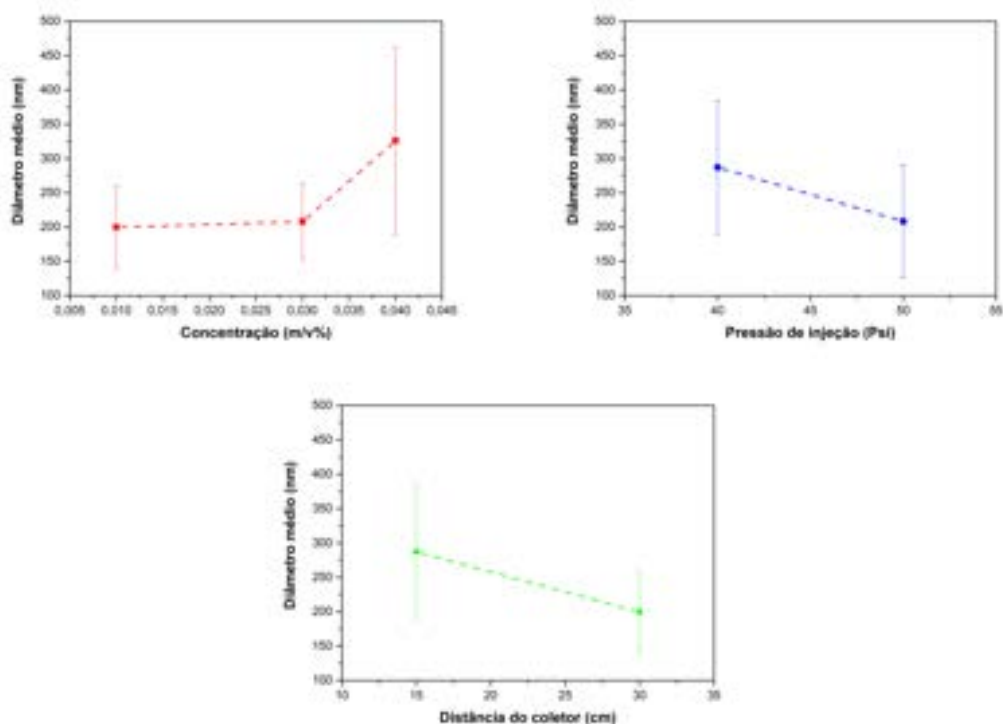


Figura 58 – Influência do alvo fixo no diâmetro médio das nanofibras em função da concentração, pressão de injeção e distância de deposição.

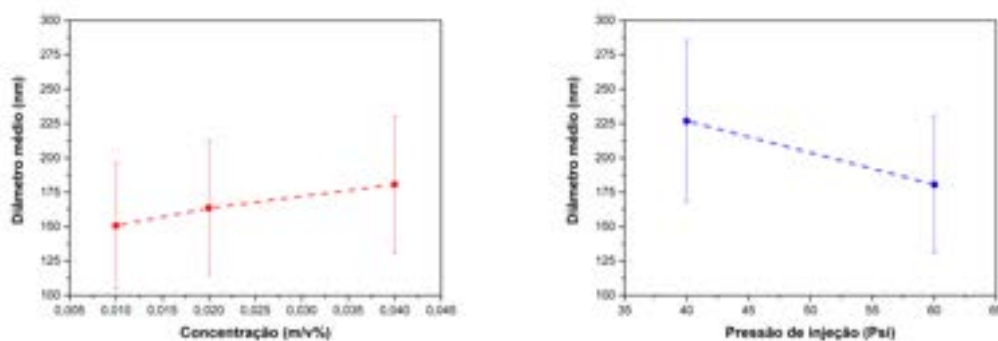


Figura 59 – Influência do alvo tambor rotativo no diâmetro médio das nanofibras em função da concentração e pressão de injeção.

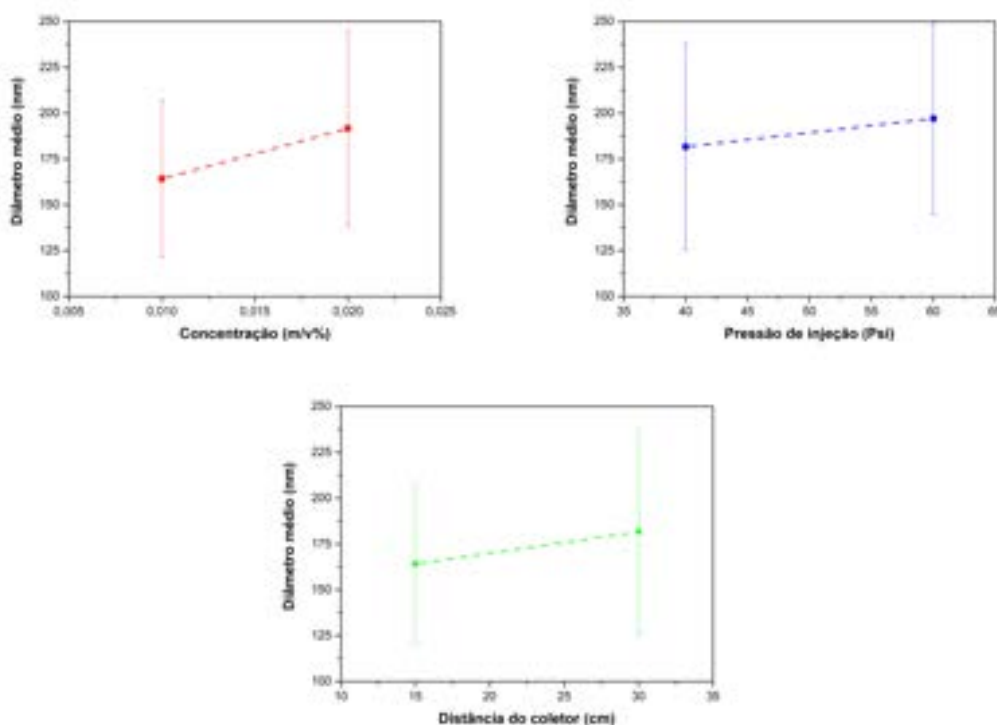


Figura 60 – Influência do alvo tambor rotativo aquecido a 60 °C no diâmetro médio das nanofibras em função da concentração, pressão de injeção e distância de deposição.

#### 4.5.2 Difratomia de Raio-X (WAXD)

Para se avaliar o desempenho das nanofibras obtidas, uma série de ensaios e caracterizações se fez necessário, avaliando desta forma as interações físico-químicas e as condições de processamento das nanofibras. Para tal, as nanofibras obtidas a partir do processamento com alvo rotativo em temperatura ambiente de menor e maior diâmetro médio foram as selecionadas para serem caracterizadas. Entretanto, em determinadas circunstâncias

essa caracterização precisou ser complementada avaliando-se outras condições, que são identificadas ao longo desta discussão.

A análise por difração de raios X teve por objetivo obter informações sobre as modificações ocorridas nas regiões estruturais cristalinas e amorfas do PEUAPM avaliado antes e após o processamento via *solution blow spinning*, tanto na forma de pó quanto a partir da amostra processada com 0,04% em peso, com pressão de injeção de 40 Psi e com distância do alvo à 30cm, na forma de membrana das nanofibras obtidas com diâmetro médio de 191,61 nm. A seleção de tal amostra para a avaliação da membrana se deve ao fato da mesma ter sido a única a se separar do substrato de alumínio utilizado para deposição.

Os padrões de difração normalizados característicos da estrutura cristalina e da região amorfa das amostras antes e após o processamento estão apresentados na Figura 61. O fator de normalização empregado foi a contagem obtida na difração do plano de maior intensidade do PEUAPM, o (110). Os difratogramas individualizados, juntamente com as deconvoluções realizadas para cada amostra estão presentes no Apêndice K: Difração de raios-X (WAXD).

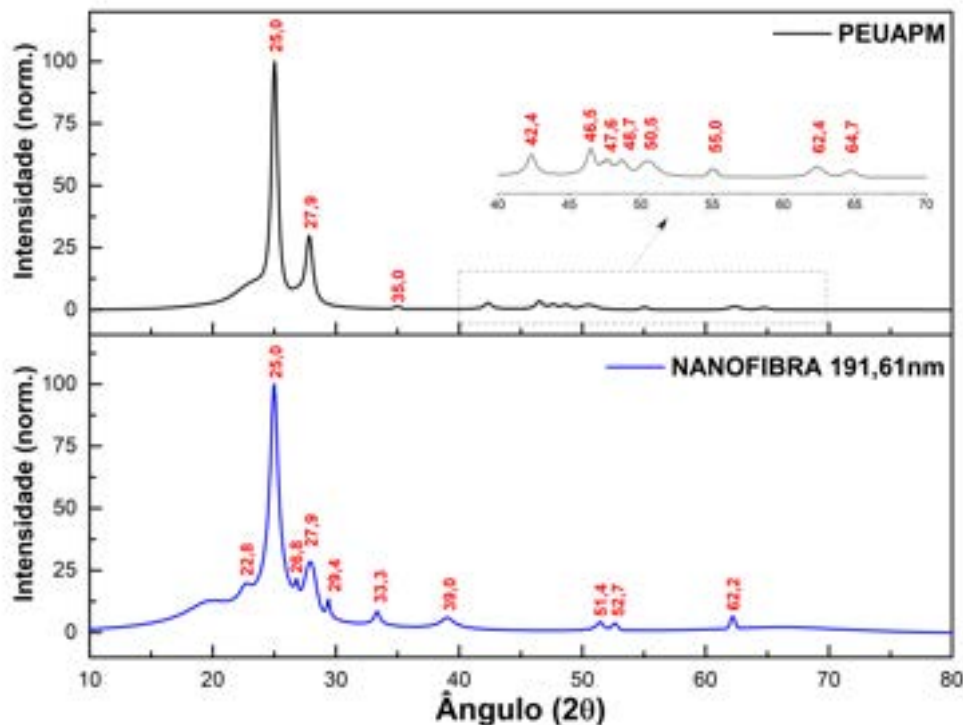


Figura 61 – Difratogramas de raio-X do PEUAPM e das fibras com diâmetro médio de 191,61nm

Para fazer a indexação dos picos e o refinamento dos parâmetros da estrutura foi

utilizado o software livre CELREF, pelo método dos mínimos quadrados não-lineares. Neste processo foram determinados os parâmetros de rede (**a**, **b**, **c**), o ângulo *beta* e o volume dos cristais. Os arquivos de saída gerados pelo software com os resultados são disponibilizados no Apêndice H: Refinamento CelRef.

A Figura 62 e a Tabela 12 apresentam a deconvolução dos difratogramas e os parâmetros cristalográficos caracterizados para o PEUAPM antes dos processamento. Observa-se a ocorrência de picos de difração correspondentes aos planos (110), (200) e (210) em 25°, 27,9° e 36° respectivamente, bem como picos de menor intensidade, indicando a parcialidade cristalina apresentada pelo material.

A Figura 63 e a Tabela 13 exibem a deconvolução do difratograma e os parâmetros cristalográficos para a membrana de nanofibras processada. Diferentemente dos resultados apresentados antes do processamento das nanofibras, nota-se a ocorrência de novos picos de difração em 22,8°, 26,8° e 29,6°, além dos citados anteriormente e o desaparecimento de alguns picos de menor intensidade. Esse comportamento sugere que o processo de fiação modificou a estrutura cristalina do PEUAPM não se limitando a fase ortorrômbica, mas também incluindo a fase monoclinica.

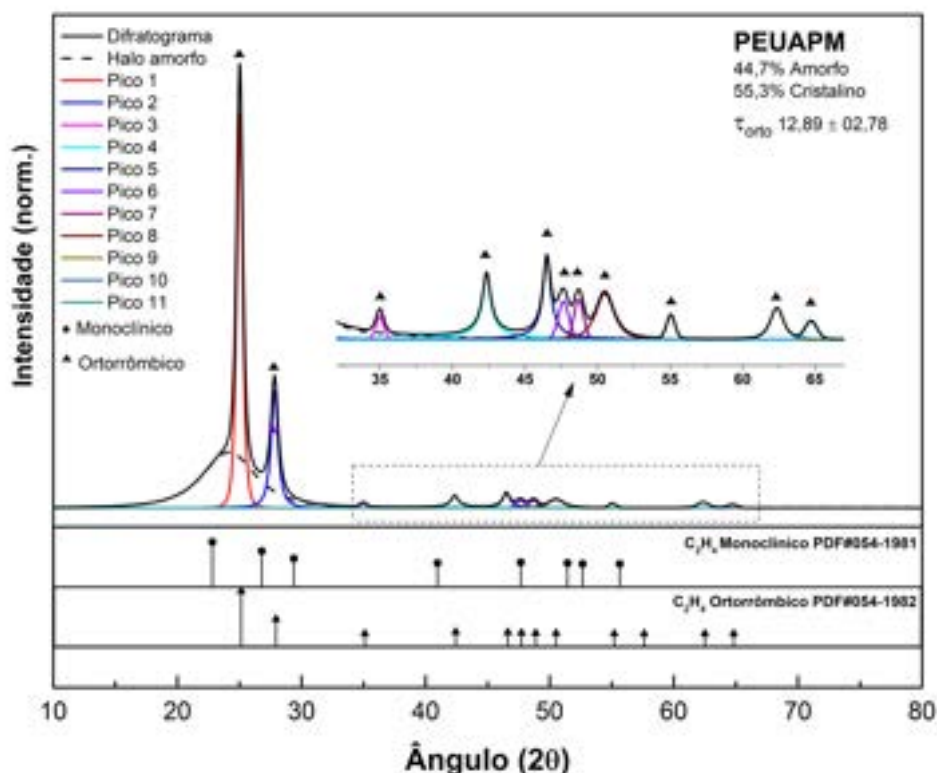


Figura 62 – Deconvolução do difratogramas de raio-X do PEUAPM

Os dados apresentados nas Tabelas 12 e 13 referente aos valores do grau de cristalinidade e tamanho de cristalito do PEUAPM e das nanofibras foram calculados a partir das EQ.3.2 e EQ.3.1.

Tabela 12 – Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos para o PEUAPM Mipelon.

$2\theta$ (°)	d (Å) Obs.	FWHM	Intensidade (%)	$2\theta$ (°) Calc.	d (Å) Calc.	Índice (hkl)	Cristalito (nm)	Fração cristalina (%)
25,02	4,13	0,57	87,92	25,11	4,12	(110)	16,65	31,89
27,82	3,72	0,68	25,97	27,92	3,71	(200)	14,07	12,92
34,99	2,98	0,62	0,97	35,10	2,97	(210)	15,53	0,36
42,35	2,48	0,77	2,72	42,42	2,47	(020)	12,93	2,57
46,51	2,27	0,71	3,42	46,61	2,26	(011)	14,22	2,40
47,62	2,22	0,84	1,60	47,72	2,21	(310)	11,98	0,77
48,70	2,17	0,78	1,67	48,86	2,16	(111)	13,02	0,74
50,50	2,10	1,49	1,92	50,51	2,10	(201)	6,86	1,92
55,05	1,94	0,68	0,99	55,21	1,93	(211)	15,24	0,38
62,36	1,73	1,07	1,31	62,51	1,73	(121)	10,07	0,95
64,72	1,67	0,97	0,75	64,84	1,67	(311)	11,23	0,41

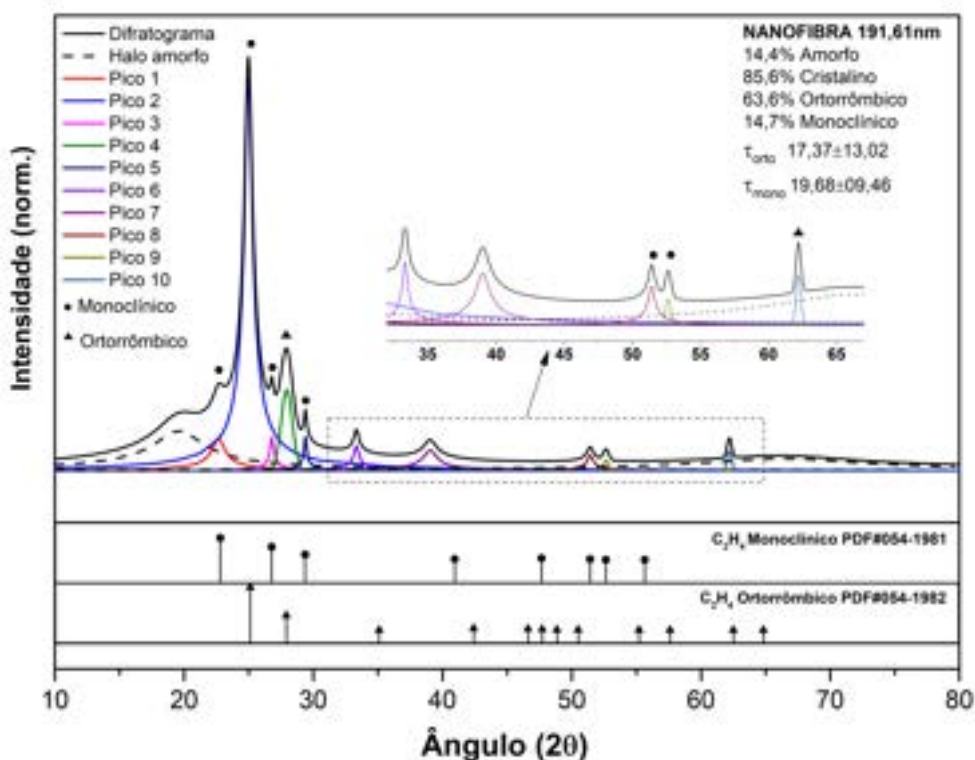


Figura 63 – Deconvolução do difratograma de raio-X das fibras com diâmetro médio de 191,61 nm

Tabela 13 – Resultados dos parâmetros cristalográficos obtidos para a membrana de nanofibras.

2 (°)	d (Å)	Obs.	FWHM	Intensidade (%)	2 (°)	d (Å)	Índice (hkl)	Cristalito (nm)	Fração cristalina (%)
Obs.					Calc.	Calc.			
22,77	4,53		1,48	7,94	22,79	4,53	001*	6,89	7,19
24,98	4,14		0,90	96,09	25,12	4,12	110	10,51	55,76
26,78	3,87		0,44	8,21	26,77	3,87	200*	22,25	3,36
27,91	3,71		1,03	19,83	28,07	3,69	200	9,22	6,06
29,39	3,53		0,33	8,35	29,36	3,53	-201*	32,35	2,43
33,33	3,12		0,62	6,14	Não indexado			20,59	2,78
39,04	2,68		1,62	5,05	Não indexado			8,52	4,56
51,42	2,06		0,74	3,80	51,42	2,06	111*	14,99	0,64
52,66	2,02		0,49	2,57	52,64	2,02	-401*	21,92	1,09
62,19	1,73		0,41	4,84	62,32	1,73	120	32,38	1,78

Para o PEUAPM os parâmetros observados correspondem a uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede  $a=7,4$ ,  $b=4,9$  e  $c=2,5$ ; volume de célula =  $93,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  e grupo espacial  $Pnam$ , similar ao COD 054-1982(107). De modo similar, os dados cristalográficos identificados para as nanofibras correspondente a fase ortorrômbica são praticamente os mesmos, já para fase monoclinica temos os parâmetros de rede  $a=8,1$ ,  $b=2,6$  e  $c=4,8$ ;  $\beta=108,11$ , volume de célula =  $94,64 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  e grupo espacial  $C2/m$ , correspondente ao COD 054-1981(107).

O tamanho dos cristalitos calculados evidenciou alterações na estrutura cristalina, provavelmente conformacionais como consequência da cristalização do estado de gel na etapa de resfriamento e estiramento das nanofibras fiadas. Como indicado pela tendência de aumento de tamanho dos cristalitos ortorrômbicos em 34% e o surgimento de cristais monoclinicos, o que é consistente com os resultados observados na literatura para os processos de fiação por fusão e fiação de gel (108)(109)(110), e agora também observados via *solution blow spinning*. Esse comportamento influencia diretamente na cristalinidade das nanofibras, como pode ser observado na Figura 64, onde os valores calculados a partir da EQ.3.2 são mostrados.

Nota-se que o processo de fiação afetou a cristalinidade do PEUAPM, exibindo uma tendência de aumento percentual ao compararmos os valores, antes e após o processamento. A redução do domínio amorfo para as nanofibras é de 32%, a medida que há um acréscimo de 55% no percentual do domínio cristalino. Semelhantemente, ao compararmos a contribuição das fases temos um acréscimo de 15% na cristalinidade das nanofibras correspondente a célula ortorrômbica e o surgimento da fase monoclinica correspondendo a aproximadamente 15%.

Sendo assim, podemos inferir que a superfície das nanofibras fiadas durante o resfriamento e estiramento modificou a conformação molecular durante o processo de cristalização do PEUAPM, provocando o aparecimento de cristalitos maiores e com mais



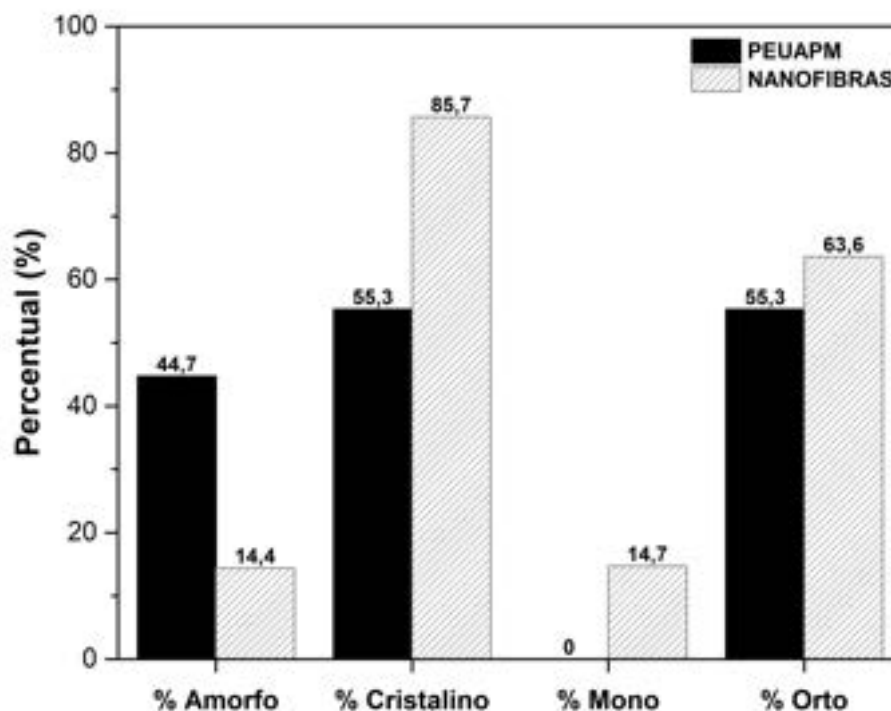


Figura 64 – Gráfico percentual de cristalinidade obtida a partir da WAXD.

defeitos. Uma vez que o empacotamento molecular mais eficiente seria alcançado na conformação das moléculas de polietileno em zig-zag trans no plano, onde a disposição dos átomos da cadeia principal é organizada em um plano único, permanecendo com ângulos e distâncias de ligação constantes e, aumentando assim a espessura lamelar (20)(16). Logo, com o resfriamento acelerado no estiramento pode-se obter cristaltos maiores, bem como cristais com mais defeitos com influência significativa no grau de cristalinidade das nanofibras, o que pode ser benéfico para a melhoria das propriedades mecânicas das membranas de nanofibras.

### 4.5.3 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) forneceu informações quanto à estabilidade térmica por ocasião da decomposição do material polimérico, antes e após o processamento. Os resultados das análises termogravimétricas (TGA) e derivativas (DTG) para as amostras individualizadas são apresentados nas Figuras 65, 66 e 67, respectivamente, para o PEUAPM antes do processamento e para as nanofibras de maior diâmetro médio (230,36 nm) e menor diâmetro médio (150,57 nm) depositadas no substrato de alumínio.

Todas as degradações térmicas ocorrem em apenas um evento, o que se verifica

em outros trabalhos da literatura com PEUAPM como, por exemplo, ROCHA, 2016 (111). Todavia, dada a baixa massa da membrana de nanofibras, esta apresentou um comportamento até semelhante associado à degradação térmica, mas pouquíssimo aparente, não permitindo indicar com precisão sua estabilidade térmica.

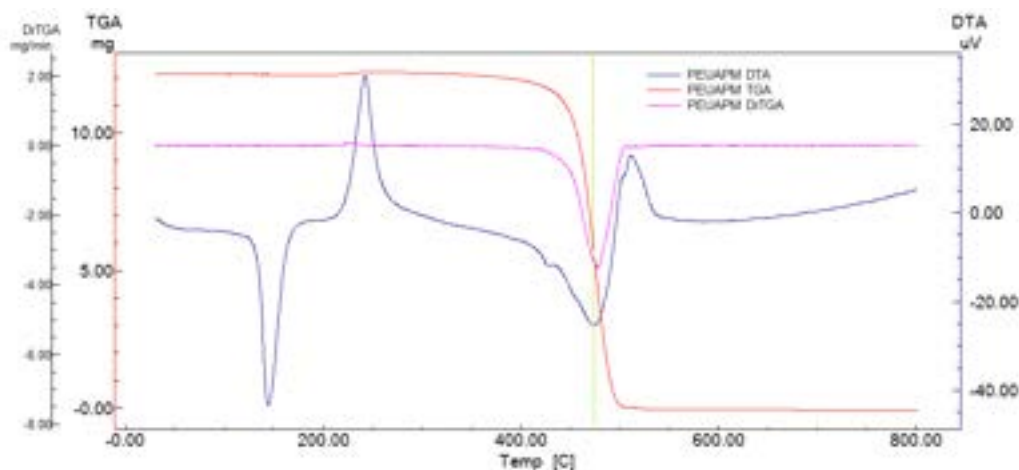


Figura 65 – Curva termogravimétrica do PEUAPM antes do processamento.

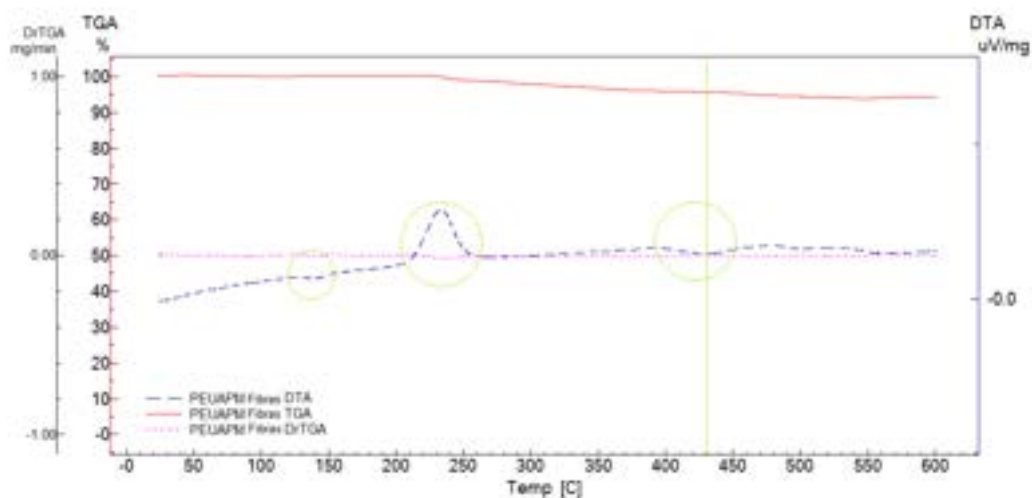


Figura 66 – Curva termogravimétrica da membrana de nanofibras com diâmetro médio de 230,36 nm, processada com 0,04% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi e distância do alvo à 15 cm.

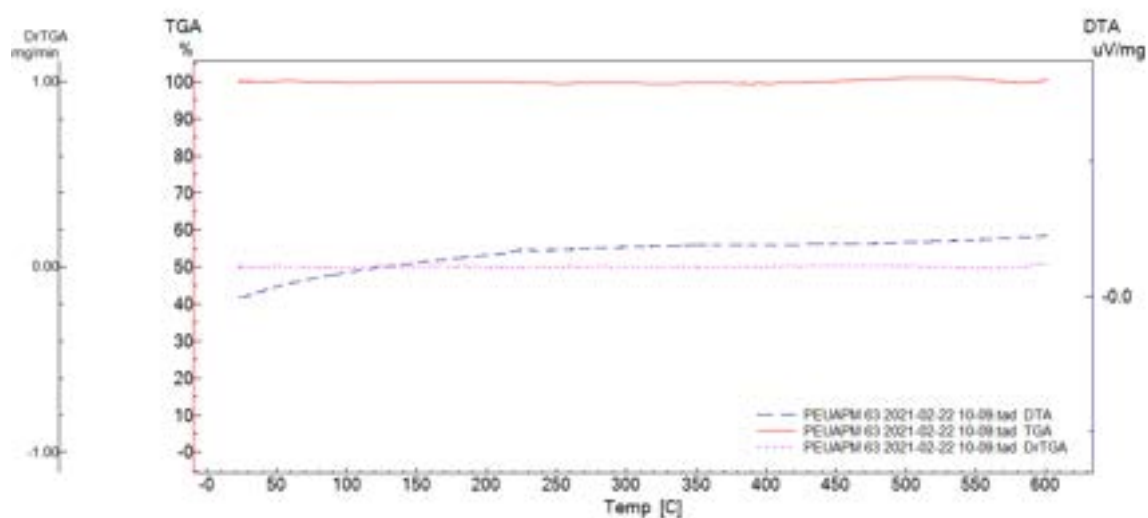


Figura 67 – Curva termogravimétrica da membrana de nanofibras com diâmetro médio de 150,57 nm, processada com 0,01% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 60 Psi e distância do alvo à 30 cm.

#### 4.5.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura permitiu estudar o comportamento térmico do PEUAPM nos ciclos pré-estabelecidos, antes e após o processamento das membranas de nanofibras. As curvas individuais estão disponíveis no apêndice H: Calorimetria diferencial de varredura (DSC). As Figuras 68, 69, 70 e 71 exibem as curvas calorimétricas por DSC para o 1°, 2° e 3° aquecimento do PEUAPM e das membranas de nanofibras com maior e menor diâmetro médio 230,36 nm e 150,57 nm, e também da condição avaliada por WAXD com 191,61 nm. As condições de processamento de cada uma delas foram:

- Diâmetro médio de **230,36 nm**: 0,04% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distância do coletor rotativo 15 cm.
- Diâmetro médio de **191,61 nm**: 0,02% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distância do coletor rotativo aquecido 15 cm.
- Diâmetro médio de **150,57 nm**: 0,01% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 60 Psi, distância do coletor rotativo 30 cm.

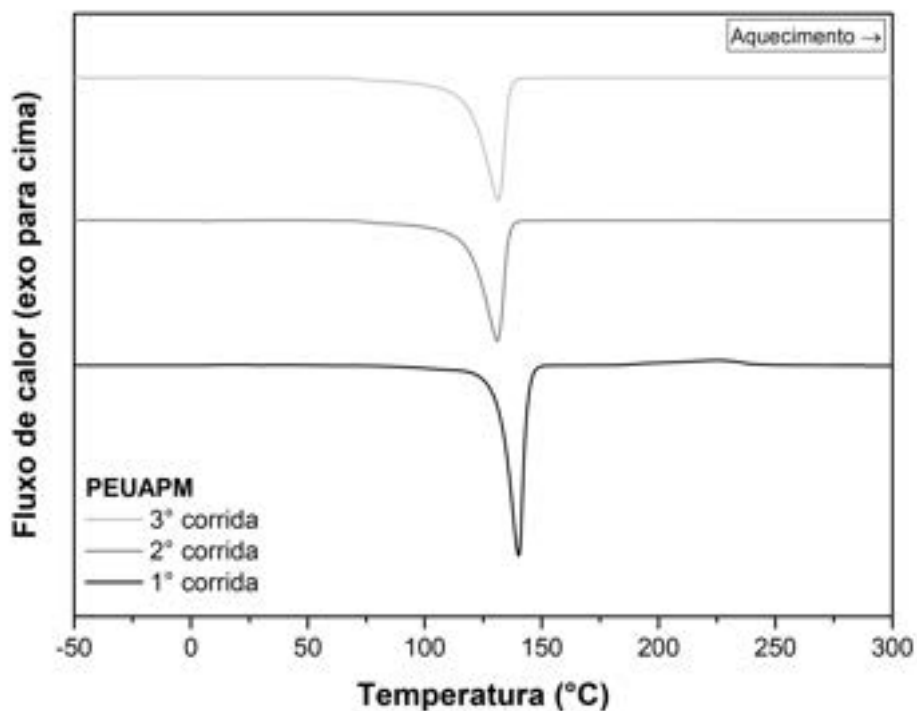


Figura 68 – Curvas calorimétricas por DSC do PEUAPM.

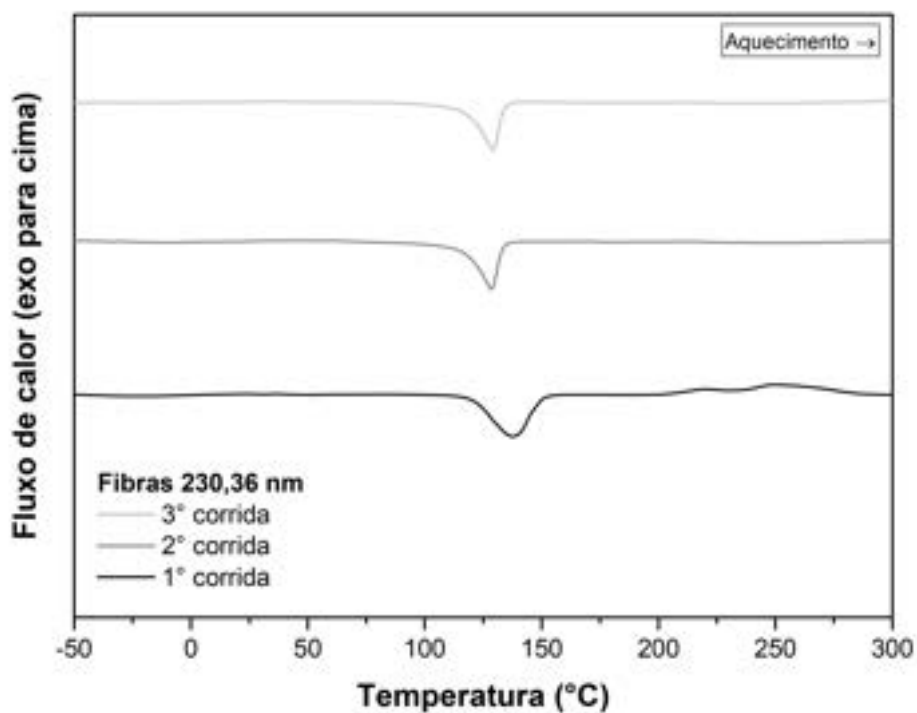


Figura 69 – Curvas calorimétricas por DSC das membranas de nanofibras com maior diâmetro médio, 230,36 nm.

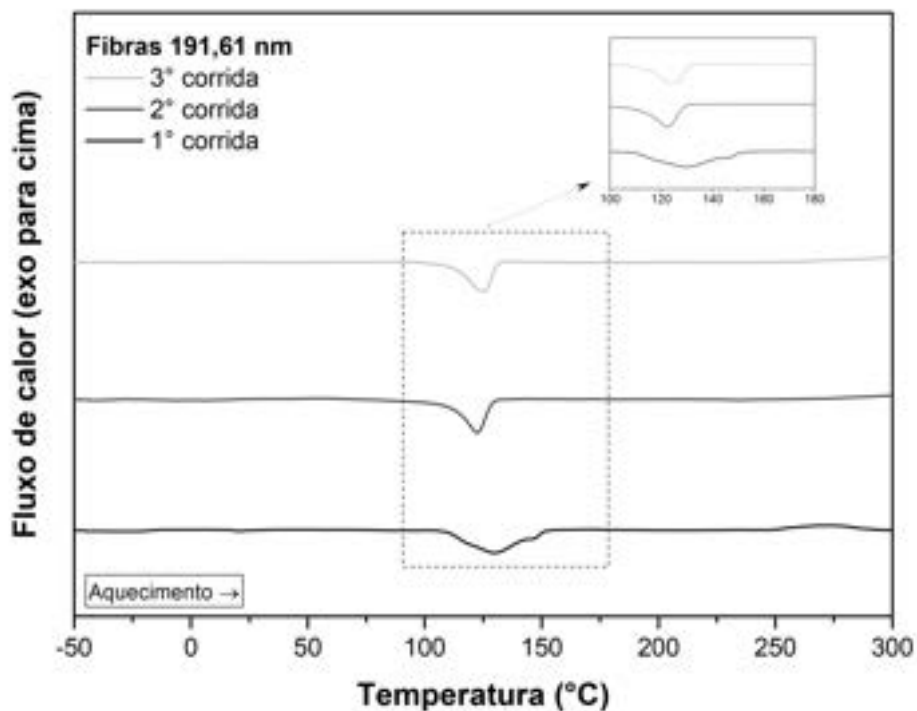


Figura 70 – Curvas calorimétricas por DSC das membranas de nanofibras com menor diâmetro médio, 191,51 nm.

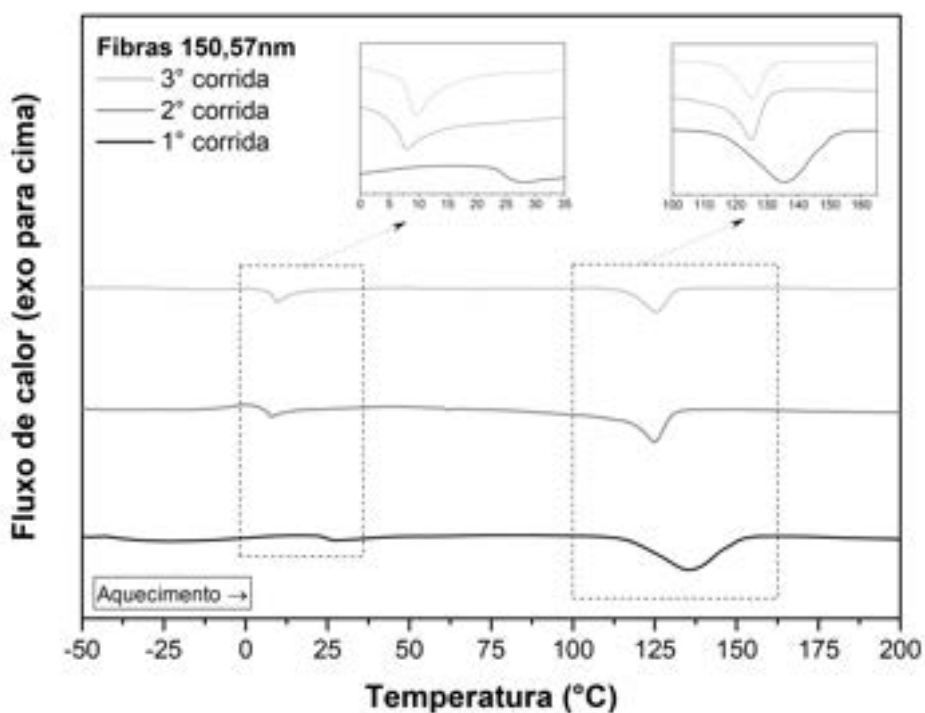


Figura 71 – Curvas calorimétricas por DSC das membranas de nanofibras com menor diâmetro médio, 150,57 nm.

Verifica-se que os perfis das endotermas, para todas as condições, apresentam semelhanças. A determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não foi possível, pois a mesma varia entre  $-100^\circ\text{C}$  e  $-125^\circ\text{C}$  (4). Em todos os casos, as curvas de PEUAPM e das membranas de nanofibras revelaram picos de fusão largos com máxima de  $140^\circ\text{C}$ .

Acredita-se que os picos de fusão que ocorrem na faixa de  $110$ - $150^\circ\text{C}$ , para as membranas de nanofibras, seja resultante da fusão dos cristais monoclinicos, ortorrômbicos e da possível transição de fase ortorrômbica para hexagonal ou pseudo hexagonal (112)(113).

Vale ressaltar que as membranas de nanofibras não contêm cristais hexagonais em condições ambientais, conforme determinado pela análise do WAXD. Esta fase cristalina se forma na panela de DSC à medida que as nanofibras são aquecidas sob restrição, como já observado anteriormente por Wunderlich et al (114) e outros pesquisadores (115)(116)(117), onde o emaranhamento da cadeia e a fusão local ao redor dos defeitos dos cristais levam ao desenvolvimento de tensões no interior da amostra, inibindo a interface de fusão-cristal de prosseguir.

De igual modo, cabe destacar também que a fase monoclinica ocorre em quantidades reduzidas em polímeros comerciais (5-10%), produzida a partir de condições de deformação e alongação da célula unitária ortorrômbica, sendo considerada como metaestável uma vez que temperaturas acima de  $60$ - $70^\circ\text{C}$  provocam sua reversão para fase ortorrômbica (118)(119)(120)(121)(107).

Uma investigação a partir de todos os picos de fusão identificados no primeiro aquecimento foi realizada por meio das curvas derivativas compiladas para predefinir a  $T_m$  dos picos de fusão distintos do PEUAPM antes e após o processamento, como apresentado na Figura 72 e na Tabela 14. De acordo com a análise dos resultados em função da célula unitária, novos sistemas de cristais foram produzidos após o processamento das nanofibras de PEUAPM, uma vez que os picos correspondem as várias fases cristalinas, incluindo ortorrômbica e monoclinica, bem como uma pseudofase hexagonal, o que valida os resultados encontrados na análise de WAXD para o PEUAPM após o processamento via *solution blow spinning*.

Em virtude da baixa concentração polimérica empregada na produção das nanofibras, o grau de cristalinidade das amostras não pode ser verificado e tão pouco a contribuição individualizada de cada fase cristalina.

A avaliação das segundas e terceiras curvas de aquecimento das nanofibras tornaram-se mais suaves do que as primeiras curvas de aquecimento e, mudaram muito pouco a medida que o diâmetro médio foi aumentando. Além disso, os picos característicos das fases monoclinicas e hexagonal ou pseudo hexagonal desapareceram a partir da segunda curva de aquecimento a medida que a história térmica foi eliminada. Todavia, os eventos térmicos que ocorrem na faixa de temperatura de  $10$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $225$  a  $250^\circ\text{C}$  não foram

caracterizados, fazendo-se necessário a realização de estudos complementares. Ainda assim, o desaparecimento de múltiplos picos de fusão indica que a estrutura cristalina estava significativamente ligada aos procedimentos de processamento.

Estes resultados mostram que o processamento das membranas de nanofibras de PEUAPM não alterou praticamente a temperatura de fusão cristalina predominante do PEUAPM, todavia teve um efeito significativo na modificação das fases existentes. Comportamento similar é observado na literatura para processamento de fibras de PEUAPM através de dry spinning (122), melt spinning (123) e gel spun (113).

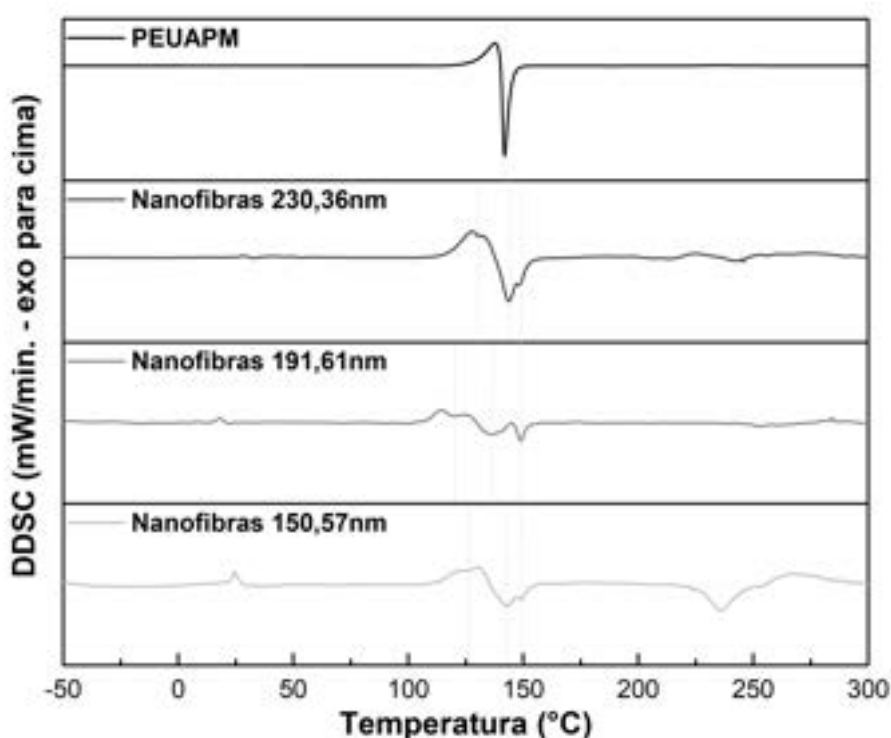


Figura 72 – Derivada das curvas calorimétricas por DSC do primeiro aquecimento do PEUAPM e das membranas de nanofibras.

Tabela 14 – Resultados obtidos a partir das curvas derivativas do PEUAM, antes e após o processamento.

Condição	$T_m$ ( <i>monoclínico</i> )	$T_m$ ( <i>ortorrômbico</i> )	$T_m$ ( <i>pseudo-hexagonal</i> )
	°C	°C	°C
PEUAPM	-	140,3	-
230,36nm	130,1	143,8	148,7
191,61nm	120,5	135,8	149,3
150,57nm	126	142,4	148,9

#### 4.5.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR por ATR determinou as características estruturais, efetivamente revelando as informações químicas da superfície a partir de uma profundidade próxima à superfície dos materiais, no que se refere a grupos funcionais e interações de ligações presentes. Avaliando desta forma a composição da superfície das membranas produzidas e investigando a presença de resíduos do processamento.

Além disso, permitiu avaliar a composição da superfície das membranas produzidas e investigar as amostras de PEUAPM antes e após o processamento, por meio das membranas de nanofibras obtidas. A Tabela 15 apresenta os dados da literatura correspondentes às bandas frequentemente verificadas para o PEUAPM, basicamente composta por bandas dos grupos metileno e metila, incluindo também as bandas associadas aos grupamentos cetona e a hidroxila, que também podem ser encontrados. Os espectros FTIR individualizados são apresentados no Apêndice K: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados alcançados na deposição em alvo fixo, normalizados pelo “pico” em  $1370\text{ cm}^{-1}$ , são exibidos nas Figuras 73 e 74.

Tabela 15 – Bandas características do PEUAPM.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Movimento
2919	CH <sub>2</sub>	Alongamento assimétrico do grupo metileno
2851	CH <sub>2</sub>	Alongamento simétrico do grupo metileno
1725	C=O	Alongamento do grupo cetona
1680-1620	C=C	Deformação axial da dupla ligação entre átomos C
1473-1463	CH <sub>2</sub>	Deformação angular do grupo metileno
1485 – 1445	CH <sub>3</sub>	Deformação angular assimétrica do grupo metila
1377 – 1366	CH <sub>3</sub>	Deformação angular simétrica do grupo metila
1100 – 1220	C=O	Deformação angular e alongamento do grupo cetona
730 e 715	CH <sub>2</sub>	Modo de balanço duplo do grupo metila

\*Fonte: adaptado de (124) e (125).



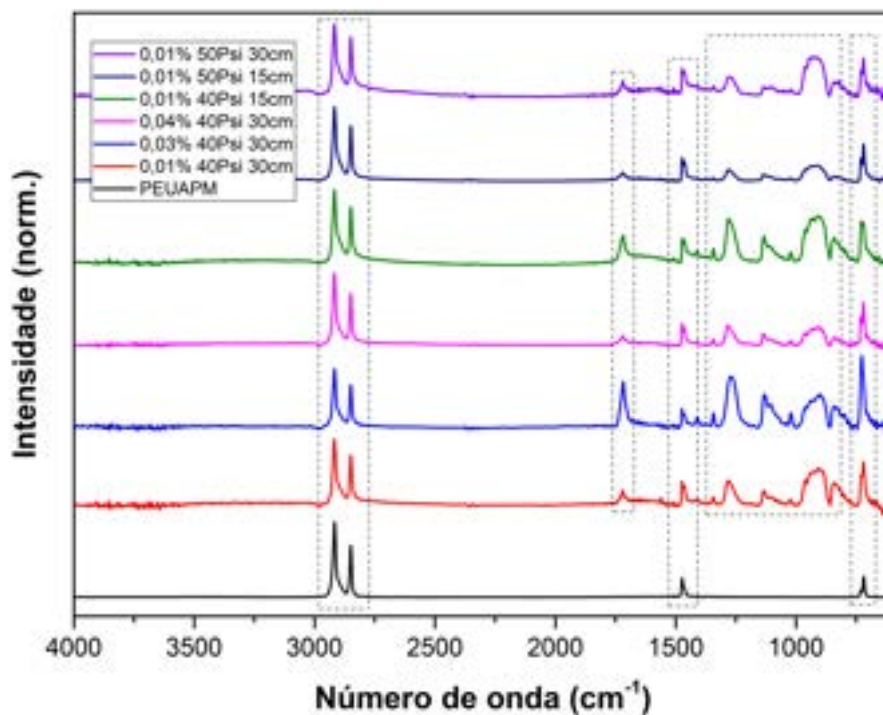


Figura 73 – Espectros de FTIR -ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras depositadas em alvo fixo.

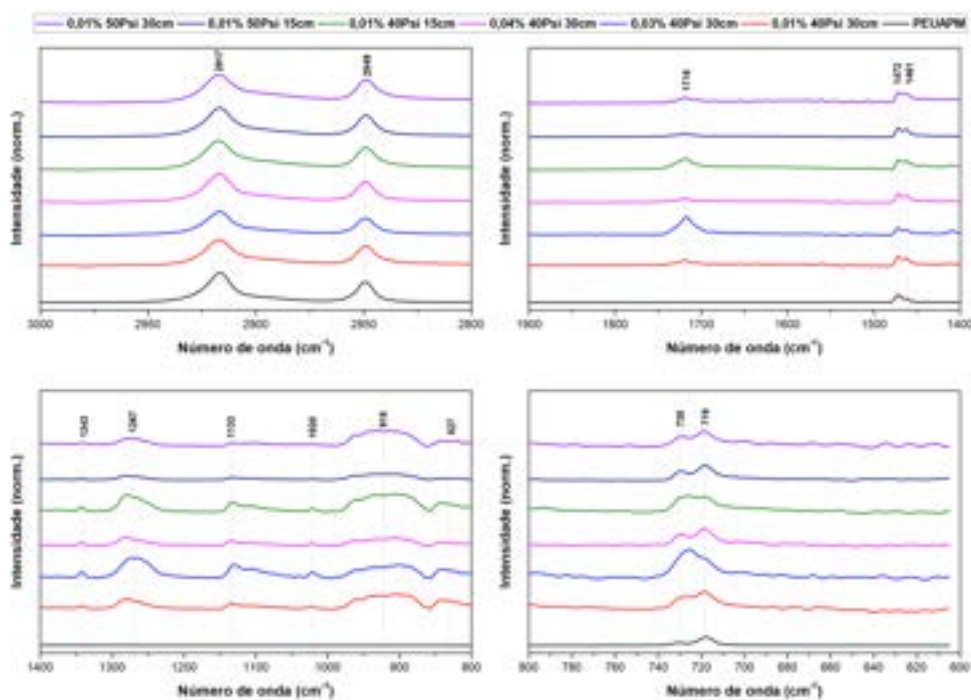


Figura 74 – Destaques do espectros de FTIR - ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras depositadas em alvo fixo.

Todos os espectros examinados exibem similaridade com picos característicos do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ), conforme Tabela 15. As principais bandas obtidas nas amostras de PEUAPM encontram-se em 2917, 2849, 1472 e 1461  $\text{cm}^{-1}$ . Sendo as bandas de 2922 e 2847  $\text{cm}^{-1}$  associadas ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ ; os picos em 1470 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a um dublete da deformação angular assimétrica do  $\text{CH}_2$ , 730 e 719  $\text{cm}^{-1}$  são em fase e fora da fase do grupo C-H balançando, respectivamente, e a presença de hidroxilas nas amostras examinadas não foi evidenciada.

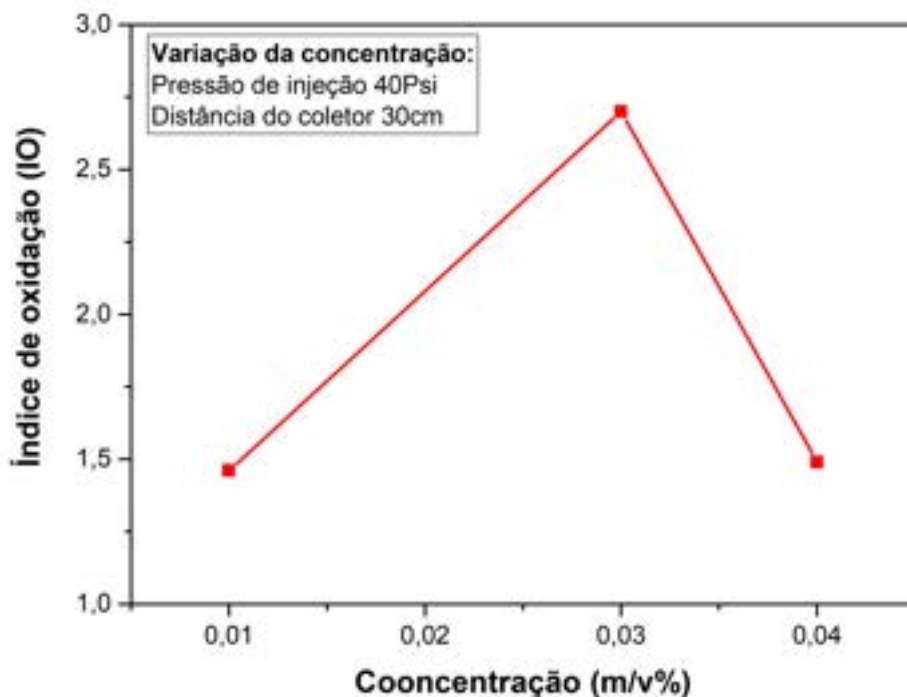
A principal diferença observada nos espectros está relacionada a uma oscilação na faixa de 1500 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta faixa de números de ondas, as bandas de maior importância tenderam para 1200  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode estar associado à carbonila ou  $\text{CO}_2$  do ar. Hipótese esta confirmada pela absorção verificada em 1718  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras das membranas de nanofibras (124).

As demais bandas identificadas coincidem com as vibrações correspondentes ao xileno (126), o que evidencia a presença de solvente residual na superfície das nanofibras depositadas sob o coletor fixo. O que pode favorecer o processo de degradação oxidativa uma vez que iniciada a oxidação das nanofibras de PEUAPM, o material torna-se mais hidrofílico devido à formação de grupos hidrofílicos como cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres. Desta forma, os vestígios de solvente e umidade, aumentam a hidrofiliabilidade aumentando a difusividade do oxigênio (127)(128)(129). Sendo assim, o índice de oxidação foi calculado a partir da EQ. 3.3, os resultados dos valores calculados são apresentados na tabela 16 e os comportamentos observados são explicitados na Figura 75.

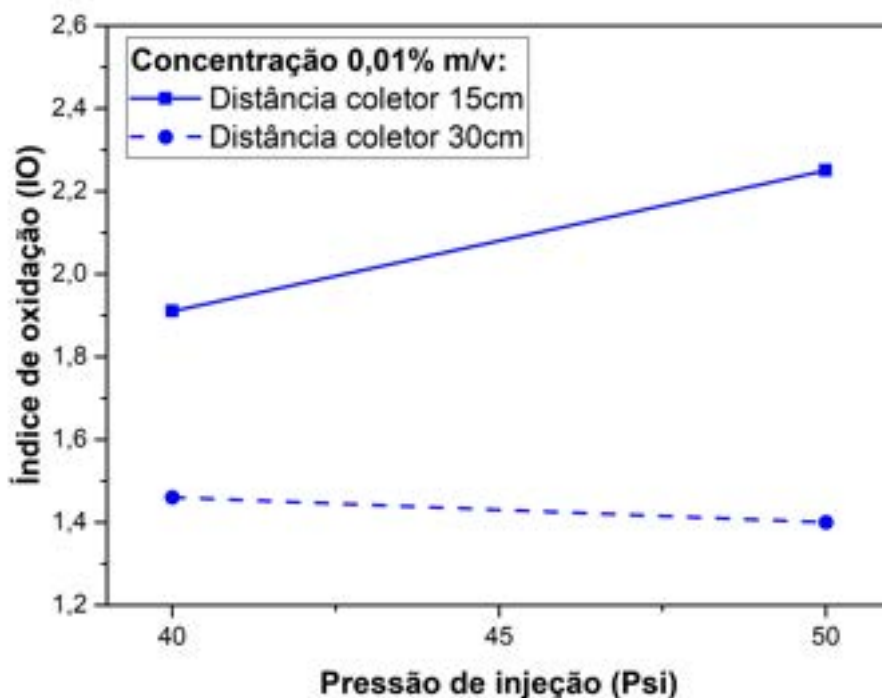
Tabela 16 – Valores do Índice de Oxidação (IO) do PEUAPM e das membranas de nanofibras produzidas em diferentes condições de processamento com deposição em alvo fixo.

Condição de processamento	Intensidade do "pico"		Índice de oxidação
	1720 $\text{cm}^{-1}$	1340 $\text{cm}^{-1}$	
PEUAPM	0,83	1,16	0,72
0,01% 40Psi 30cm	31,75	21,76	1,46
0,03% 40Psi 30cm	63,32	23,47	2,70
0,04% 40Psi 30cm	16,90	11,32	1,49
0,01% 40Psi 15cm	39,59	20,73	1,91
0,01% 50Psi 15cm	13,17	5,86	2,25
0,01% 50Psi 30cm	24,77	17,68	1,40

Observa-se que as amostras processadas a 40 Psi com distância de alvo a 30 cm apresentaram um aumento no índice de oxidação em função do aumento da concentração de polímero, sem indicação de estabilidade. As demais amostras processadas, fixadas a uma concentração de 0,01% de PEUAPM e distância do alvo a 15 cm, também apresentaram aumento do IO de modo proporcionalmente a pressão de injeção. Percebe-se ainda que as amostras com 0,01% de PEUAPM e pressão de injeção de 40 e 50 Psi, apresentam



(A)



(B)

Figura 75 – Comportamento do IO do PEUAPM e das membranas de nanofibras depositadas em alvo fixo em função do (a) percentual de concentração em peso, (b) pressão de injeção e distância do alvo.

aumento do IO à medida que a distância de deposição das nanofibras é reduzida de 30 cm para 15 cm. Desta maneira, a partir das relações nos comportamentos analisados, pode-se constatar que o índice de oxidação é influenciado pela concentração de polímero e pela distância de deposição. Para o efeito da pressão de injeção no índice de oxidação, foi observado que a proporcionalidade só é percebida para as distâncias de deposição curtas estudadas.

Sendo assim, esse comportamento possivelmente está associado à cisão de cadeias e à formação de grupos funcionais de carbonila durante o processamento. O acréscimo na oxidação também pode estar associado a cristalinidade, uma vez que a degradação oxidativa ao produzir cadeias mais curtas com maior mobilidade, permitem uma otimização no rearranjo estrutural macromolecular, em consequência da redução das restrições nas regiões de domínios cristalinos, favorecendo a reorganização das cadeias e a formação de novos cristais, o que corrobora com os resultados de WAXD e DSC obtidos (130) (131).

De igual modo, os espectros de FTIR obtidos pela deposição das nanofibras em alvo rotativo foram avaliados. Os resultados normalizados são exibidos nas Figuras 76 e 77. As bandas características do PEUAPM são identificadas em 2917, 2848, 1472 e 1462  $\text{cm}^{-1}$ , associadas ao grupo vibracional metileno. Verifica-se ainda que não há indícios de alterações químicas, como oscilação nas faixas de 1300 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  e de 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a ausência de grupos característicos da carbonila, típicos do processo de oxidação. Teoricamente, isso sugere a não ocorrência de mudanças químicas estruturais para a deposição das nanofibras em alvo rotativo, com ou sem aquecimento.

Em resumo, as nanofibras produzidas quando depositadas em alvo fixo apresentaram vestígios de solvente residual que possivelmente favoreceram o processo de degradação enquanto ao serem depositadas em alvo de tambor rotativo não apresentaram evidências de degradação oxidativa, além de confirmar a completa volatilização do solvente.

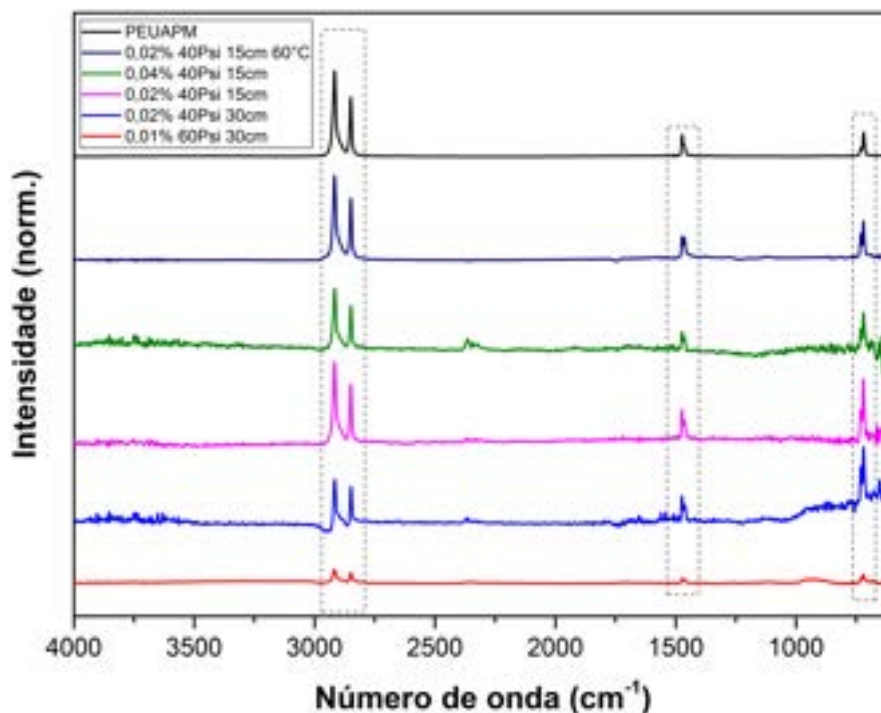


Figura 76 – Espectros de FTIR ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras produzidas a partir do alvo rotativo.

#### 4.5.6 Ângulo de contato

Por meio da medida de ângulo de contato ( $\theta$ ) entre amostra e água pode-se avaliar a hidrofilicidade da superfície das membranas de nanofibras de PEUAPM a partir dos diferentes parâmetros estudados. As propriedades superficiais das membranas produzidas estão apresentadas nas tabelas e figuras a seguir separadas pelos seguintes grupos:

- Diâmetro médio de **230,36 nm**: 0,04% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distância do coletor rotativo 15 cm.
- Diâmetro médio de **226,92 nm**: 0,04% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distância do coletor rotativo 30 cm.
- Diâmetro médio de **227,34 nm**: 0,02% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distância do coletor rotativo 30 cm.
- Diâmetro médio de **191,61 nm**: 0,02% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distância do coletor rotativo aquecido 15 cm.
- Diâmetro médio de **183,23 nm**: 0,02% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distância do coletor rotativo 15 cm.

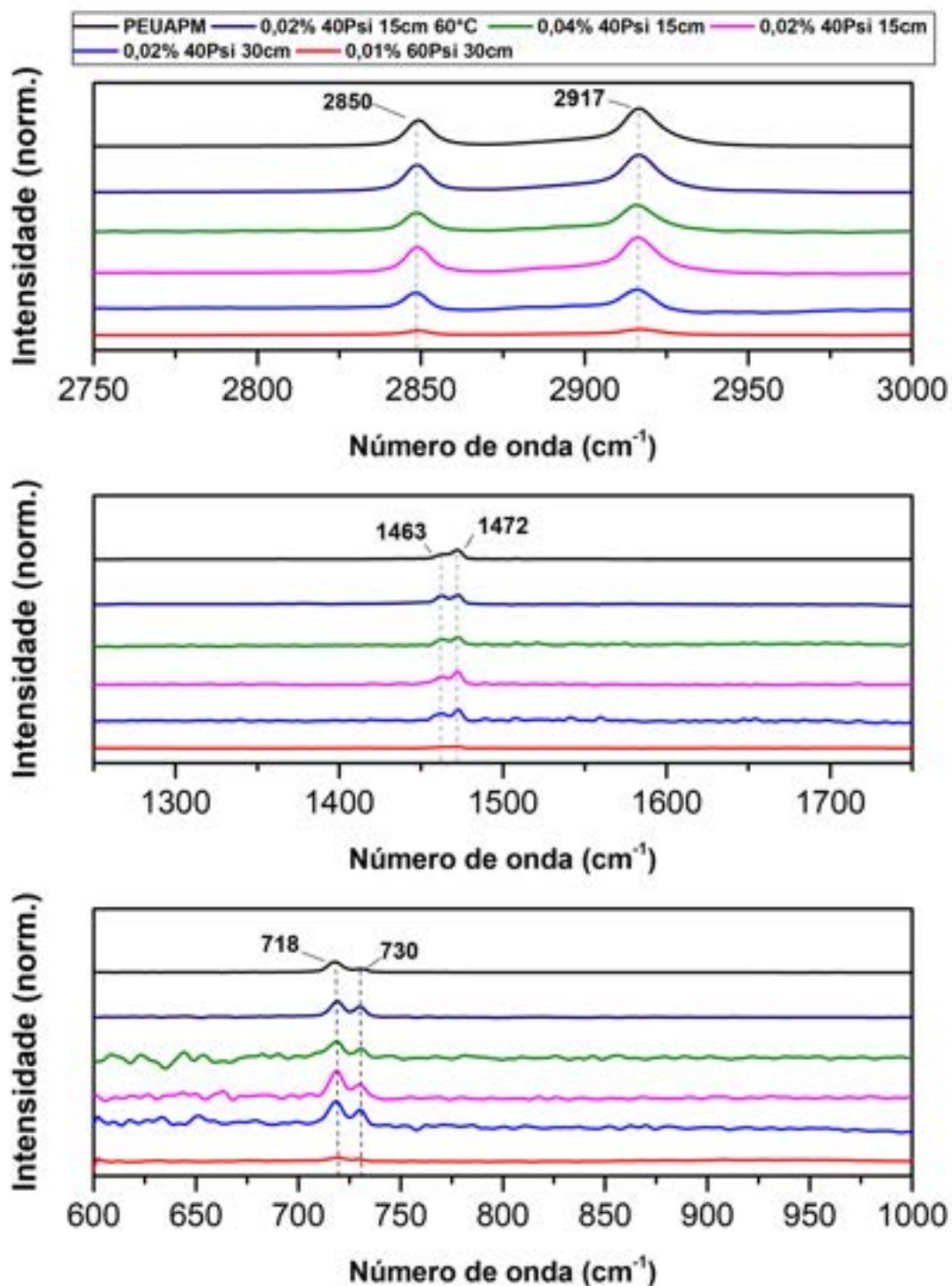


Figura 77 – Espectros de FTIR ATR do PEUAPM e das membranas de nanofibras produzidas a partir do alvo rotativo.

- Diâmetro médio de **150,57 nm**: 0,01% em peso de PEUAPM, pressão de injeção de 60 Psi, distância do coletor rotativo 30 cm.

Os valores brutos obtidos juntamente com as informações estatísticas são disponibilizados no apêndice O: ângulo de contato, no qual diferenças estatísticas entre as amostras foram confirmadas. A Figura 78 e a Tabela 17 exibem um comparativo das membranas de nanofibras de maior (230,36 nm) e menor (150,57 nm) diâmetros médios obtidos neste estudo, sem fazer distinção das diferentes condições de processamento. Quando comparados o maior e o menor valor de ângulo de contato obtidos observa-se uma redução considerável de 30% deste com o aumento do diâmetro médio das nanofibras.

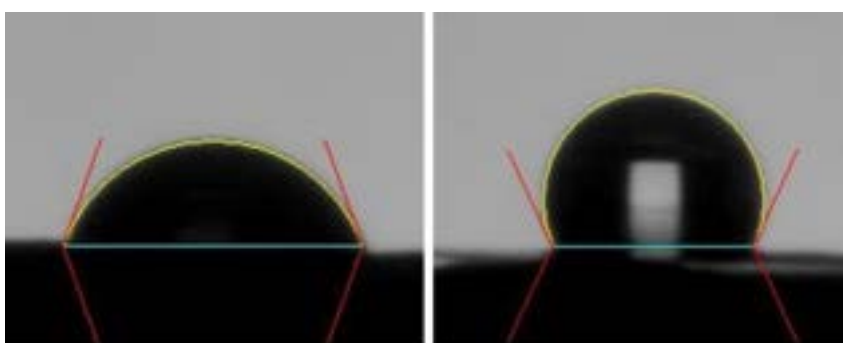


Figura 78 – Molhabilidade das membranas de nanofibras de PEUAPM obtidas em diferentes condições de processamento, com diâmetro médio de 230 nm (esquerda) e 150 nm (direita).

Tabela 17 – Propriedades superficiais de membranas PEUAPM, com o maior e o menor diâmetro médio obtidos neste estudo.

Diâmetro médio (nm)	Concentração (%)	Pressão de injeção (Psi)	Distância do alvo (cm)	Tipo de alvo	Ângulo de contato ( $\theta$ )
150,57	0,01	60	30	Rotativo	$107,1 \pm 6,74$
230,36	0,04	40	15	Rotativo	$74,91 \pm 4,20$

Todavia, sabe-se que as propriedades de superfície são influenciadas por fatores físicos e químicos diversos. Desta forma, a Figura 79 e a Tabela 18 apresentam uma comparação do processamento com concentração de 0,04%, pressão de injeção de 40 Psi e distância do alvo variando entre 15 e 30 cm. Percebe-se que o mesmo comportamento observado anteriormente quanto ao diâmetro médio é reproduzido nesta condição, apresentando uma redução no ângulo de contato em 20% com o aumento do diâmetro médio das nanofibras da membrana e a redução da distância do alvo. Logo, pode-se inferir que distância do alvo esta associada a uma melhor dispersão ou não das nanofibras na superfície de deposição para formação da membrana.

Na Figura 80 e na Tabela 19 são exibidos comparativos da condição de processamento com concentração de PEUAPM em 0,02%, pressão de injeção de 40 Psi e variação

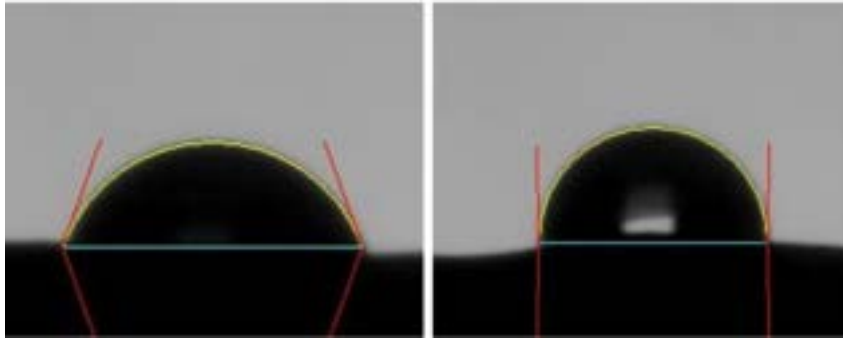


Figura 79 – Molhabilidade das membranas de nanofibras de PEUAPM obtidas nas seguintes condições de processamento de processamento: concentração de 0,04% m/v de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distancia do alvo rotativo variando entre 15 cm (esquerda) e 30 cm (direita).

Tabela 18 – Propriedades superficiais de membranas PEUAPM, produzidas em diferentes condições, mantendo-se a concentração de 0,04% e a pressão de injeção de 40 Psi.

Diâmetro médio (nm)	Concentração (%)	Pressão de injeção (Psi)	Distância do alvo (cm)	Tipo de alvo	Ângulo de contato ( $\theta$ )
226,92	0,04	40	30	Rotativo	94,20±2,44
230,36	0,04	40	15	Rotativo	74,91±4,21

da distância entre 15 cm e 30 cm, além da variação do tipo de alvo da deposição. Quando comparados os valores de ângulo de contato para o alvo rotativo sem aquecimento, com distâncias de 15 cm e 30 cm, observamos a redução de 6% do ângulo de contato a partir da redução da distancia do alvo, o que corrobora com o comportamento observado anteriormente, afirmando que uma melhor dispersão está diretamente associada à distância de deposição, como já discutido no capítulo de morfologia e diâmetro médio.

No entanto, o diâmetro médio não segue o mesmo princípio identificado inicialmente, onde o diâmetro médio era inversamente proporcional ao ângulo de contato. Outro comparativo realizado foi entre os tipos de alvo, rotativo com e sem aquecimento. O qual demonstrou uma ligeira redução do ângulo de contato, pouco significativa, de 1,5% para o alvo de deposição aquecido. Sugerindo não haver influência no aquecimento do alvo, para a temperatura estudada, no ângulo de contato.

Tabela 19 – Propriedades superficiais de membranas PEUAPM, produzidas em diferentes condições, mantendo-se a concentração de 0,02% e a pressão de injeção de 40 Psi.

Diâmetro médio (nm)	Concentração (%)	Pressão de injeção (Psi)	Distância do alvo (cm)	Tipo de alvo	Ângulo de contato ( $\theta$ )
183,23	0,02	40	15	Rotativo	103,22±2,77
191,61	0,02	40	15	Rotativo aquecido	101,64±4,66
227,34	0,02	40	30	Rotativo	109,87±8,70

A influência da concentração de PEUAPM também foi avaliada. A Figura 81



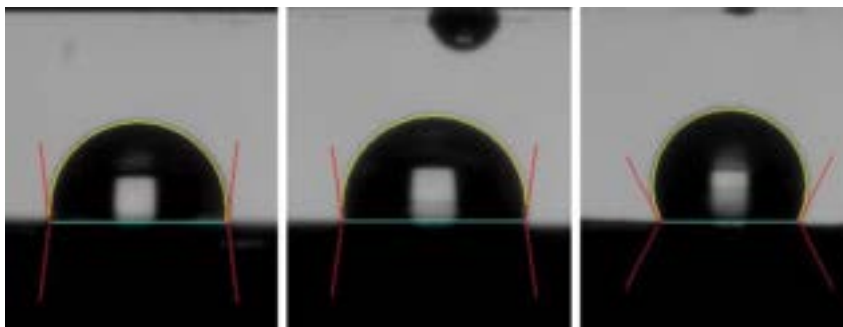


Figura 80 – Molhabilidade das membranas de nanofibras de PEUAPM obtidas nas seguintes condições de processamento de processamento: concentração de 0,02% m/v de PEUAPM, pressão de injeção de 40 Psi, distancia do alvo rotativo variando entre 15 cm (esquerda) e 30 cm (direita), e alvo rotativo aquecido em 15 cm (centro).

apresenta as linhas de tendências observadas para condições de processamento padronizadas em pressão de injeção de 40 Psi e alvo rotativo sem aquecimento. Para a distância do alvo em 15 cm, quando a concentração de polímero na membrana foi reduzida de 0,04% para 0,02%, observa-se que o ângulo de contato também é reduzido em 27%. De igual modo, a redução do ângulo de contato para o alvo posicionado à 30cm de distância é de 14%. Claramente, a concentração polimérica influencia diretamente nas propriedades superficiais das membranas de nanofibras produzidas. Desta forma, pode-se sugerir que poros formados por sobreposição de nanofibras mais finas devem ser menores do que pelas nanofibras com diâmetros maiores que são produzidas a partir de valores maiores de concentração, como já visto nos capítulos anteriores.

Constata-se que as nanofibras com diâmetros variados, produzidos por diferentes condições de processamento, impõem uma influência significativa nas propriedades superficiais das membranas de nanofibras de PEUAPM. Seja por efeito de variáveis físicas como a distância ou tipo de alvo de deposição ou por variáveis químicas, como a concentração polimérica. Comportamento este amplamente discutido na literatura, sendo particular de cada condição de processamento e material polimérico estudado (132) (133) (134).

Por meio das informações observadas neste estudo, podemos concluir que há uma tendência à hidrofiliidade superficial nas membranas de nanofibras de PEUAPM produzidas, uma vez que a combinação correta dos parâmetros quanto à concentração, tipo e distância de alvo influenciam diretamente na geometria da superfície e conseqüentemente nas suas propriedades, possibilitando a produção de superfícies altamente hidrofílicas. Em princípio, esse recurso seria útil para todas as aplicações em que a absorção de água é desejada, bem como a adesão e molhabilidade de outros materiais em sua superfície. Segundo as indicações de Farris (88) o processamento ao promover a formação de grupos hidroxila e carbonila favorecem as propriedades de molhabilidade e adesão, fenômeno investigado e confirmado neste estudo por meio das análises de FTIR. Além disso, a alta

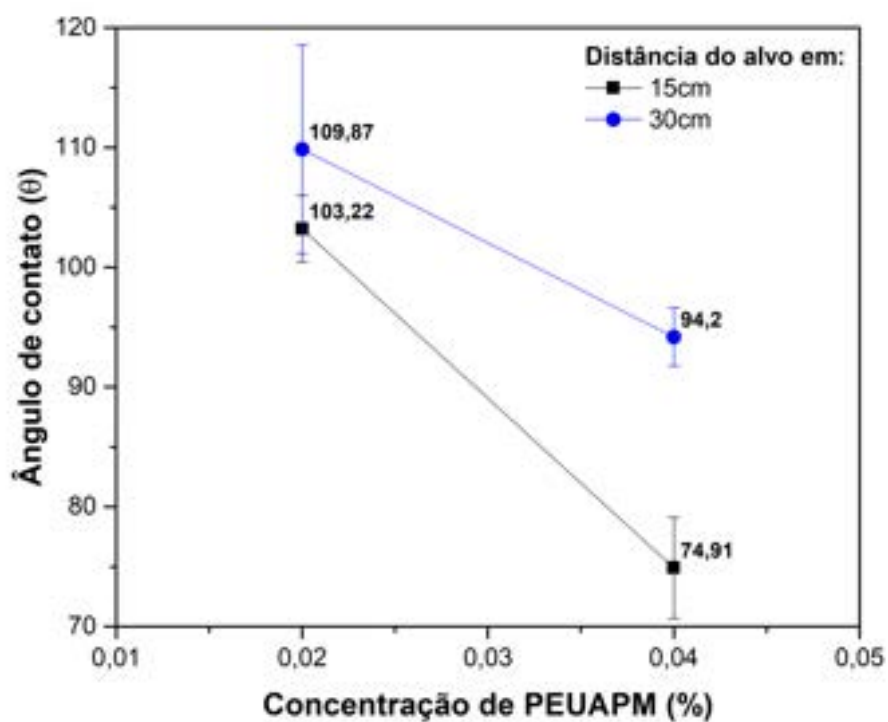


Figura 81 – Ângulo de contato das membranas de nanofibras de PEUAPM em função da concentração polimérica e da distância do alvo de deposição.

taxa de evaporação do solvente xileno pode induzir uma grande mudança morfológica na superfície do polímero, alterando assim a rugosidade da superfície.

## 5 CONCLUSÃO

Foram efetivamente desenvolvidas nanofibras do PEUAPM na forma de membranas. Para tal, foi utilizada a técnica de *solution blow spinning* a partir dos dispositivos desenvolvidos, que mostraram-se uma ferramenta adequada para a obtenção de fibras poliméricas com diâmetros nanométricos e aspecto homogêneo.

Comparações iniciais tiveram o objetivo de compreender o processo de fiação por sopro do PEUAPM e identificar os fatores que produziriam efeitos significativos sobre a morfologia da fibra. Observou-se que a concentração, a pressão de injeção e a distância de deposição desempenham um papel importante no controle da formação da fibra, influenciando tanto no diâmetro médio como também na morfologia.

A partir dos ajustes dos parâmetros foi possível a formação de nanofibras de PEUAPM com diâmetro médio variando na faixa de 150-325nm. Obtendo como condição de menor diâmetro médio a concentração de 0,01%*m/v* de PEUAPM, pressão de injeção de 60Psi e distância do alvo em 30cm.

As imagens de MEV não demonstraram grandes diferenças morfológicas entre as nanofibras produzidas nas condições pré-estabelecidas.

Os resultados de WAXD e DSC indicaram a presença de duas fases para o PEUAPM, ortorrômbica e monoclinica, e uma possível pseudofase correspondente a célula unitária hexagonal, fazendo-se necessária a realização de estudos complementares para validar sua reprodutibilidade.

Os espectros de infravermelho indicaram discreta degradação oxidativa e a presença de solvente residual para as nanofibras depositadas em alvo fixo, ao mesmo tempo que não apresentaram mudanças significativas para os alvos rotativos com ou sem aquecimento.

O comportamento térmico não pode ser determinado com exatidão devido às limitações metodológicas, como a baixa massa amostral das membranas de nanofibras e a resistência superficial observada para separar as membranas do substrato de deposição.

Através do ensaio de ângulo de contato foi revelada a possibilidade de ajustes nos parâmetros de processamento a fim de se obter propriedades superficiais mais hidrofílicas.

Assim sendo, o objetivo principal desta tese de produzir nanofibras de PEUAPM via *solution blow spinning*, foi alcançado, juntamente com os objetivos específicos de desenvolvimento de um sistema SBS capaz de processar o PEUAPM, a avaliação dos parâmetros de otimização do processamento e a caracterização inicial das nanofibras produzidas, que também foram cumpridos.

## 6 TRABALHOS CIENTÍFICOS OBTIDOS A PARTIR DESTA TESE

### **Aceitos para publicação em periódicos nacionais**

Karollyne Gomes de Castro Monsores, Anderson Oliveira da Silva, Ricardo Pondé Weber, Marcos Lopes Dias, Aplicação do método de solution blow spinning para a obtenção de nanofibras de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), Revista Militar de Ciência e Tecnologia, ISSN 2316-4522.

### **Publicados em periódicos internacionais**

Karollyne Gomes de Castro Monsores, Anderson Oliveira da Silva, Suzane de Sant' Ana Oliveira, Ricardo Pondé Weber, Marcos Lopes Dias, Production of nanofibers from solution blow spinning (SBS), Journal of Materials Research and Technology, Volume 16, 2022, Pages 1824-1831, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.098>.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo desenvolvido nesta Tese o qual apresenta grande potencial em diversas aplicações, pode ser prosseguido por meio das seguintes linhas de pesquisa:

- Investigar a possibilidade de um solvente mais natural em substituição ao xileno;
- Aumentar a eficiência da produção por meio da otimização das variáveis de solução e de processo;
- Investigar e caracterizar a influência da viscosidade intrínseca no diâmetro médio e na morfologia das nanofibras produzidas;
- Avaliar a rugosidade superficiais das nanofibras por microscopia de força atômica (AFM);
- Investigar e caracterizar as propriedades mecânicas por análise dinâmico mecânica (DMA) em função das variáveis otimizadas;
- Estudar como a interconectividade dos poros pela interconectividade das fibras pode contribuir ou prejudicar as propriedades de barreira em função do tempo.

## REFERÊNCIAS

- 1 FARIAS, J. d.; SANSON, F.; CALUMBY, R. *Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM): Propriedades, processamento e aplicações*. [S.l.]: Anais, 2007.
- 2 BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, Elsevier, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.
- 3 DEFRATES, K. G.; MOORE, R.; BORGESI, J.; LIN, G.; MULDERIG, T.; BEACHLEY, V.; HU, X. Protein-based fiber materials in medicine: A review. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 7, p. 457, 2018.
- 4 COUTINHO, F.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. d. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 13, p. 01–13, 2003.
- 5 KURTZ, S. M. *The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*. [S.l.]: Elsevier, 2004.
- 6 ALVES, A. L.; NASCIMENTO, L. F.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 14, n. 2, p. 105–111, 2004.
- 7 Braskem. *Ultra High Molecular Weight Polyethylene UTEC6540*. 2015. <<https://www.braskem.com.br/utec/product-search?p=456>>. Accessed: 2022-6-9.
- 8 HEARLE, J. W. The 20th-century revolution in textile machines and processes. part 1: Spinning and weaving. *Industrial Archaeology Review*, Taylor & Francis, v. 35, n. 2, p. 87–99, 2013.
- 9 HEARLE, J. W. The 20th-century revolution in textile machines and processes. part 2: textured yarns and other technologies. *Industrial Archaeology Review*, Taylor & Francis, v. 36, n. 1, p. 32–47, 2014.
- 10 DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of electrostatics*, Elsevier, v. 35, n. 2-3, p. 151–160, 1995.
- 11 GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 2007.
- 12 MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.
- 13 SILL, T. J.; RECUM, H. A. V. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, Elsevier, v. 29, n. 13, p. 1989–2006, 2008.
- 14 WENDORFF, J. H.; AGARWAL, S.; GREINER, A. *Electrospinning: materials, processing, and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

- 15 REIN, D. M.; SHAVIT-HADAR, L.; KHALFIN, R.; COHEN, Y.; SHUSTER, K.; ZUSSMAN, E. Electrospinning of ultrahigh-molecular-weight polyethylene nanofibers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley Online Library, v. 45, n. 7, p. 766–773, 2007.
- 16 MANO, E. B. *Introdução a polímeros*. [S.l.]: Edgar Blücher, 2001.
- 17 ODIAN, G. *Principles of polymerization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.
- 18 CAROTHERS, W. H. Studies on polymerization and ring formation. i. an introduction to the general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 51, n. 8, p. 2548–2559, 1929.
- 19 FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. [S.l.]: Cornell university press, 1953.
- 20 JR, S. V. C. Ciência dos polímeros. *Artiber editora, São Paulo*, p. 110–115, 2002.
- 21 DAVISSON, C. J. The discovery of electron waves. *The Bell System Technical Journal*, Nokia Bell Labs, v. 17, n. 3, p. 475–482, 1938.
- 22 JR, E. H. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 8, n. 2, p. 6–9, 1998.
- 23 MITTAL, V. *High performance polymers and engineering plastics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 24 ARISMAN, R.; MELTON, G.; PETERS, E. 2-engineering thermoplastics. *Applied Plastics Engineering Handbook*, William Andrew Publishing Location Oxford, p. 7–21, 2011.
- 25 MITTAL, V. *Manufacturing of nanocomposites with engineering plastics*. Woodhead Publishing, 2015.
- 26 ISLABÃO, G. I. d. Blendas de polietileno de ultra alto peso molar (peuapm) com polietileno linear de média densidade (pelmd) para rotomoldagem. 2005.
- 27 AGUIAR, V. O.; PITA, V. J.; MARQUES, M. d. F. V. Nanocomposites of ultrahigh molar mass polyethylene and modified carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 136, n. 19, p. 47459, 2019.
- 28 PIRES, E. N. et al. Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. Florianópolis, SC, 2009.
- 29 PIRES, J. S. C. *Fibras naturais: Características químicas e potenciais aplicações*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.
- 30 SILVA, C. O. da; SILVA, F. N. da; BANNA, W. R. E.; NASCIMENTO, W. A. do. Uso das fibras do caroço do açaí como fase dispersa em compósitos de matriz termoplástica: uma revisão bibliográfica use of açai lump fibers as dispersed phase in thermoplastic matrix composites: a bibliographic review. *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 4, p. 28654–28679, 2022.
- 31 FELDENS, N. E. de A.; LUVISON, C. M. da S.; INEIA, A.; JUNIOR, L. d. S. L. Análise da evolução da pesquisa em reforço com fibras na engenharia civil: Um estudo bibliométrico. *Revista Destaques Acadêmicos*, v. 13, n. 4, 2022.

- 32 SILVA, E. J. d.; SILVA, P. D. d.; MARQUES, M. L.; JUNIOR, C. F.; GARCIA, F. C.; LUZARDO, F. H. Resistência à compressão de argamassas em função da adição de fibra de coco. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, SciELO Brasil, v. 18, p. 1268–1273, 2014.
- 33 LEWIN, M.; SELLO, S. B. et al. Chemical processing of fibers and fabrics. M. Dekker, 1983.
- 34 CHEN, L.; CARO, F.; CORBETT, C. J.; DING, X. Estimating the environmental and economic impacts of widespread adoption of potential technology solutions to reduce water use and pollution: Application to china's textile industry. *Environmental Impact Assessment Review*, Elsevier, v. 79, p. 106293, 2019.
- 35 KAMPA, Ł.; SADOWSKI, Ł.; KRÓLICKA, A. The use of synthetic and natural fibers in epoxy coatings: A comparative mechanical and economic analysis. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier, p. 103017, 2021.
- 36 AHMED, M. M.; DHAKAL, H.; ZHANG, Z.; BAROUNI, A.; ZAHARI, R. Enhancement of impact toughness and damage behaviour of natural fibre reinforced composites and their hybrids through novel improvement techniques: A critical review. *Composite Structures*, Elsevier, v. 259, p. 113496, 2021.
- 37 CESA, F. S.; TURRA, A.; BARUQUE-RAMOS, J. Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: a review from textile perspective with a focus on domestic washings. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 598, p. 1116–1129, 2017.
- 38 KATASHIMA, T.; MALAY, A. D.; NUMATA, K. Chemical modification and biosynthesis of silk-like polymers. *Current Opinion in Chemical Engineering*, Elsevier, v. 24, p. 61–68, 2019.
- 39 KARIMAH, A.; RIDHO, M. R.; MUNAWAR, S. S.; ADI, D. S.; DAMAYANTI, R.; SUBIYANTO, B.; FATRIASARI, W.; FUDHOLI, A. et al. A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite: Characteristics, and utilizations. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 13, p. 2442–2458, 2021.
- 40 SANJAY, M.; MADHU, P.; JAWAID, M.; SENTHAMARAIKANNAN, P.; SENTHIL, S.; PRADEEP, S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 172, p. 566–581, 2018.
- 41 DSM. *Fibra Dyneema®*. 2018. <[https://www.dsm.com/products/dyneema/pt\\_BR/tecnologias-dyneema/dyneema-form-factors/fiber.html](https://www.dsm.com/products/dyneema/pt_BR/tecnologias-dyneema/dyneema-form-factors/fiber.html)>. Accessed: 2022-6-9.
- 42 MATERIAIS de alta performance – DuPont™ Tensylon™. <<http://www.dupont.com.br/produtos-e-servicos/equipamentos-protecao-pessoal/blindagem-veicular/produtos/tensylon.html>>. Accessed: 2022-6-9.
- 43 Honeywell. *Fibra Spectra | Honeywell Spectra®*. 2018. <<https://www.packagingcomposites-honeywell.com/spectra/product-info/spectra-fiber/>>. Accessed: 2022-6-9.
- 44 MIN, T.; ZHOU, L.; SUN, X.; DU, H.; ZHU, Z.; WEN, Y. Electrospun functional polymeric nanofibers for active food packaging: A review. *Food Chemistry*, Elsevier, p. 133239, 2022.



- 45 MALISZEWSKA, I.; CZAPKA, T. Electrospun polymer nanofibers with antimicrobial activity. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 9, p. 1661, 2022.
- 46 YU, S.; TAI, Y.; MILAM-GUERRERO, J.; NAM, J.; MYUNG, N. V. Electrospun organic piezoelectric nanofibers and their energy and bio applications. *Nano Energy*, Elsevier, p. 107174, 2022.
- 47 LIU, R.; HOU, L.; YUE, G.; LI, H.; ZHANG, J.; LIU, J.; MIAO, B.; WANG, N.; BAI, J.; CUI, Z. et al. Progress of fabrication and applications of electrospun hierarchically porous nanofibers. *Advanced Fiber Materials*, Springer, p. 1–27, 2022.
- 48 NAYL, A. A.; ABD-ELHAMID, A. I.; AWWAD, N. S.; ABDELGAWAD, M. A.; WU, J.; MO, X.; GOMHA, S. M.; ALY, A. A.; BRÄSE, S. Review of the recent advances in electrospun nanofibers applications in water purification. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 8, p. 1594, 2022.
- 49 COSTA, S. M.; FANGUEIRO, R.; FERREIRA, D. P. Drug delivery systems for photodynamic therapy: The potentiality and versatility of electrospun nanofibers. *Macromolecular Bioscience*, Wiley Online Library, v. 22, n. 5, p. 2100512, 2022.
- 50 ZAAROUR, B.; ALHINNAWI, M. F. A comprehensive review on branched nanofibers: Preparations, strategies, and applications. *Journal of Industrial Textiles*, SAGE Publications Sage UK: London, England, p. 15280837221083031, 2022.
- 51 CHAUDHARY, K.; KANDASUBRAMANIAN, B. Self-healing nanofibers for engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 61, n. 11, p. 3789–3816, 2022.
- 52 STOJANOVSKA, E.; CANBAY, E.; PAMPAL, E. S.; CALISIR, M. D.; AGMA, O.; POLAT, Y.; SIMSEK, R.; GUNDOGDU, N. S.; AKGUL, Y.; KILIC, A. A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 87, p. 83783–83801, 2016.
- 53 ALMEIDA, N. A.; MARTINS, P. M.; TEIXEIRA, S.; SILVA, J. A. Lopes da; SENCADAS, V.; KÜHN, K.; CUNIBERTI, G.; LANCEROS-MENDEZ, S.; MARQUES, P. A. Tio<sub>2</sub>/graphene oxide immobilized in p (vdf-trfe) electrospun membranes with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance. *Journal of materials science*, Springer, v. 51, n. 14, p. 6974–6986, 2016.
- 54 TURI, E. Thermal characterization of polymeric materials. Elsevier, 2012.
- 55 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*, ACS Publications, v. 3, n. 3, p. 249–254, 2014.
- 56 LIM, C. T. et al. Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 70, p. 1–17, 2017.
- 57 KANG, S.; ZHAO, K.; YU, D.-G.; ZHENG, X.; HUANG, C. Advances in biosensing and environmental monitoring based on electrospun nanofibers. *Advanced Fiber Materials*, Springer, p. 1–32, 2022.

- 58 YIN, Y.; HUANG, P.; HAN, Z.; WEI, G.; ZHOU, C.; WEN, J.; SU, B.; WANG, X.; WANG, Y. Collagen nanofibers facilitated presynaptic maturation in differentiated neurons from spinal-cord-derived neural stem cells through mapk/erk1/2-synapsin i signaling pathway. *Biomacromolecules*, ACS Publications, v. 15, n. 7, p. 2449–2460, 2014.
- 59 YAN, E.; FAN, Y.; SUN, Z.; GAO, J.; HAO, X.; PEI, S.; WANG, C.; SUN, L.; ZHANG, D. Biocompatible core–shell electrospun nanofibers as potential application for chemotherapy against ovary cancer. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 41, p. 217–223, 2014.
- 60 SONG, G.; LI, J.; ZHU, J.; YU, J.; WANG, Y.; HU, Z. Preparation and characterization of ternary poly (arylene ether sulfone) nanofibrous membranes via solution-blowing with phthalein group in the main chain. *Current Nanoscience*, Bentham Science Publishers, v. 14, n. 6, p. 463–473, 2018.
- 61 ZHANG, X.; LV, J.; YIN, X.; LI, Z.; LIN, Q.; ZHU, L. Nanofibrous polystyrene membranes prepared through solution blow spinning with an airbrush and the facile application in oil recovery. *Applied Physics A*, Springer, v. 124, n. 5, p. 1–10, 2018.
- 62 LIU, F.; SARICA OGLU, F. T.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; BRIDGES, D. F.; TAKEOKA, G. R.; WU, V. C.; CHIOU, B.-S.; WOOD, D. F.; MCHUGH, T. H.; ZHONG, F. Preparation of fish skin gelatin-based nanofibers incorporating cinnamaldehyde by solution blow spinning. *International journal of molecular sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 19, n. 2, p. 618, 2018.
- 63 MERCANTE, L. A.; FACURE, M. H.; LOCILENTO, D. A.; SANFELICE, R. C.; MIGLIORINI, F. L.; MATTOSO, L. H.; CORREA, D. S. Solution blow spun pmma nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as an efficient dye adsorbent. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 17, p. 9087–9094, 2017.
- 64 DIAS, Y.; GIMENES, T.; TORRES, S.; MALMONGE, J.; GUALDI, A.; PAULA, F. D. PvdF/ni fibers synthesis by solution blow spinning technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 29, n. 1, p. 514–518, 2018.
- 65 SHI, L.; ZHUANG, X.-p.; CHENG, B.-w.; TAO, X.-x.; KANG, W.-m. Solution blowing of poly (dimethylsiloxane)/nylon 6 nanofiber mats for protective applications. *Chinese Journal of Polymer Science*, Springer, v. 32, n. 6, p. 786–792, 2014.
- 66 COOLEY, J. F. *Apparatus for electrically dispersing fluids*. [S.l.]: Google Patents, 1902. US Patent 692,631.
- 67 TUCKER, N.; STANGER, J. J.; STAIGER, M. P.; RAZZAQ, H.; HOFMAN, K. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 7, n. 2\_suppl, p. 155892501200702S10, 2012.
- 68 BURGER, C.; HSIAO, B.; CHU, B. “nanofibrous materials and their applications”, rev. *Mater. Res*, v. 36, p. 333–368, 2006.
- 69 CAI, N.; DAI, Q.; WANG, Z.; LUO, X.; XUE, Y.; YU, F. Toughening of electrospun poly (l-lactic acid) nanofiber scaffolds with unidirectionally aligned halloysite nanotubes. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 50, n. 3, p. 1435–1445, 2015.

- 70 ANDREADY, A. Science and technology of polymer nanofibres. *John Wiley and Sons*, v. 1, p. 1–420, 2008.
- 71 COSTA, R. G.; OLIVEIRA, J. E. d.; PAULA, G. F. d.; PICCIANI, P. H. d. S.; MEDEIROS, E. S. d.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. Electrospinning of polymers in solution: part i: theoretical foundation. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 22, p. 170–177, 2012.
- 72 PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue engineering*, Mary Ann Liebert, Inc. 2 Madison Avenue Larchmont, NY 10538 USA, v. 12, n. 5, p. 1197–1211, 2006.
- 73 BEACHLEY, V.; WEN, X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 29, n. 3, p. 663–668, 2009.
- 74 MIRJALILI, M.; ZOHOORI, S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Springer, v. 6, n. 3, p. 207–213, 2016.
- 75 BUTTAFOCO, L.; KOLKMAN, N. G.; ENGBERS-BUIJTENHUIJS, P.; POOT, A. A.; DIJKSTRA, P. J.; VERMES, I.; FEIJEN, J. Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications. *Biomaterials*, Elsevier, v. 27, n. 5, p. 724–734, 2006.
- 76 HUAN, S.; LIU, G.; HAN, G.; CHENG, W.; FU, Z.; WU, Q.; WANG, Q. Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 5, p. 2718–2734, 2015.
- 77 BOGNITZKI, M.; BECKER, M.; GRAESER, M.; MASSA, W.; WENDORFF, J. H.; SCHAPER, A.; WEBER, D.; BEYER, A.; GÖLZHÄUSER, A.; GREINER, A. Preparation of sub-micrometer copper fibers via electrospinning. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 18, n. 18, p. 2384–2386, 2006.
- 78 POL, V. G.; KOREN, E.; ZABAN, A. Fabrication of continuous conducting gold wires by electrospinning. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 20, n. 9, p. 3055–3062, 2008.
- 79 WANG, Z.; LIU, L. Synthesis and ethanol sensing properties of fe-doped sno2 nanofibers. *Materials Letters*, Elsevier, v. 63, n. 11, p. 917–919, 2009.
- 80 KHAN, N. Applications of electrospun nanofibers in the biomedical field. *SURG Journal*, v. 5, n. 2, p. 63–73, 2012.
- 81 JAWOREK, A.; SOBCZYK, A. T. Electrospinning route to nanotechnology: An overview. *Journal of electrostatics*, Elsevier, v. 66, n. 3-4, p. 197–219, 2008.
- 82 ZHANG, X.; LU, Y. Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews*, Taylor & Francis, v. 54, n. 4, p. 677–701, 2014.
- 83 VALIPOURI, A.; RAVANDI, S. A. H.; PISHEVAR, A.; PĂRĂU, E. I. Experimental and numerical study on isolated and non-isolated jet behavior through centrifuge spinning system. *International Journal of Multiphase Flow*, Elsevier, v. 69, p. 93–101, 2015.

- 84 OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S.; CARDOZO, L.; VOLL, F.; MADUREIRA, E. H.; MATTOSO, L. H. C.; ASSIS, O. B. G. Development of poly (lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 33, n. 2, p. 844–849, 2013.
- 85 CENA, C.; SILVA, M.; MALMONGE, L.; MALMONGE, J. Poly (vinyl pyrrolidone) sub-microfibers produced by solution blow spinning. *Journal of Polymer Research*, Springer, v. 25, n. 11, p. 1–8, 2018.
- 86 SALVA, J. M.; GUTIERREZ, D. D.; CHING, L. A.; UCAB, P. M.; CASCON, H.; TAN, N. P. Solution blow spinning (sbs)-assisted synthesis of well-defined carboxymethyl cellulose (cmc) nanowhiskers. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 29, n. 50, p. 50LT01, 2018.
- 87 LI, J.; LUO, K.; YU, J.; WANG, Y.; ZHU, J.; HU, Z. Promising free-standing polyimide membrane via solution blow spinning for high performance lithium-ion batteries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 57, n. 36, p. 12296–12305, 2018.
- 88 DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016.
- 89 SILVA, T. H.; OLIVEIRA, J. E. d.; MEDEIROS, E. S. d. Obtenção de micro e nanofibras de pvc pela técnica de fiação por sopro em solução. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 25, p. 229–235, 2015.
- 90 OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Properties of poly (lactic acid) and poly (ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 129, n. 6, p. 3672–3681, 2013.
- 91 OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H.; 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*, Hindawi, v. 2013, 2013.
- 92 CARRIZALES, C.; PELFREY, S.; RINCON, R.; EUBANKS, T. M.; KUANG, A.; MCCLURE, M. J.; BOWLIN, G. L.; MACOSSAY, J. Thermal and mechanical properties of electrospun pmma, pvc, nylon 6, and nylon 6, 6. *Polymers for Advanced Technologies*, Wiley Online Library, v. 19, n. 2, p. 124–130, 2008.
- 93 CENA, C. R.; LARIOS, G. S.; BICA, M. R.; FREITAS, G. Q.; CANASSA, T. A.; TORSONI, G. B. Desenvolvimento de um sistema blow-spinning de baixo custo: obtenção de microfibras e nanofibras poliméricas e compósitas. *Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada*, v. 2, n. 2, 2015.
- 94 REIN, D. M.; COHEN, Y.; LIPP, J.; ZUSSMAN, E. Elaboration of ultra-high molecular weight polyethylene/carbon nanotubes electrospun composite fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, Wiley Online Library, v. 295, n. 11, p. 1003–1008, 2010.
- 95 BAJI, A.; MAI, Y.-W.; WONG, S.-C.; ABTAHI, M.; CHEN, P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites science and technology*, Elsevier, v. 70, n. 5, p. 703–718, 2010.

- 96 AL-HAZEEM, N. Z. A. Nanofibers and electrospinning method. *Nov. Nanomater.-Synth. Appl.*, George Kyzas, ed., InTechOpen, p. 191–210, 2018.
- 97 TUTAK, W.; SARKAR, S.; LIN-GIBSON, S.; FAROOQUE, T. M.; JYOTSNENDU, G.; WANG, D.; KOHN, J.; BOLIKAL, D.; JR, C. G. S. The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds. *Biomaterials*, Elsevier, v. 34, n. 10, p. 2389–2398, 2013.
- 98 CUI, W.; LI, X.; ZHOU, S.; WENG, J. Investigation on process parameters of electrospinning system through orthogonal experimental design. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 103, n. 5, p. 3105–3112, 2007.
- 99 PATRA, S.; EASTEAL, A.; BHATTACHARYYA, D. Parametric study of manufacturing poly (lactic) acid nanofibrous mat by electrospinning. *Journal of materials science*, Springer, v. 44, n. 2, p. 647–654, 2009.
- 100 ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *polymer*, Elsevier, v. 43, n. 16, p. 4403–4412, 2002.
- 101 DIAS, G. M. de S. *Modelo epidemiológico SIR aplicado a redes Tolerantes a Atrasos e Desconexões*. 134 p. Mestrado em Sistemas e Computação — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013. 31 nov. de 2015. Disponível em: <[http://www.comp.ime.ub.br/images/repositorio-dissertacoes/2013-Gabriela\\\_Dias.pdf](http://www.comp.ime.ub.br/images/repositorio-dissertacoes/2013-Gabriela\_Dias.pdf)>.
- 102 BOLBASOV, E.; ANISSIMOV, Y.; PUSTOVOYTOV, A.; KHLUSOV, I.; ZAITSEV, A.; ZAITSEV, K.; LAPIN, I.; TVERDOKHLEBOV, S. Ferroelectric polymer scaffolds based on a copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride: Fabrication and properties. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 40, p. 32–41, 2014.
- 103 DALTON, P. D.; KLINKHAMMER, K.; SALBER, J.; KLEE, D.; MÖLLER, M. Direct in vitro electrospinning with polymer melts. *Biomacromolecules*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 686–690, 2006.
- 104 ZARGHAM, S.; BAZGIR, S.; TAVAKOLI, A.; RASHIDI, A. S.; DAMERCHELY, R. The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 7, n. 4, p. 155892501200700414, 2012.
- 105 LOU, H.; LI, W.; LI, C.; WANG, X. Systematic investigation on parameters of solution blown micro/nanofibers using response surface methodology based on box-behnken design. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 130, n. 2, p. 1383–1391, 2013.
- 106 KAELBLE, D. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *The Journal of Adhesion*, Taylor & Francis, v. 2, n. 2, p. 66–81, 1970.
- 107 RUSSELL, K.; HUNTER, B.; HEYDING, R. Monoclinic polyethylene revisited. *Polymer*, Elsevier, v. 38, n. 6, p. 1409–1414, 1997.
- 108 LITVINOV, V.; XU, J.; MELIAN, C.; DEMCO, D.; MOLLER, M.; SIMMELINK, J. Morphology, chain dynamics, and domain sizes in highly drawn gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene fibers at the final stages of drawing by saxs, waxes, and 1h solid-state nmr. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 44, n. 23, p. 9254–9266, 2011.

- 109 FRYE, C.; WARD, I.; DOBB, M.; JOHNSON, D. Direct measurements of crystallite size distribution in ultra-high modulus polyethylene fibres. *Polymer*, Elsevier, v. 20, n. 11, p. 1310–1312, 1979.
- 110 HU, X.-P.; HSIEH, Y.-L. Crystallite sizes and lattice distortions of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers. *Polymer journal*, Nature Publishing Group, v. 30, n. 10, p. 771–774, 1998.
- 111 ROCHA, L. F. M.; CORDEIRO, S. B.; FERREIRA, L. C.; RAMOS, F. J. H.; MARQUES, M. de F. et al. Effect of carbon fillers in ultrahigh molecular weight polyethylene matrix prepared by twin-screw extrusion. *Materials Sciences and Applications*, Scientific Research Publishing, v. 7, n. 12, p. 863, 2016.
- 112 TSINAS, Z.; FORSTER, A. L.; AL-SHEIKHLY, M. Oxidation reactions in kink banded regions of uhmpe fiber-based laminates used in body armor: A mechanistic study. *Polymer degradation and stability*, Elsevier, v. 154, p. 103–114, 2018.
- 113 AN, M.-f.; LV, Y.; XU, H.-j.; GU, Q.; WANG, Z.-b. Structure and properties of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers with high gel solution concentration. *Chinese Journal of Polymer Science*, Springer, v. 35, n. 4, p. 524–533, 2017.
- 114 GAUR, U.; WUNDERLICH, B. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. ii. polyethylene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and . . . , v. 10, n. 1, p. 119–152, 1981.
- 115 ZENKE, D.; HIRTE, R.; WEIGEL, P. Dsc investigation of high-strength and high-modulus polyethylene fibers. *Journal of thermal analysis*, Springer, v. 33, n. 4, p. 1171–1176, 1988.
- 116 HSIEH, Y.-L.; JU, J. Melting behavior of ultra-high modulus and molecular weight polyethylene (uhmwpe) fibers. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 53, n. 3, p. 347–354, 1994.
- 117 BOLLER, A.; WUNDERLICH, B. Multiple melting peak analysis with gel-spun ultra-high molar mass polyethylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV . . . , v. 49, n. 1, p. 343–349, 1997.
- 118 PEACOCK, A. *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. [S.l.]: CRC press, 2000.
- 119 KIHIO, H.; PETERLIN, A.; GEIL, P. Polymer deformation. vi. twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 35, n. 5, p. 1599–1605, 1964.
- 120 GIENIEWSKI, C.; MOORE, R. Deformation and structure of cylindrical" spherulites" in transcrystalline polyethylene. detection and characterization of the pseudomonoclinic crystalline component. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 2, n. 4, p. 385–394, 1969.
- 121 SETO, T.; HARA, T.; TANAKA, K. Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 7, n. 1, p. 31, 1968.

- 122 WANG, X.; ZHENG, H.; SUN, Y. Study on structures and properties of ultra-hot drawing uhmwpe fibers fabricated via dry spinning method. *Journal of Polymer Engineering*, De Gruyter, v. 38, n. 9, p. 863–870, 2018.
- 123 WANG, F.; LIU, L.; XUE, P.; JIA, M. Crystal structure evolution of uhmwpe/hdpe blend fibers prepared by melt spinning. *Polymers*, MDPI, v. 9, n. 3, p. 96, 2017.
- 124 GULMINE, J.; JANISSEK, P.; HEISE, H.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by ftir. *Polymer testing*, Elsevier, v. 21, n. 5, p. 557–563, 2002.
- 125 TEODORU, S.; KUSANO, Y.; ROZLOSNIK, N.; MICHELSEN, P. K. Continuous plasma treatment of ultra-high-molecular-weight polyethylene (uhmwpe) fibres for adhesion improvement. *Plasma Processes and Polymers*, Wiley Online Library, v. 6, n. S1, p. S375–S381, 2009.
- 126 John Wiley & Sons, Inc. *P-xylene SpectraBase*. [S.l.]: Wiley. <<https://spectrabase.com/spectrum/G7WHEoR6beL>>. Accessed: 2022-7-2.
- 127 SCHNABEL, W. Polymer degradation. *Principles and Practical Applications*, Cral Hnaser Verlag, 1982.
- 128 COLLIER, J. P.; SPERLING, D. K.; CURRIER, J. H.; SUTULA, L. C.; SAUM, K. A.; MAYOR, M. B. Impact of gamma sterilization on clinical performance of polyethylene in the knee. *The Journal of arthroplasty*, Elsevier, v. 11, n. 4, p. 377–389, 1996.
- 129 LAZÁR, M. *Free radicals in chemistry and biology*. [S.l.]: CRC press, 1989.
- 130 WINSLOW, F.; HELLMAN, M.; MATREYEK, W.; STILLIS, S. Autoxidation of semicrystalline polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library, v. 6, n. 3, p. 273–278, 1966.
- 131 MOURAD, A.-H.; FOUAD, H.; ELLEITHY, R. Impact of some environmental conditions on the tensile, creep-recovery, relaxation, melting and crystallinity behaviour of uhmwpe-gur 410-medical grade. *Materials & Design*, Elsevier, v. 30, n. 10, p. 4112–4119, 2009.
- 132 NURAJE, N.; KHAN, W. S.; LEI, Y.; CEYLAN, M.; ASMATULU, R. Superhydrophobic electrospun nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 6, p. 1929–1946, 2013.
- 133 LI, T.; WANG, Z.; ZHANG, H.; HU, Z.; YU, J.; WANG, Y. Effect of aramid nanofibers on interfacial properties of high performance fiber reinforced composites. *Composite Interfaces*, Taylor & Francis, v. 29, n. 3, p. 312–326, 2022.
- 134 ELSHERBINY, D. A.; ABDELGAWAD, A. M.; EL-NAGGAR, M. E.; HEMDAN, B. A.; GHAZANFARI, S.; JOCKENHÖVEL, S.; ROJAS, O. J. Bioactive tri-component nanofibers from cellulose acetate/lignin//n-vanillidene-phenylthiazole copper-(ii) complex for potential diaper dermatitis control. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, v. 205, p. 703–718, 2022.

## APÊNDICE A – PROJETO DO ALVO FIXO



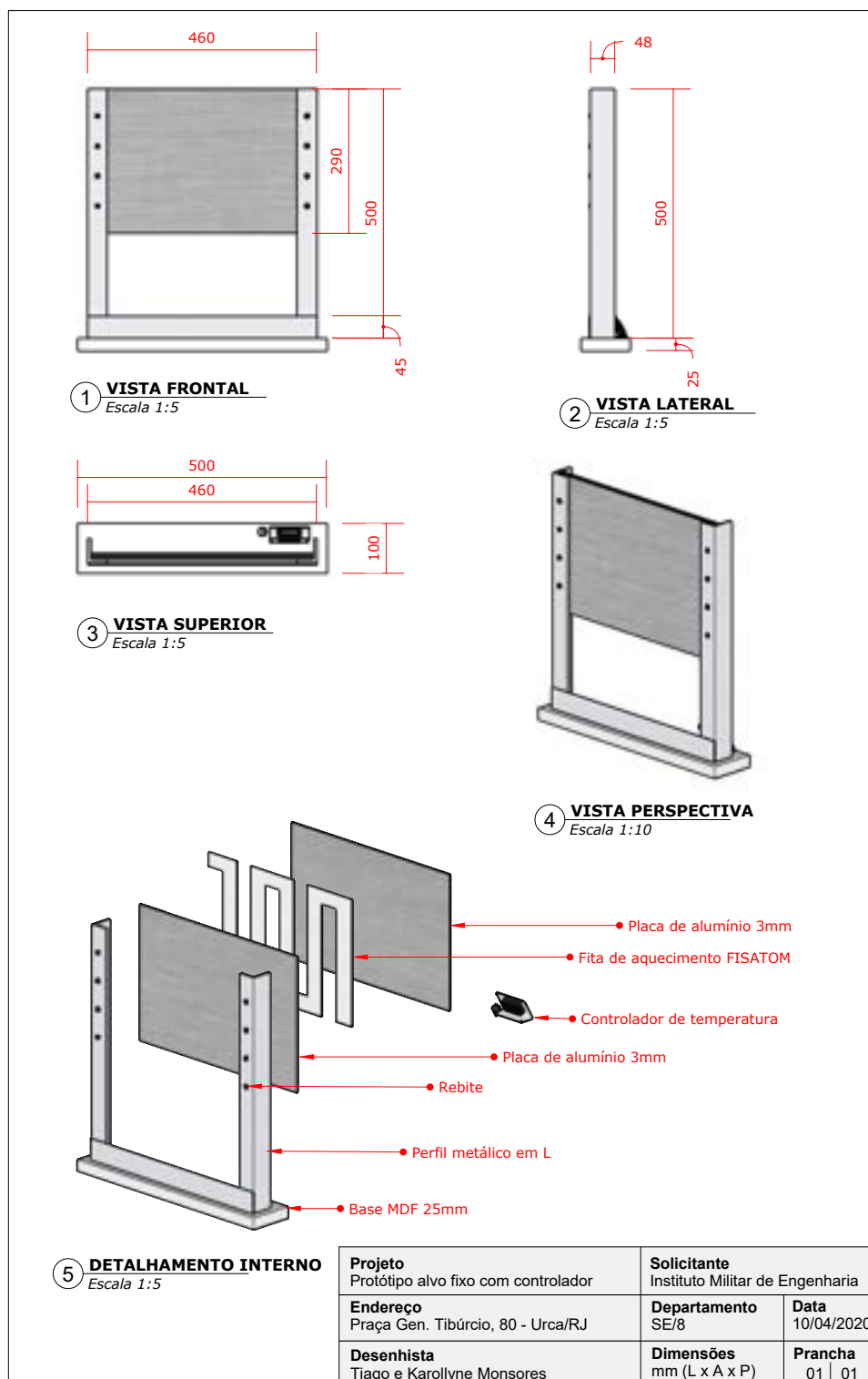


Figura 82 – Projeto protótipo alvo fixo com controle de temperatura.

## APÊNDICE B – PROJETO DO ALVO DISCO ROTATIVO

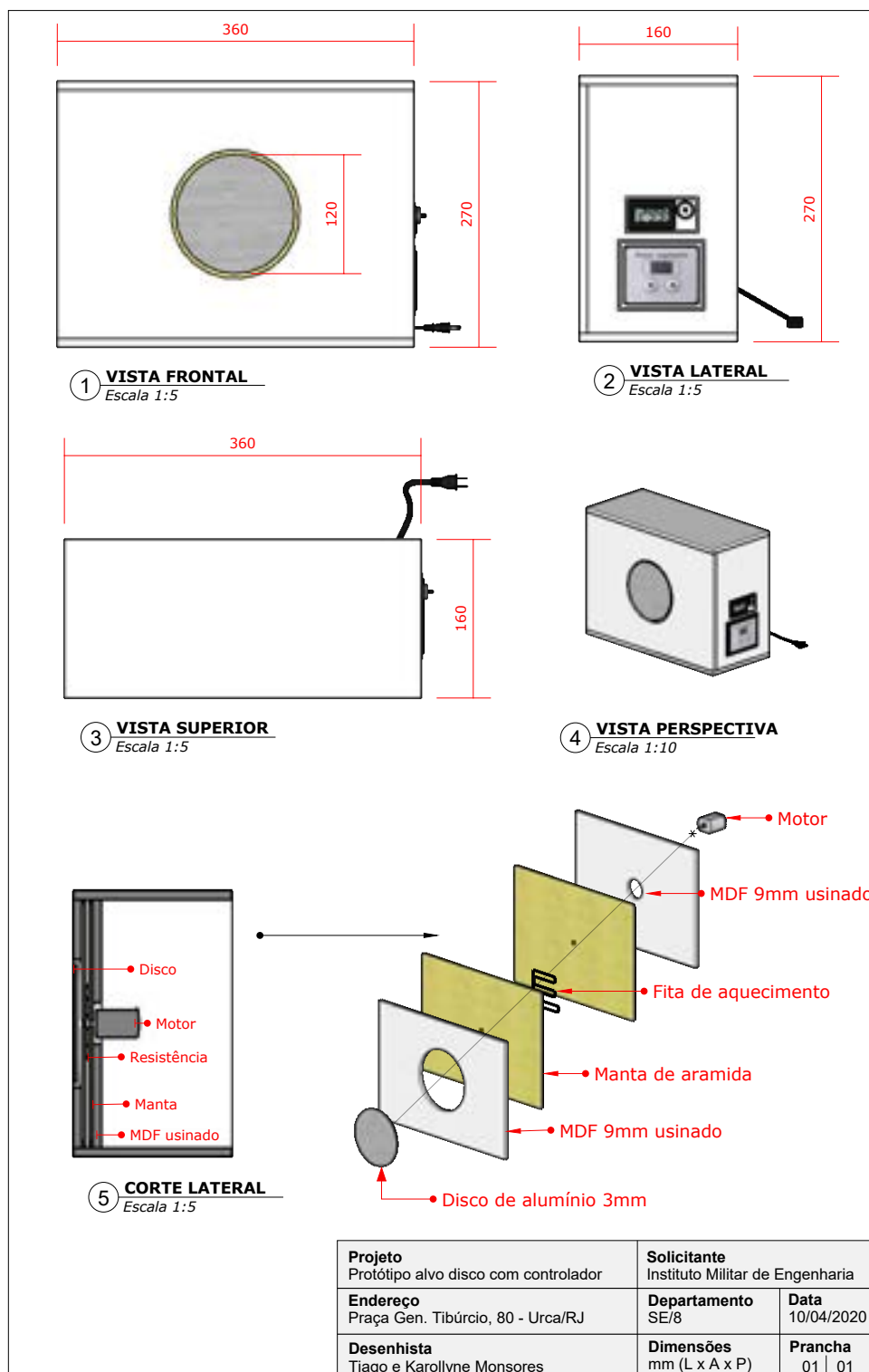


Figura 83 – Projeto protótipo alvo disco rotativo com controle de temperatura e velocidade.

## APÊNDICE C – PROJETO DO ALVO TAMBOR ROTATIVO

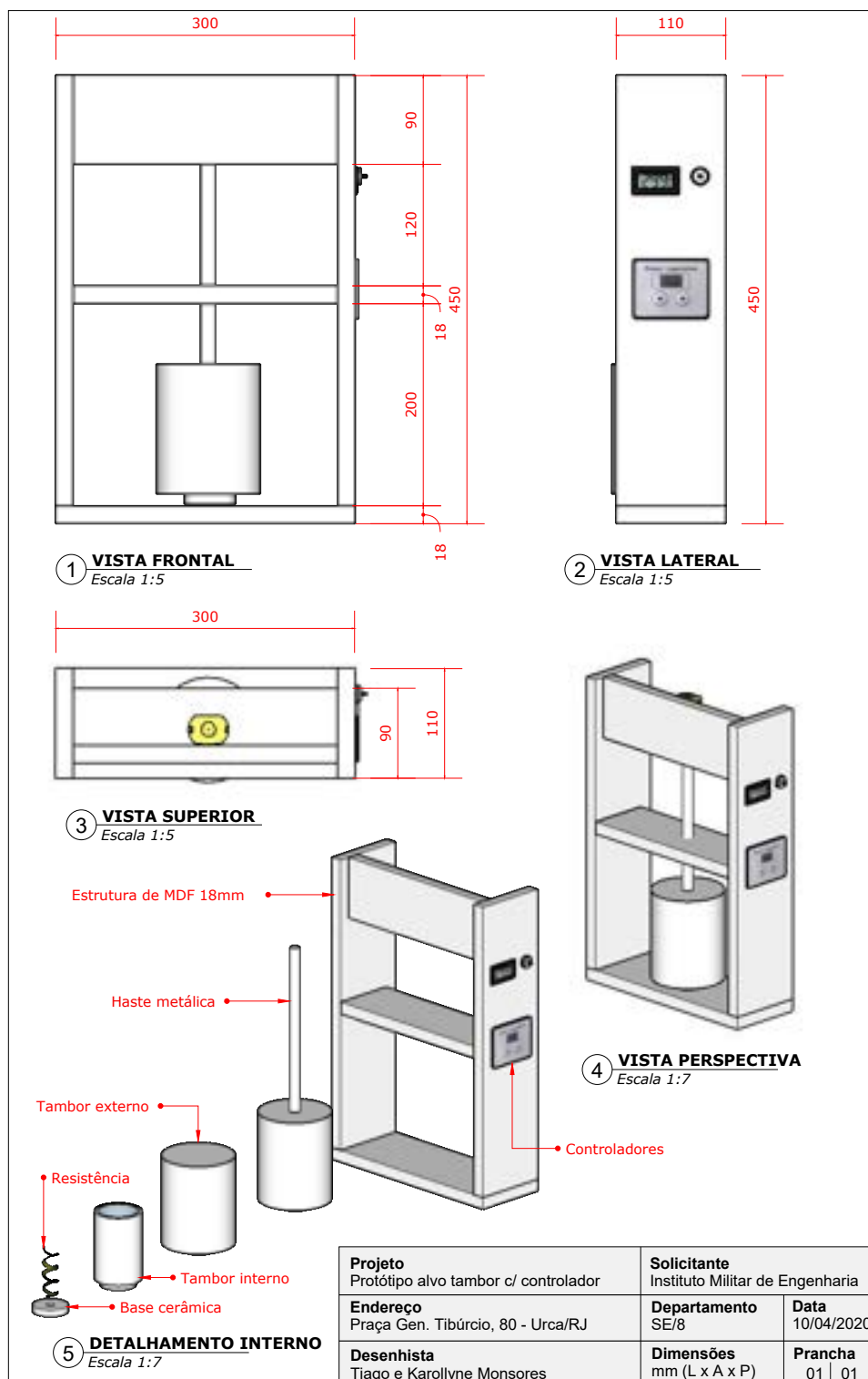


Figura 84 – Projeto protótipo alvo tambor rotativo com controle de temperatura e velocidade.

## APÊNDICE D – PROJETO DO BICO DE INJEÇÃO

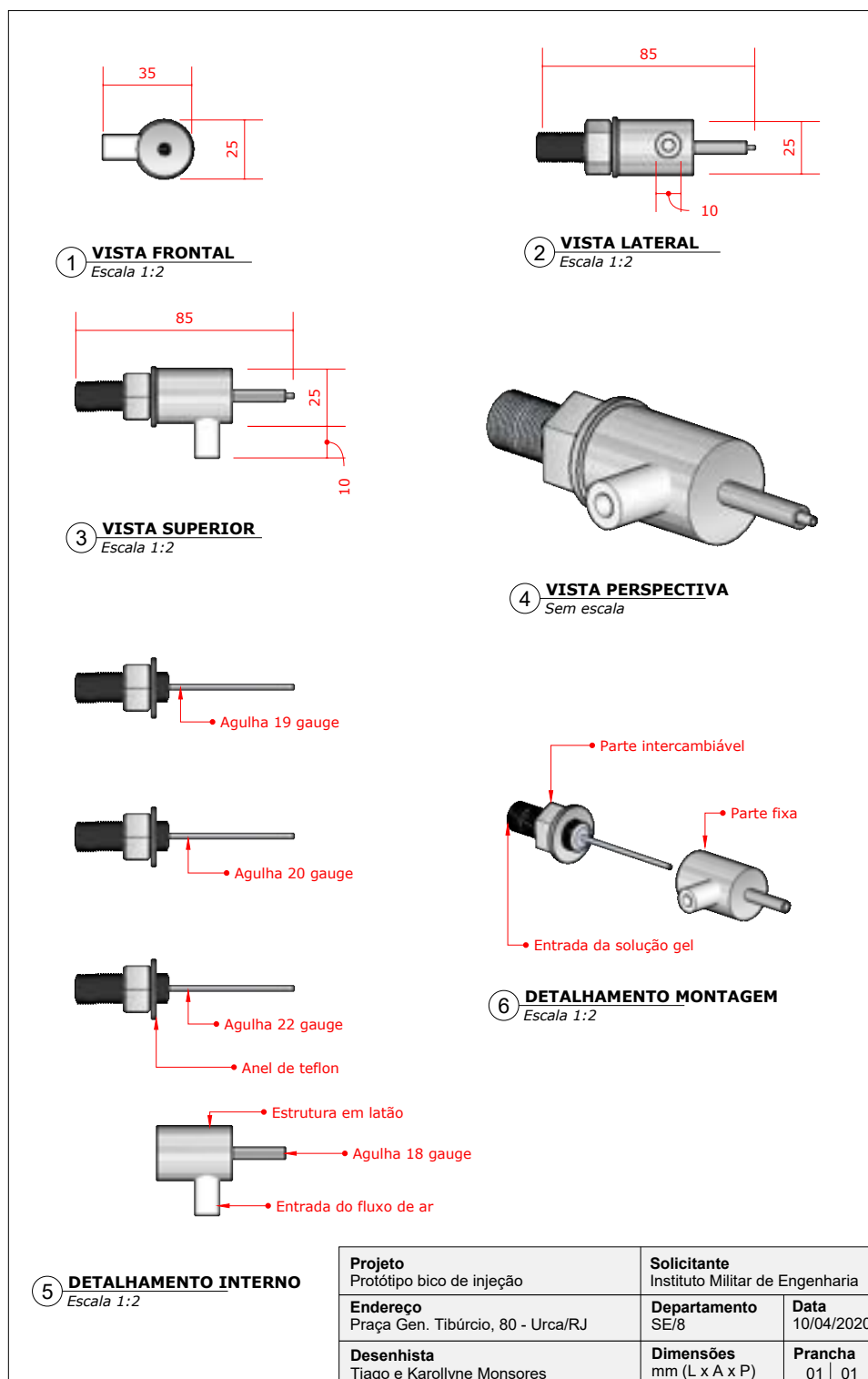


Figura 85 – Projeto protótipo bico de injeção com canal interno intercambiável.

## APÊNDICE E – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO - ALVO FIXO

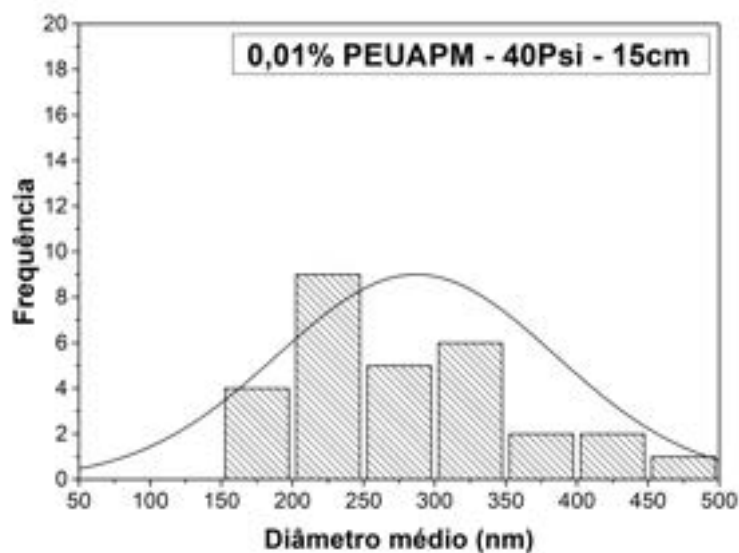


Figura 86 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

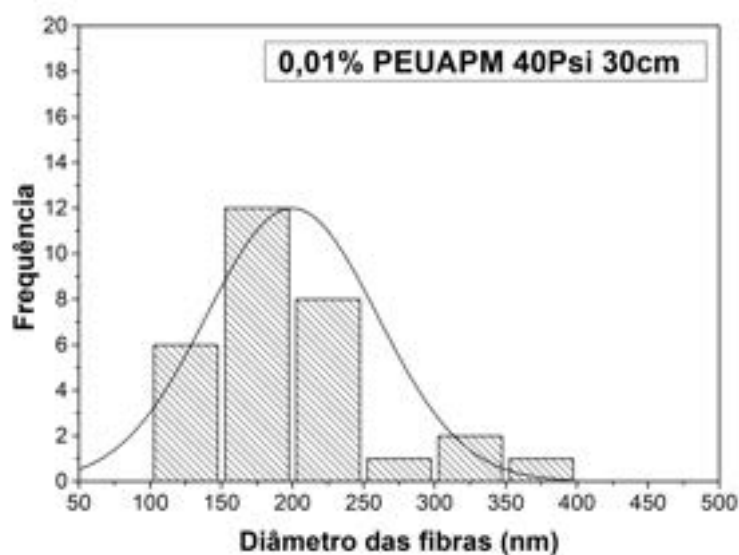


Figura 87 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.



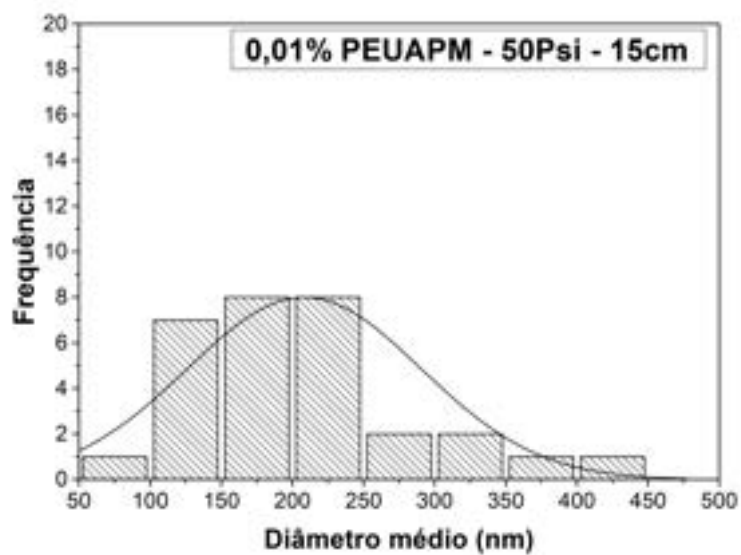


Figura 88 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 50Psi e distância do coletor à 15cm.

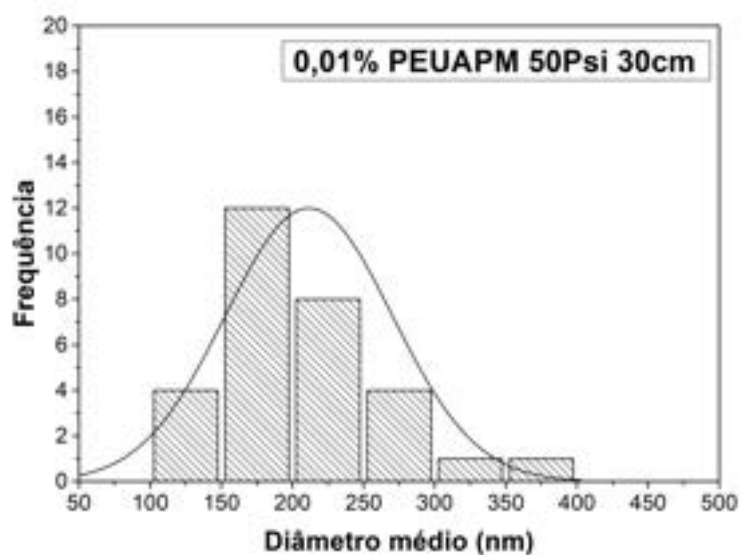


Figura 89 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 50Psi e distância do coletor à 30cm.

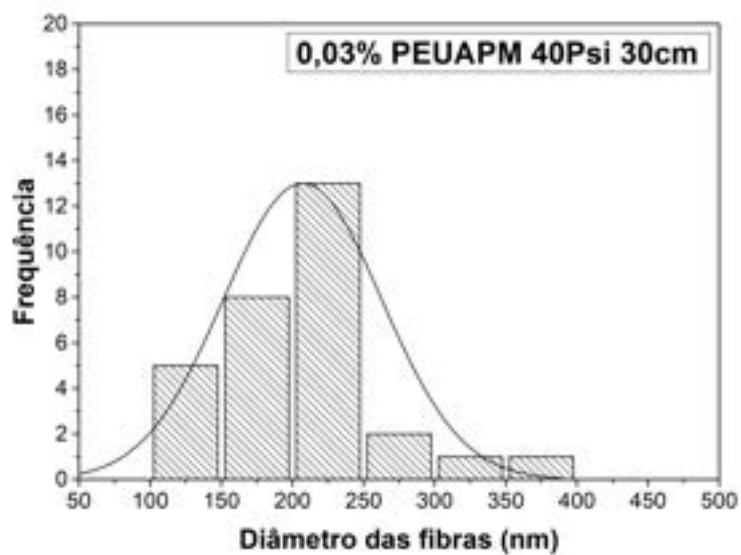


Figura 90 – Curva de distribuição: 0,03%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

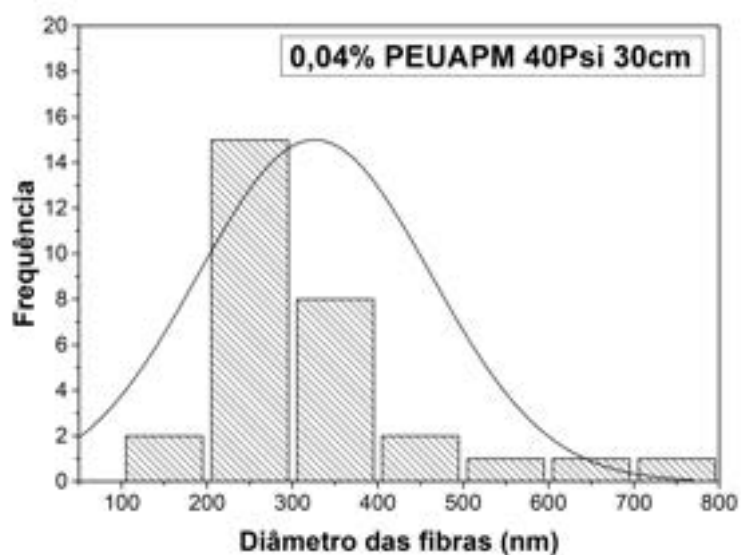


Figura 91 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

## APÊNDICE F – ESTATÍSTICA DO ALVO FIXO

Tabela 20 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W ( $\alpha = 0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor fixo (concentração-pressão-distância).

Condição	Shapiro-Wilk W	Valor-P
0.01-40-15	0,9295	0,04771
0.01-40-30	0,9086	0,01373
0.01-50-15	0,9295	0,04771
0.01-50-30	0,9708	0,5613
0.03-40-30	0,9235	0,03319
0.04-40-30	0,7676	1,78E-05

Tabela 21 – Resultado da análise estatística de Kruskal-Wallis para a distribuição das fibras do coletor fixo.

Teste de Kruskal-Wallis ( $\alpha = 0,05$ ) para medianas iguais	
H	50,52
Hc	50,53
Valor-P	1,08E-09

Tabela 22 – Resultado estatístico do teste de Dunn (comparações múltiplas de médias não paramétricas -  $\alpha=0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor fixo.

Comparações múltiplas	0.01-40-15	0.01-40-30	0.01-50-15	0.01-50-30	0.03-40-30	0.04-40-30
0.01-40-15		5,52E-05	1	0,001374	0,000274	0,2539
0.01-40-30	5,52E-05		5,52E-05	0,4051	0,6936	2,30E-07
0.01-50-15	1	5,52E-05		0,001374	0,000274	0,2539
0.01-50-30	0,001374	0,4051	0,001374		0,661	1,42E-05
0.03-40-30	0,000274	0,6936	0,000274	0,661		1,76E-06
0.04-40-30	0,2539	2,30E-07	0,2539	1,42E-05	1,76E-06	

## APÊNDICE G – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO - ALVO TAMBOR ROTATIVO

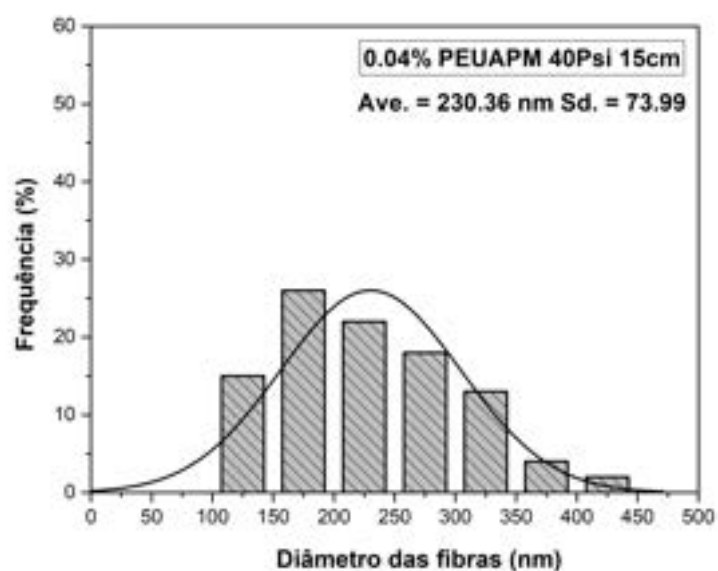


Figura 92 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

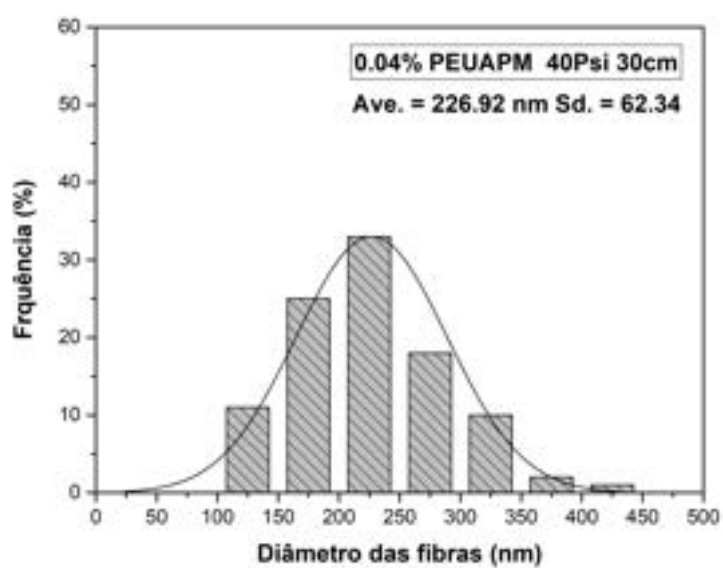


Figura 93 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

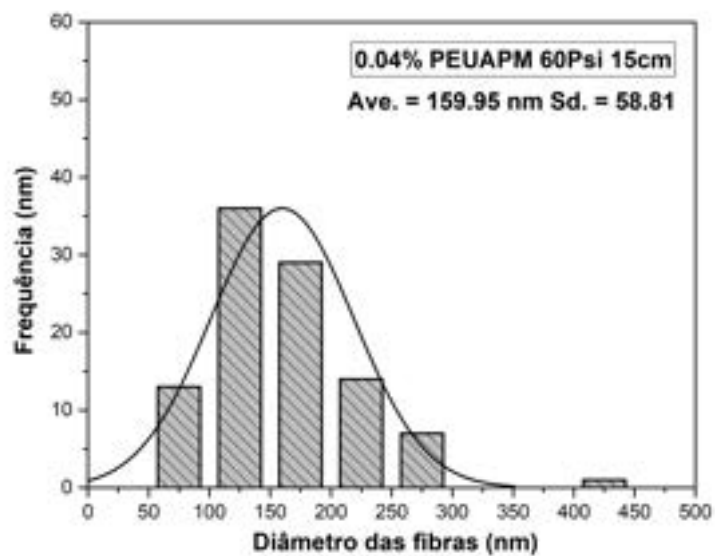


Figura 94 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm.

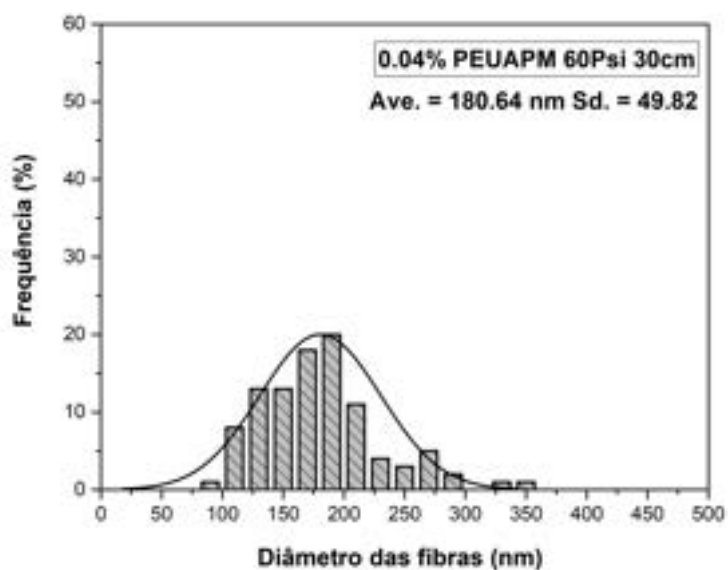


Figura 95 – Curva de distribuição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm.

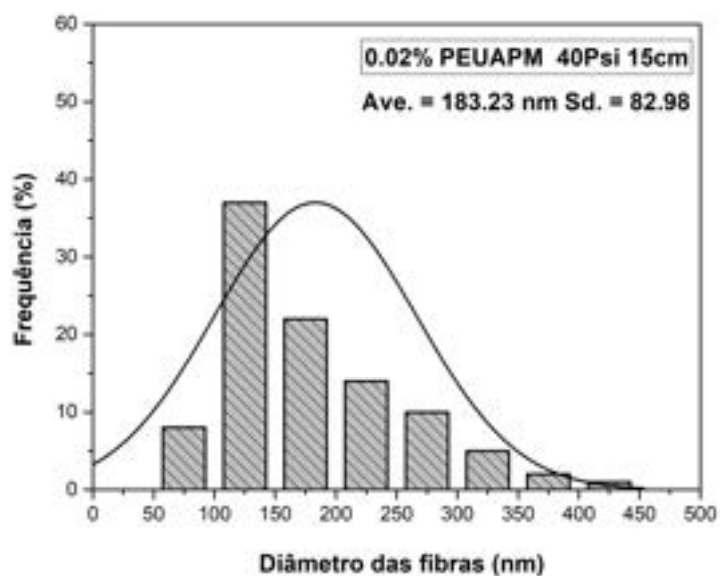


Figura 96 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

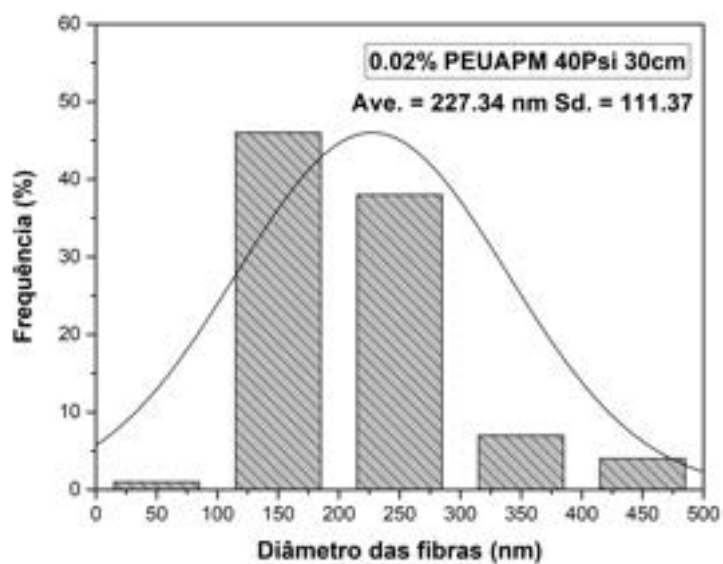


Figura 97 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

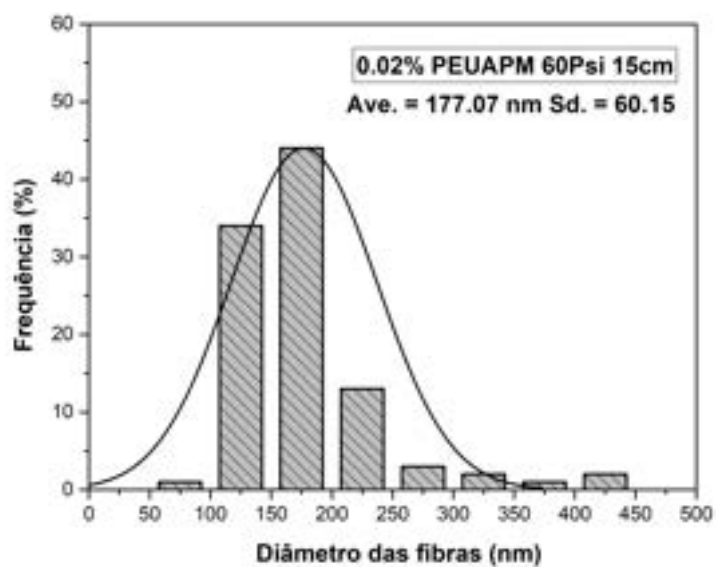


Figura 98 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm.

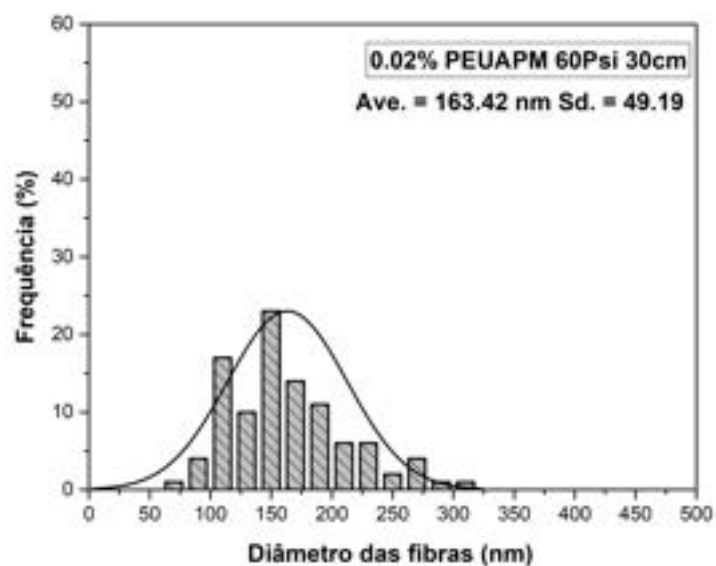


Figura 99 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm.

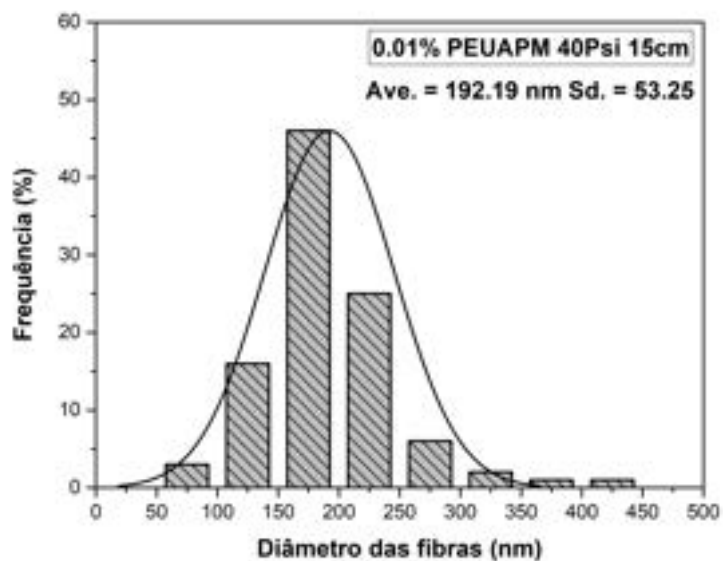


Figura 100 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

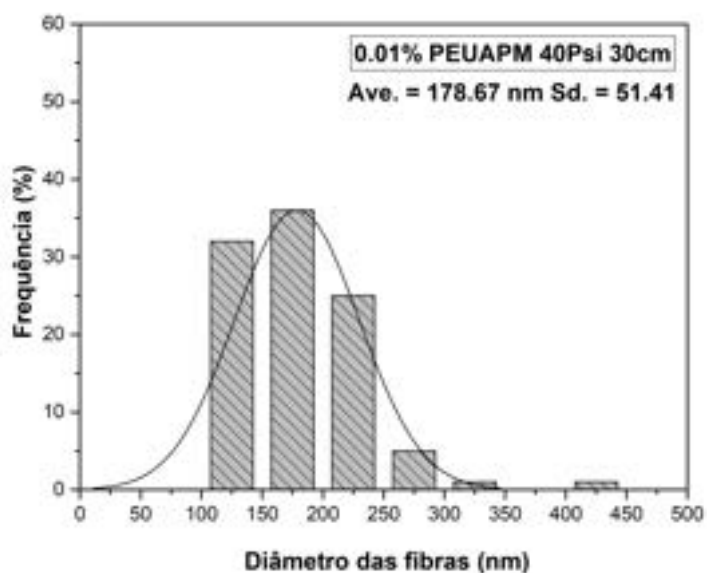


Figura 101 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.



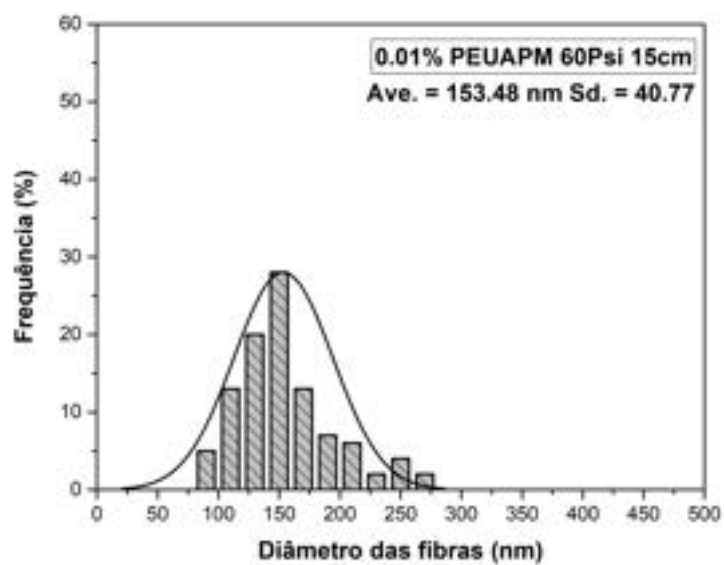


Figura 102 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm.

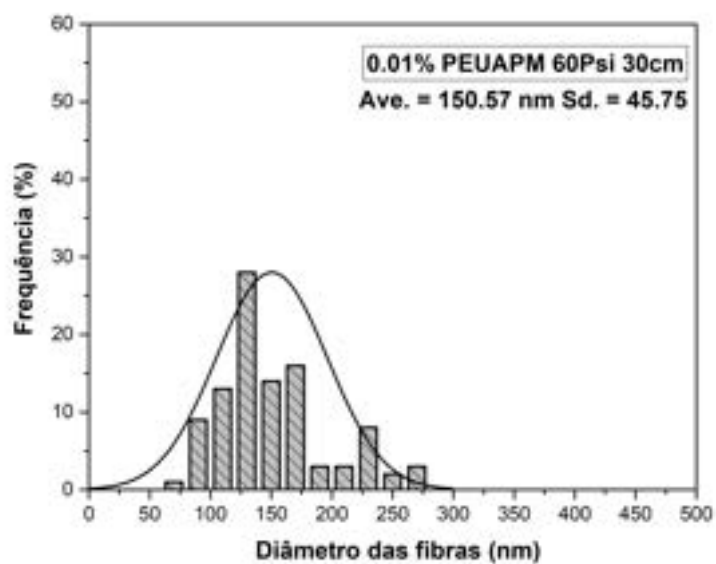


Figura 103 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm.

## APÊNDICE H – ESTATÍSTICA DO ALVO TAMBOR ROTATIVO

Tabela 23 – Grupos de avaliação do coletor tambor rotativo.

Grupo de avaliação	Condição de processamento
A	0,01% PEUAPM, 60Psi, 30cm
B	0,01% PEUAPM, 60Psi, 15cm
C	0,01% PEUAPM, 40Psi, 30cm
D	0,01% PEUAPM, 40Psi, 15cm
E	0,02% PEUAPM, 60Psi, 30cm
F	0,02% PEUAPM, 60Psi, 15cm
G	0,02% PEUAPM, 40Psi, 30cm
H	0,02% PEUAPM, 40Psi, 15cm
I	0,04% PEUAPM, 60Psi, 30cm
J	0,04% PEUAPM, 60Psi, 15cm
K	0,04% PEUAPM, 40Psi, 30cm
L	0,04% PEUAPM, 60Psi, 30cm

Tabela 24 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W ( $\alpha = 0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo (concentração-pressão-distância).

Condição	Shapiro-Wilk W	Valor -P
A	0,9333	7,68E-05
B	0,9513	0,001014
C	0,9176	1,05E-05
D	0,9146	7,39E-06
E	0,7898	1,22E-10
F	0,8818	2,16E-07
G	0,9512	0,000997
H	0,8218	1,22E-09
I	0,8522	1,43E-08
J	0,9492	0,000734
K	0,9241	2,34E-05
L	0,9843	0,2826

Tabela 25 – Resultado da análise estatística de Kruskal-Wallis para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo.

Teste de Kruskal-Wallis ( $\alpha = 0,05$ ) para medianas iguais	
H	104,7
Hc	104,7
Valor-P	2,08E-17

Tabela 26 – Resultado estatístico do teste de Dunn (comparações múltiplas de médias não paramétricas -  $\alpha=0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
A		0,0475	0,721	0,07532	0,5039	0,2599	0,1612	0,001745	0,2612	0,6775	0,03751	1,42E-07
B	0,0475		0,1042	0,00017	0,189	0,3925	0,000718	3,18E-07	0,3907	0,0165	0,9217	4,34E-13
C	0,721	0,1042		0,03271	0,7556	0,4415	0,07875	0,000488	0,4434	0,4395	0,08487	1,91E-08
D	0,07532	0,00017	0,03271		0,01441	0,00367	0,7057	0,1764	0,003707	0,173	0,000114	0,000494
E	0,5039	0,189	0,7556	0,01441		0,6467	0,03852	0,000145	0,649	0,2782	0,158	3,01E-09
F	0,2599	0,3925	0,4415	0,00367	0,6467		0,01148	2,07E-05	0,9975	0,1229	0,3403	1,67E-10
G	0,1612	0,000718	0,07875	0,7057	0,03852	0,01148		0,08371	0,01159	0,3246	0,000499	0,000113
H	0,001745	3,18E-07	0,000488	0,1764	0,000145	2,07E-05	0,08371		2,10E-05	0,006637	1,88E-07	0,03299
I	0,2612	0,3907	0,4434	0,003707	0,649	0,9975	0,01159	2,10E-05		0,1237	0,3387	1,70E-10
J	0,6775	0,0165	0,4395	0,173	0,2782	0,1229	0,3246	0,006637	0,1237		0,01256	1,26E-06
K	0,03751	0,9217	0,08487	0,000114	0,158	0,3403	0,000499	1,88E-07	0,3387	0,01256		2,09E-13
L	1,42E-07	4,34E-13	1,91E-08	0,000494	3,01E-09	1,67E-10	0,000113	0,03299	1,70E-10	1,26E-06	2,09E-13	

## APÊNDICE I – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO - ALVO TAMBOR ROTATIVO AQUECIDO

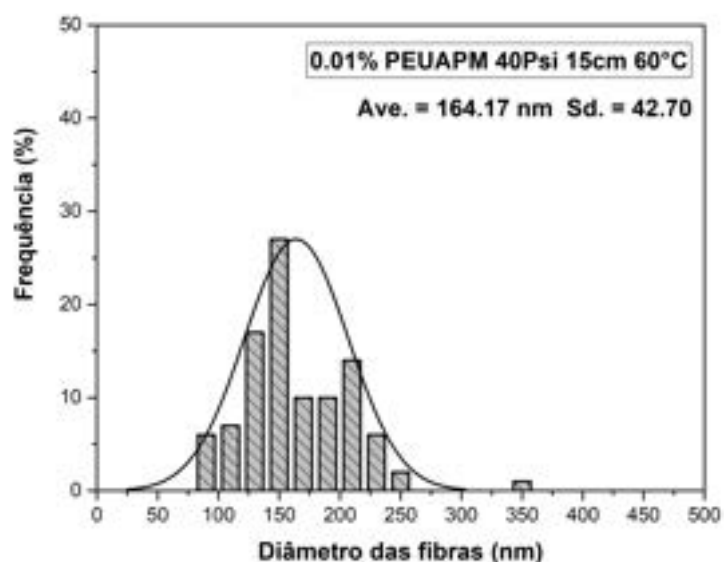


Figura 104 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

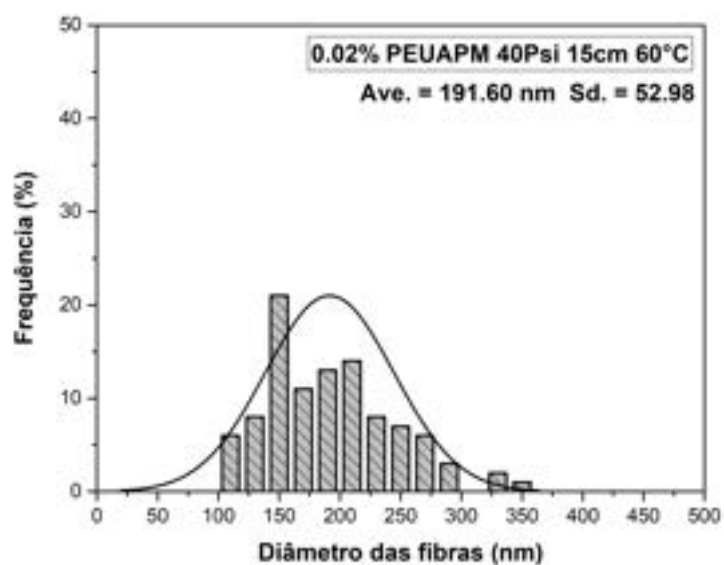


Figura 105 – Curva de distribuição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

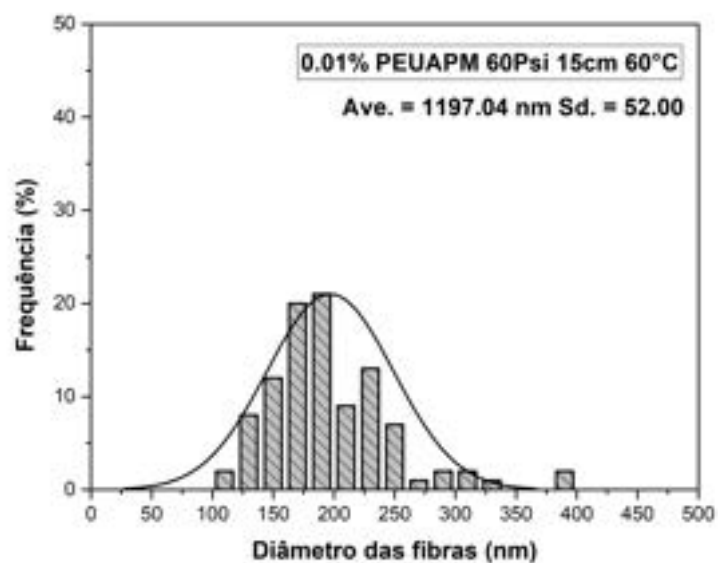


Figura 106 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 15cm.

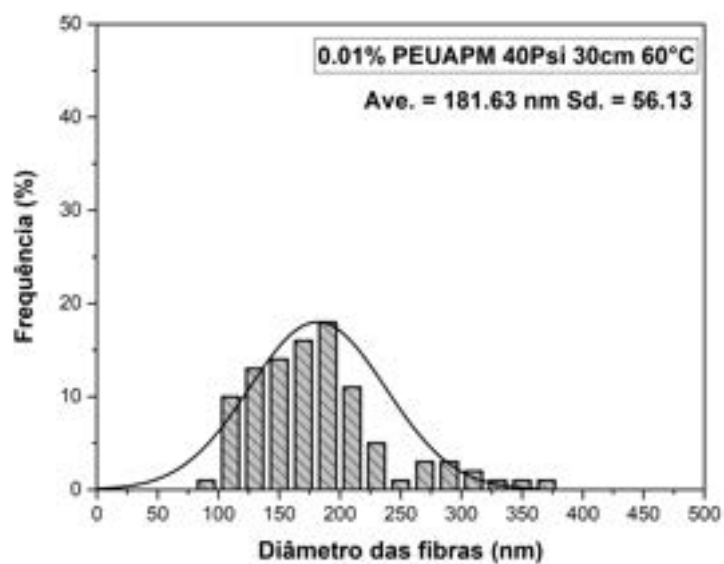


Figura 107 – Curva de distribuição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

## APÊNDICE J – ESTATÍSTICA DO ALVO TAMBOR ROTATIVO AQUECIDO

Tabela 27 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W ( $\alpha = 0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo aquecido (concentração-pressão-distância).

Condição	0,01-40-15	0,02-40-15	0,01-60-15	0,01-40-30
Shapiro-Wilk W	0,9545	0,9575	0,9042	0,9239
Valor-P	0,00167	0,00267	2,24E-06	2,29E-05

Tabela 28 – Resultado da análise estatística de Kruskal-Wallis para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo aquecido.

Teste de Kruskal-Wallis ( $\alpha = 0,05$ ) para medianas iguais	
H	24,38
Hc	24,38
Valor-P	2,08E-05

Tabela 29 – Resultado estatístico do teste de Dunn (comparações múltiplas de médias não paramétricas -  $\alpha=0,05$ ) para a distribuição das fibras do coletor tambor rotativo aquecido (concentração-pressão-distância).

Comparações múltiplas	0,01-40-15	0,02-40-15	0,01-60-15	0,01-40-30
0,01-40-15		0,000211	4,70E-06	0,03973
0,02-40-15	0,000211		0,383	0,09917
0,01-60-15	4,70E-06	0,383		0,01169
0,01-40-30	3,97E-02	0,09917	1,17E-02	

## APÊNDICE K – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (WAXD)

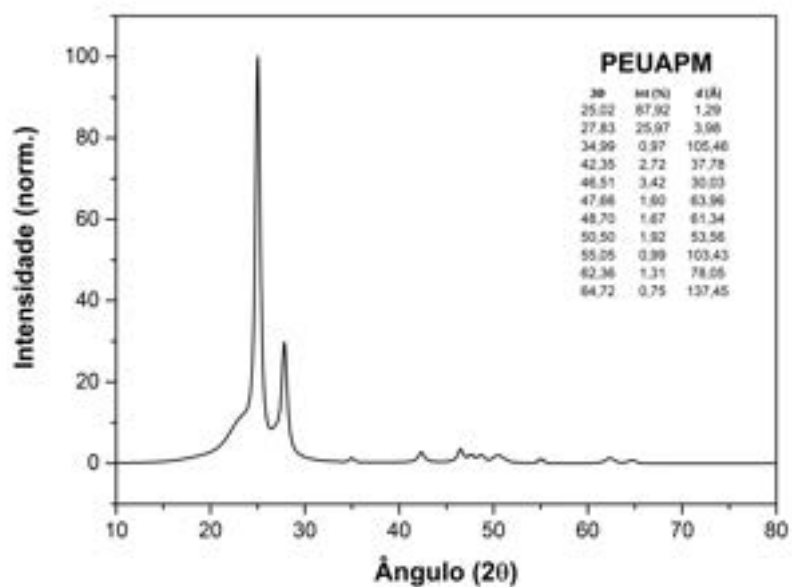


Figura 108 – Difratoograma de raios-X do PEUAPM

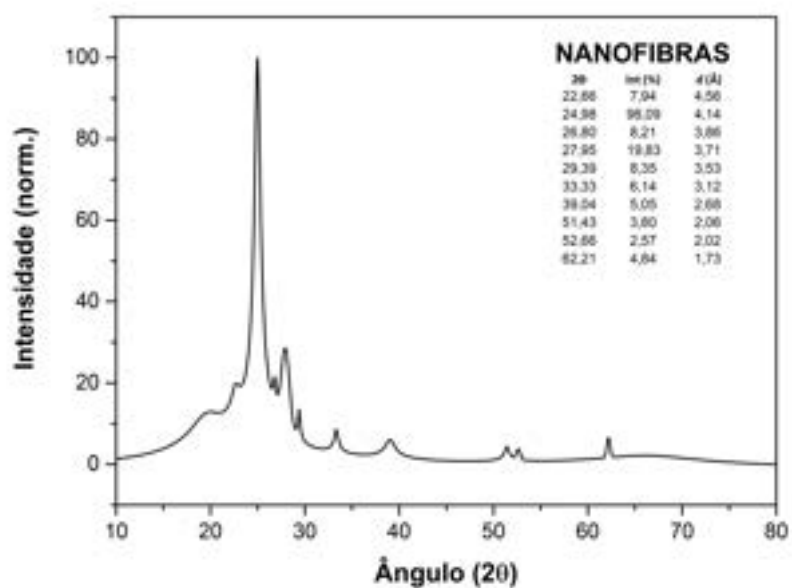


Figura 109 – Difratoograma de raios-X das nanofibras produzidas com concentração de 0,02%*m/v*, pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor de 15cm.

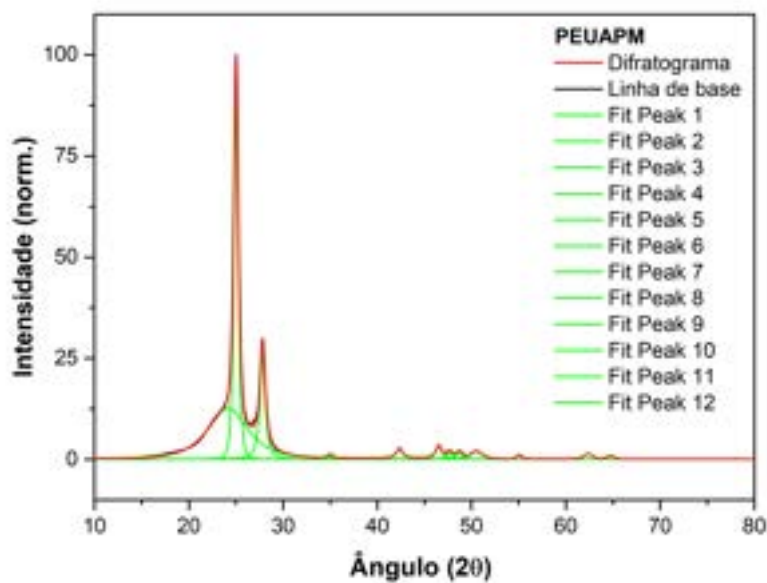


Figura 110 – Deconvolução do difratograma de raios-X do PEUAPM.

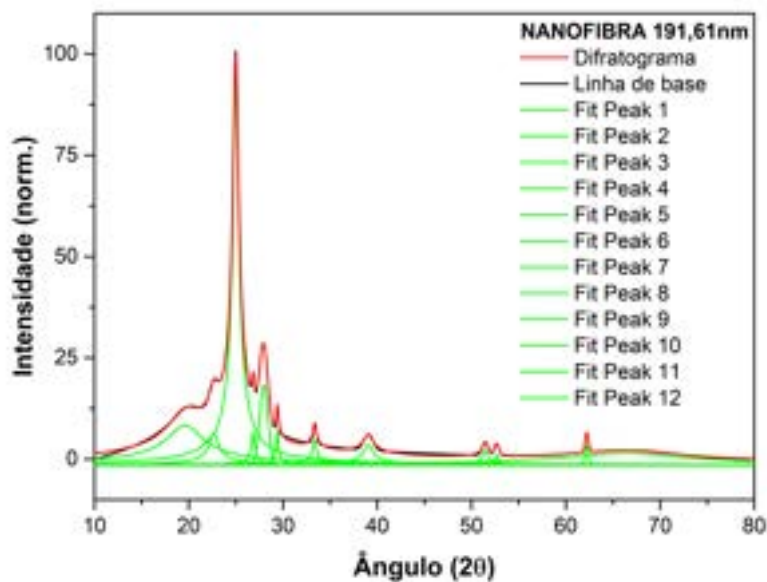


Figura 111 – Deconvolução do difratograma de raios-X das nanofibras produzidas com concentração de 0,02%*m/v*, pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor de 15cm.



## APÊNDICE L – REFINAMENTO CELREF

```

CELREF Version 3. 25/03/2022 20:29:47
-----
Pe picos 2.prn
Initial values : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume
0.000 1.79030 7.4220 4.9490 2.5440 90.00 90.00 90.00 93.44
1 0 1 1 1 0 0 0

H K L 2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc) diff.
1 1 0 25.0170 25.0170 25.1125 -0.0955
2 0 0 27.8210 27.8210 27.9166 -0.0956
2 1 0 34.9878 34.9878 35.0951 -0.1073
0 2 0 42.3481 42.3481 42.4154 -0.0673
0 1 1 46.5114 46.5114 46.6110 -0.0996
3 1 0 47.6216 47.6216 47.7214 -0.0998
1 1 1 48.6915 48.6915 48.8635 -0.1720
2 0 1 50.4970 50.4970 50.5051 -0.0081
2 1 1 55.0518 55.0518 55.2095 -0.1577
1 2 1 62.3640 62.3640 62.5121 -0.1481
3 1 1 64.7150 64.7150 64.8420 -0.1270

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.1448
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref ) : 0.1155

Final values : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume
-0.063 1.79030 7.4272 4.9540 2.5465 90.00 90.00 90.00 93.70
0.0767 0.00000 0.0123 0.0083 0.0027 0.000 0.000 0.000 0.243

H K L 2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc) diff.
1 1 0 25.0170 25.0782 25.0877 -0.0095
2 0 0 27.8210 27.8819 27.8948 -0.0129
2 1 0 34.9878 35.0476 35.0628 -0.0152
0 2 0 42.3481 42.4066 42.3664 0.0402
0 1 1 46.5114 46.5690 46.5572 0.0118
3 1 0 47.6216 47.6790 47.6774 0.0016
1 1 1 48.6915 48.7487 48.8078 -0.0592
2 0 1 50.4970 50.5537 50.4509 0.1028
2 1 1 55.0518 55.1074 55.1479 -0.0405
1 2 1 62.3640 62.4177 62.4350 -0.0173
3 1 1 64.7150 64.7680 64.7699 -0.0019

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0511
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref ) : 0.0407

```

Figura 112 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD do PEUAPM para a fase ortorrômbica, utilizando o Software livre CelRef.

```

CELREF Version 3. 25/03/2022 20:42:29
-----
Pe picos 2.prn
Initial values : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume
0.000 1.79030 8.0850 2.5440 4.8080 90.00 108.64 90.00 93.70
1 0 1 1 1 0 1 0

H K L 2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc) diff.

2 0 0 27.8210 27.8210 27.0292 0.7918
0 0 2 46.5114 46.5114 46.2791 0.2323
-1 1 1 47.6216 47.6216 47.3739 0.2477
-4 0 0 55.0518 55.0518 55.7295 -0.6777
2 0 2 62.3640 62.3640 62.3213 0.0427
-3 1 2 64.7150 64.7150 68.0447 -3.3297

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 3.5057
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 1.4312

Final values : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume
2.675 1.79030 8.8275 2.6450 5.2247 90.00 112.66 90.00 112.57
1.2065 0.00000 0.1754 0.0565 0.0929 0.000 0.386 0.000 3.857

H K L 2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc) diff.

2 0 0 27.8210 25.2243 25.4705 -0.2462
0 0 2 46.5114 44.0536 43.8126 0.2411
-1 1 1 47.6216 45.1742 45.0510 0.1232
-4 0 0 55.0518 52.6795 52.4540 0.2255
2 0 2 62.3640 60.0754 60.2644 -0.1890
-3 1 2 64.7150 62.4553 62.6099 -0.1546

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.4943
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.2018
    
```

Figura 113 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD do PEUAPM para a fase monoclinica, utilizando o Software livre CelRef.

```

CELREF Version 3. 25/03/2022 20:50:33
-----
Nanofibras picos 2.prn
Initial values : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero   Lambda   a       b       c       alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.79030  7.4220  4.9490  2.5440  90.00  90.00  90.00  93.44
1      0       1       1       1       0      0      0
-----
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
-----
1      1      0      24.9789  24.9789  25.1125  -0.1336
2      0      0      27.9127  27.9127  27.9166  -0.0039
2      2      0      51.4170  51.4170  51.5447  -0.1277
1      2      1      62.1890  62.1890  62.5121  -0.3231
4      1      0      62.1892  62.1892  62.0248  0.1644

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.4070
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.1820

Final values : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero   Lambda   a       b       c       alpha  beta  gamma  volume
-0.153 1.79030  7.3818  4.9573  2.5547  90.00  90.00  90.00  93.49
0.0171 0.00000  0.0020  0.0019  0.0010  0.000  0.000  0.000  0.057
-----
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
-----
1      1      0      24.9789  25.1286  25.1224  0.0063
2      0      0      27.9127  28.0615  28.0671  -0.0055
2      2      0      51.4170  51.5552  51.5587  -0.0035
1      2      1      62.1890  62.3203  62.3203  0.0000
4      1      0      62.1892  62.3205  62.3177  0.0028

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0095
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0042

```

Figura 114 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD das nanofibras para a fase ortorrômbica, utilizando o Software livre CelRef.

```

CELREF Version 3. 25/03/2022 20:54:10
-----
Nanofibras picos 2.prn
Initial values : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero   Lambda   a       b       c       alpha  beta   gamma  volume
0.000  1.79030    8.0850  2.5440  4.8080  90.00 108.64 90.00  93.70
1       0           1       1       1       0     1     0
-----
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      0      1      22.7688  22.7688  22.6631  0.1057
2      0      0      26.7819  26.7819  27.0292  -0.2473
-2     0      1      29.3850  29.3850  29.2769  0.1081
1      1      1      51.4170  51.4170  51.7928  -0.3758
-4     0      1      52.6245  52.6245  52.8936  -0.2691
2      0      2      62.1892  62.1892  62.3213  -0.1321

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.5614
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.2292

Final values : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero   Lambda   a       b       c       alpha  beta   gamma  volume
0.001  1.79030    8.1355  2.5680  4.7661  90.00 108.11 90.00  94.64
0.0644 0.00000    0.0111  0.0039  0.0090  0.000  0.026  0.000  0.264
-----
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      0      1      22.7688  22.7682  22.7935  -0.0253
2      0      0      26.7819  26.7813  26.7739  0.0075
-2     0      1      29.3850  29.3844  29.3577  0.0267
1      1      1      51.4170  51.4165  51.4165  0.0000
-4     0      1      52.6245  52.6240  52.6396  -0.0156
2      0      2      62.1892  62.1887  62.1820  0.0067

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0412
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0168

```

Figura 115 – Refinamento dos parâmetros de rede obtidos por WAXD das nanofibras para a fase monoclinica, utilizando o Software livre CelRef

## APÊNDICE M – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

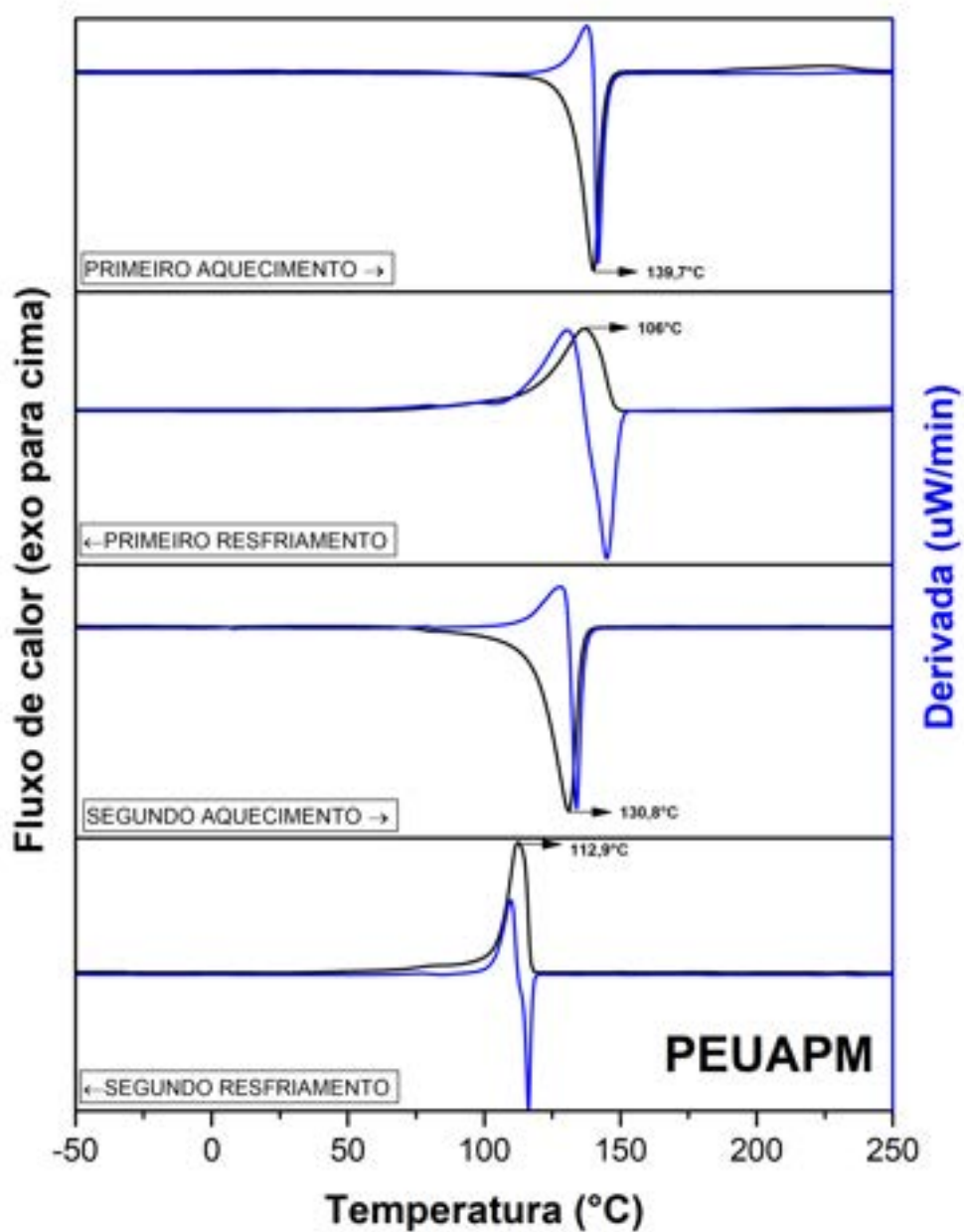


Figura 116 – Curvas calorimétricas de DSC do PEUAPM.

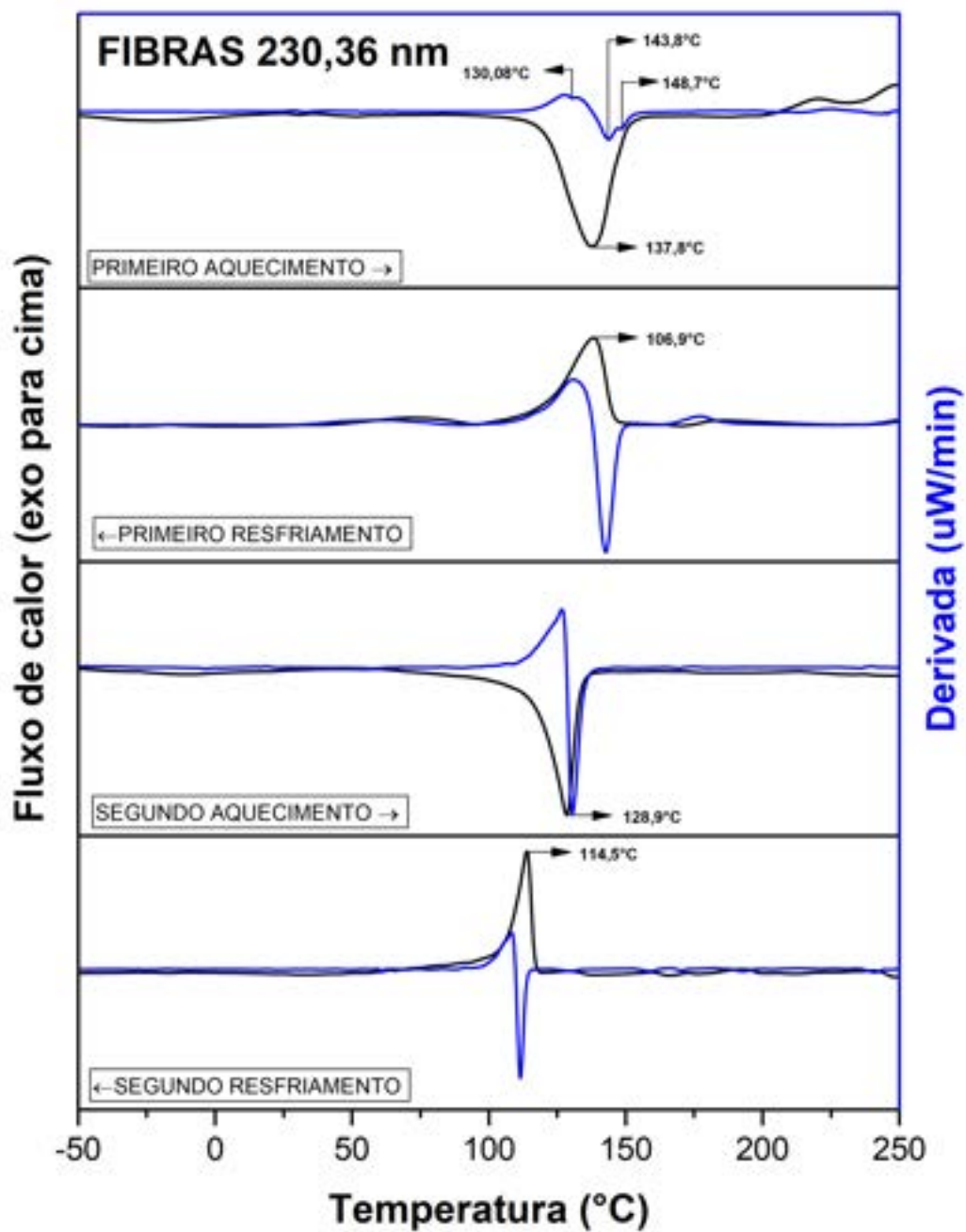


Figura 117 – Curvas calorimétricas de DSC das nanofibras com diâmetro médio de 230,36nm. Condição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

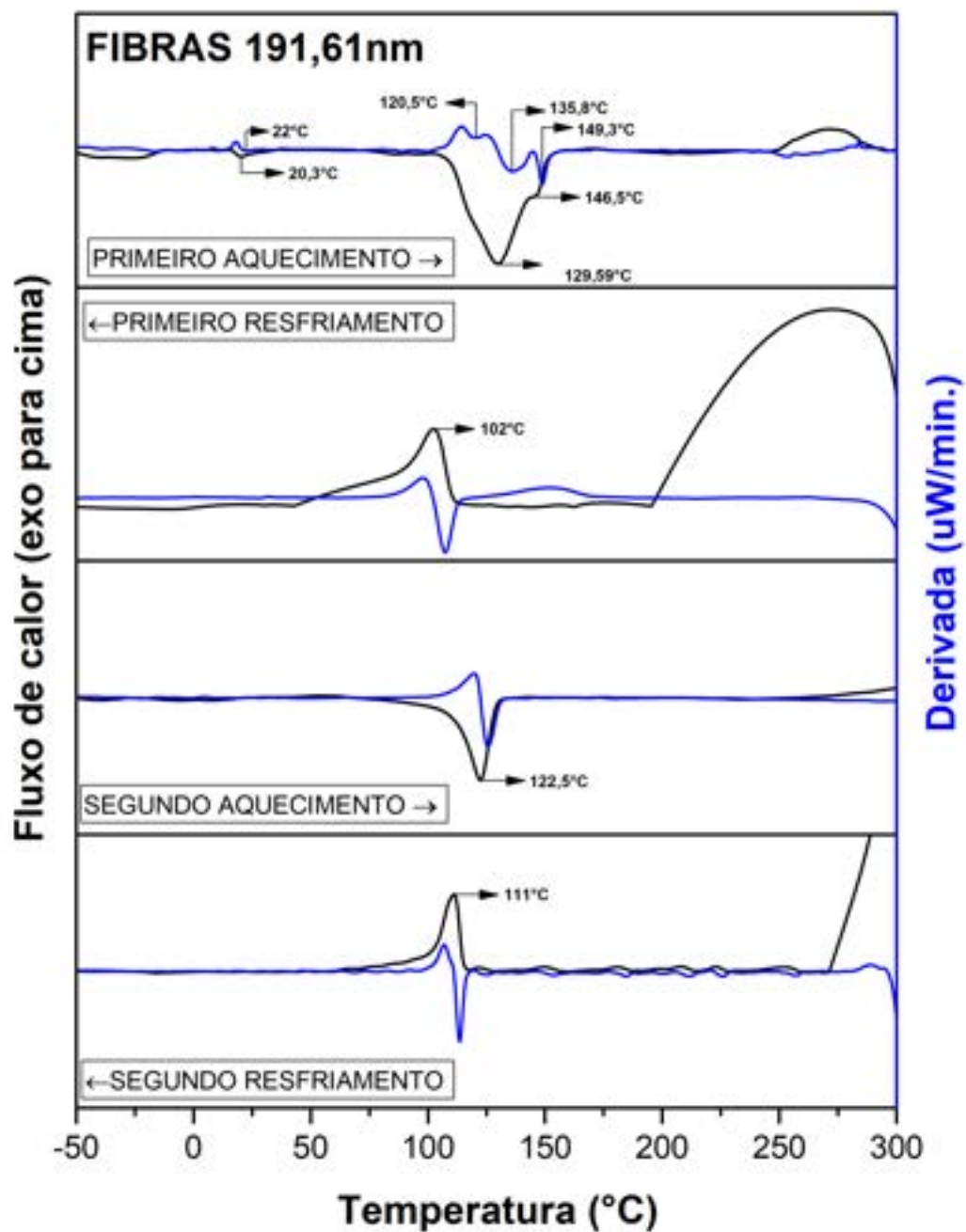


Figura 118 – Curvas calorimétricas de DSC das nanofibras com diâmetro médio de 191,61nm. Condição: 0,02%PEUAPM, pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

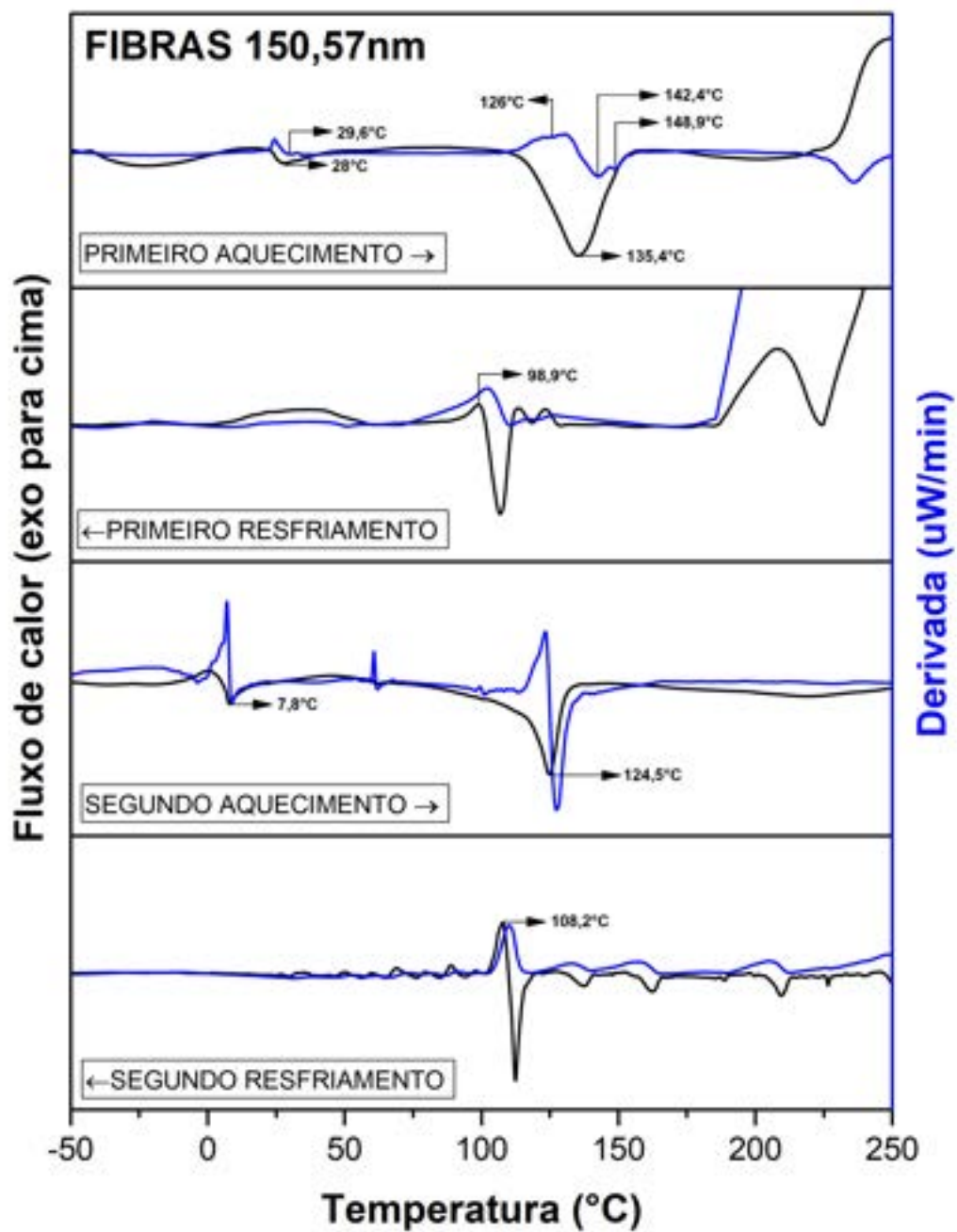


Figura 119 – Curvas calorimétricas de DSC das nanofibras com diâmetro médio de 150,57nm. Condição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm



## APÊNDICE N – ESPECTROGRAMAS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) - ALVO FIXO

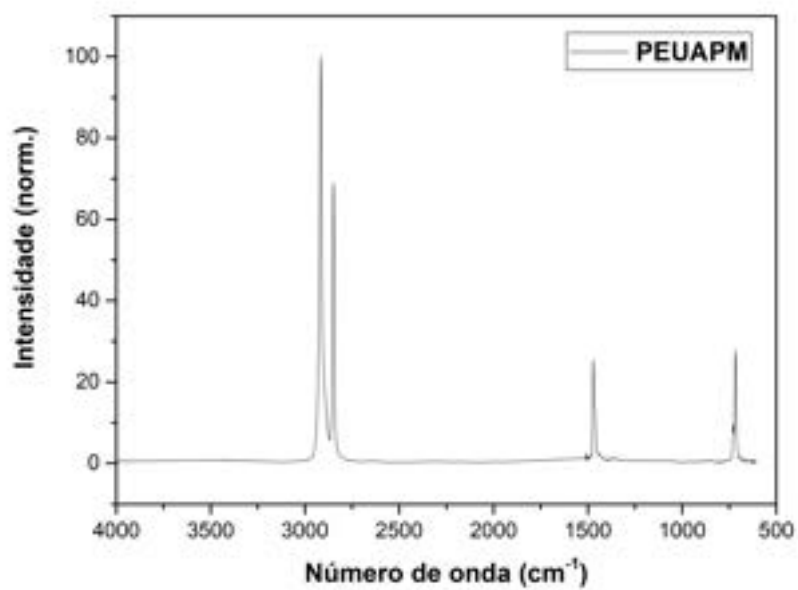


Figura 120 – Espectro na região do infravermelho do PEUAPM.

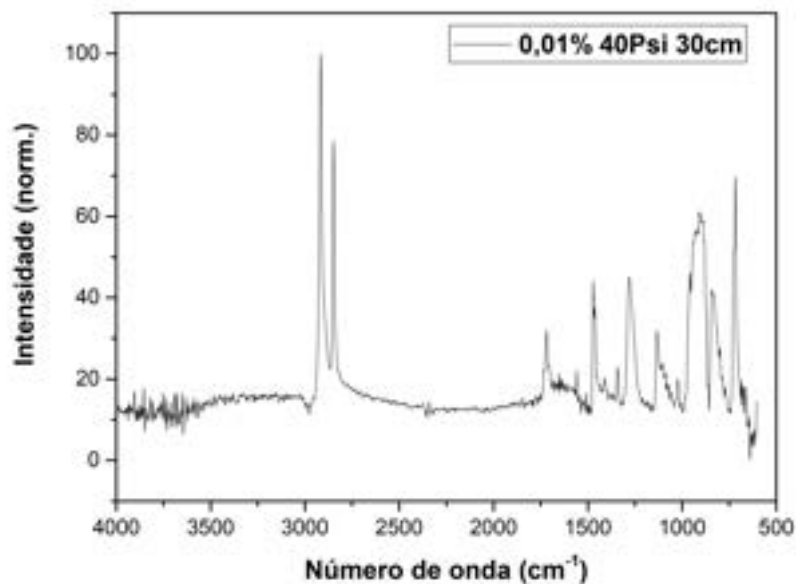


Figura 121 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 199,66nm. Condição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm

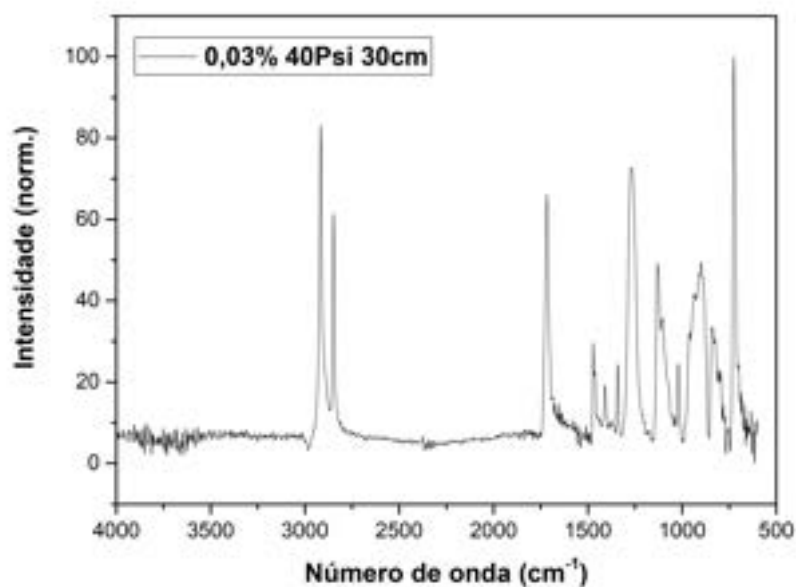


Figura 122 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 207,86nm. Condição: 0,03%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

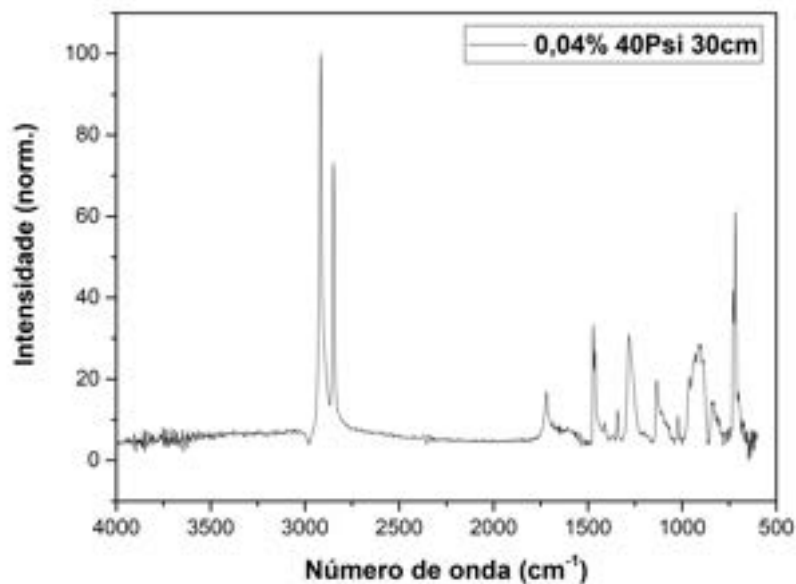


Figura 123 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 325,9nm. Condição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

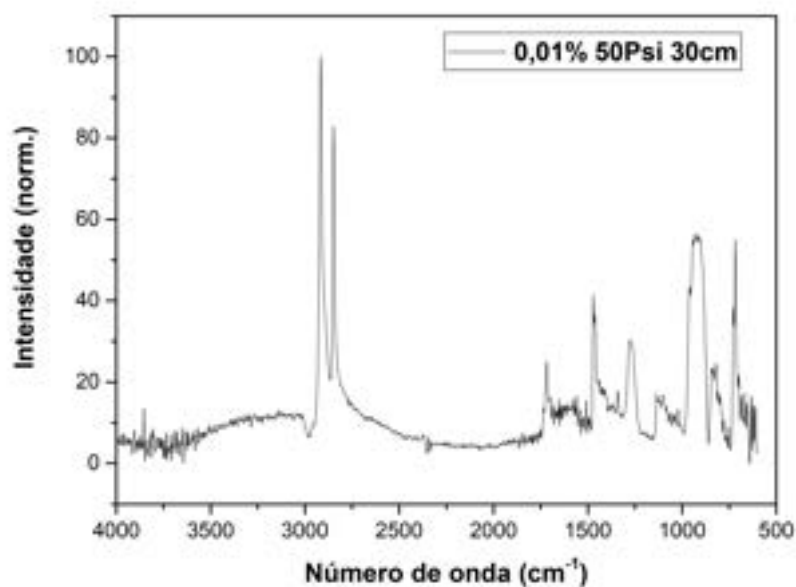


Figura 124 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 211,51nm. Condição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 50Psi e distância do coletor à 30cm.

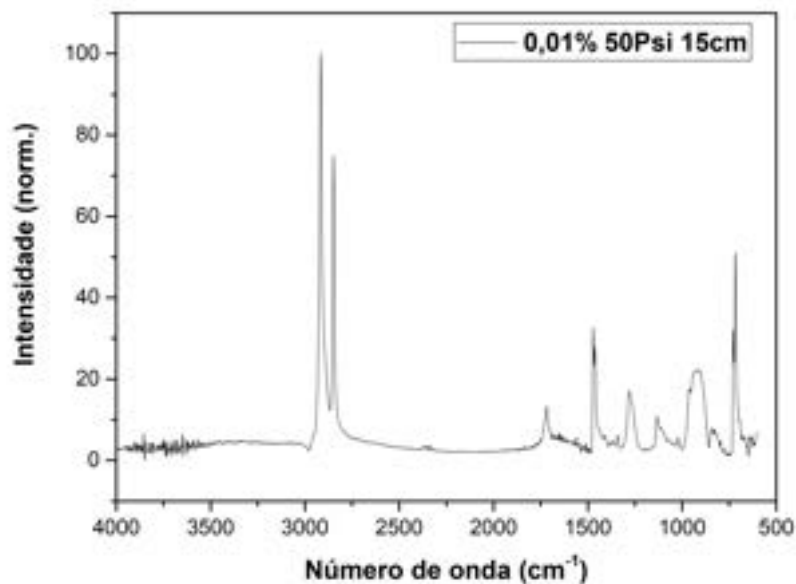


Figura 125 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 208,24nm. Condição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 50Psi e distância do coletor à 15cm.

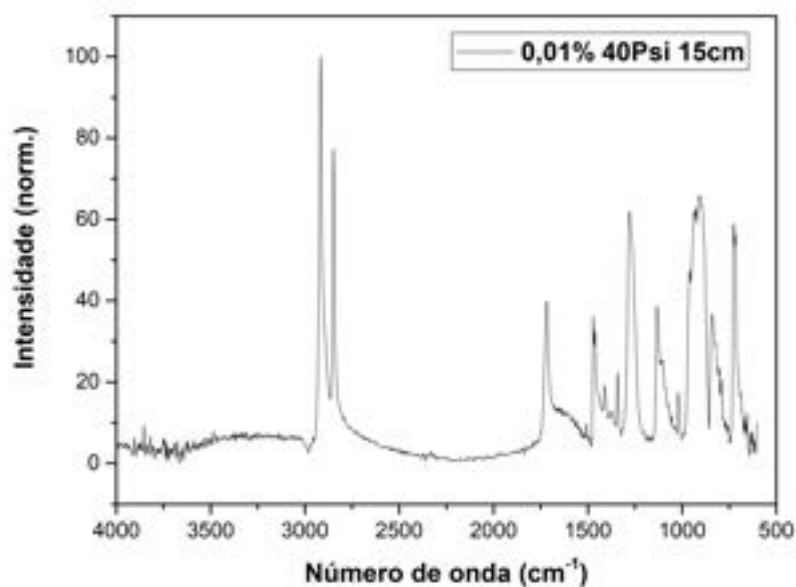


Figura 126 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 230,36nm. Condição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

APÊNDICE O – ESPECTROGRAMAS DE INFRAVERMELHO  
COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) - ALVO TAMBOR  
ROTATIVO

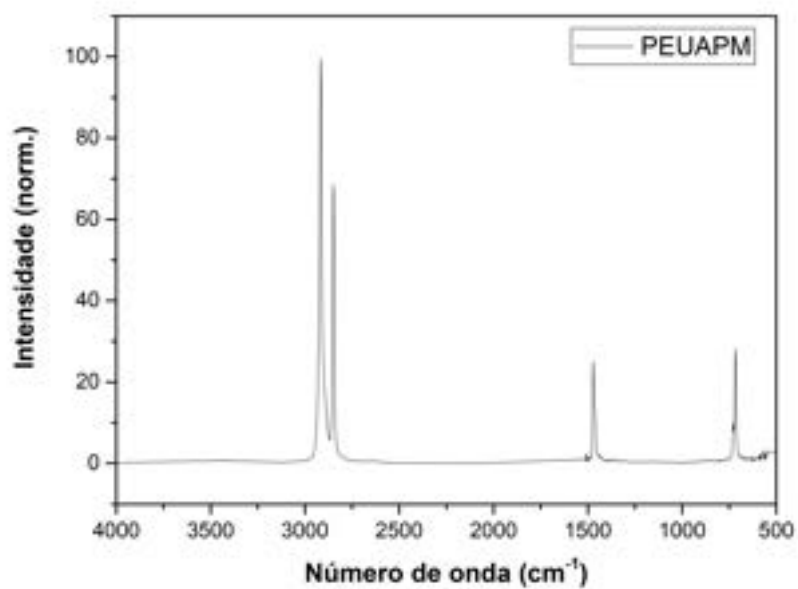


Figura 127 – Espectro na região do infravermelho do PEUAPM.

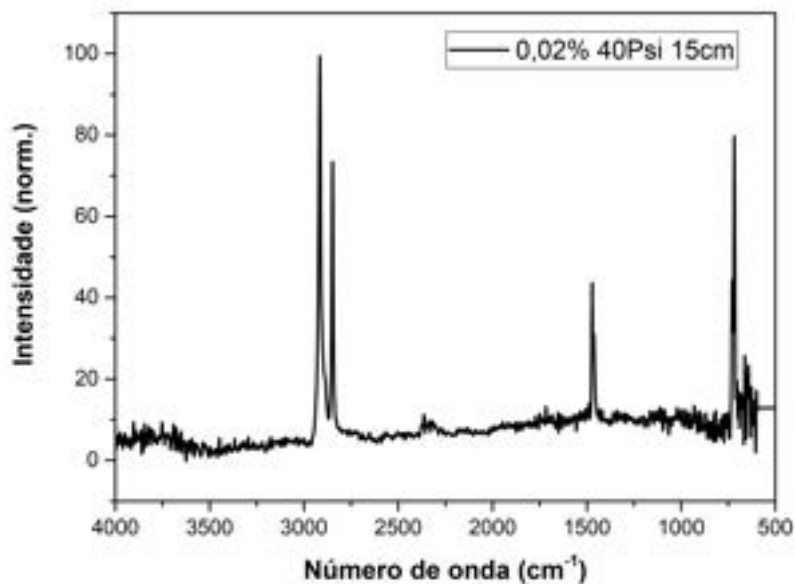


Figura 128 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 183,23nm. Condição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

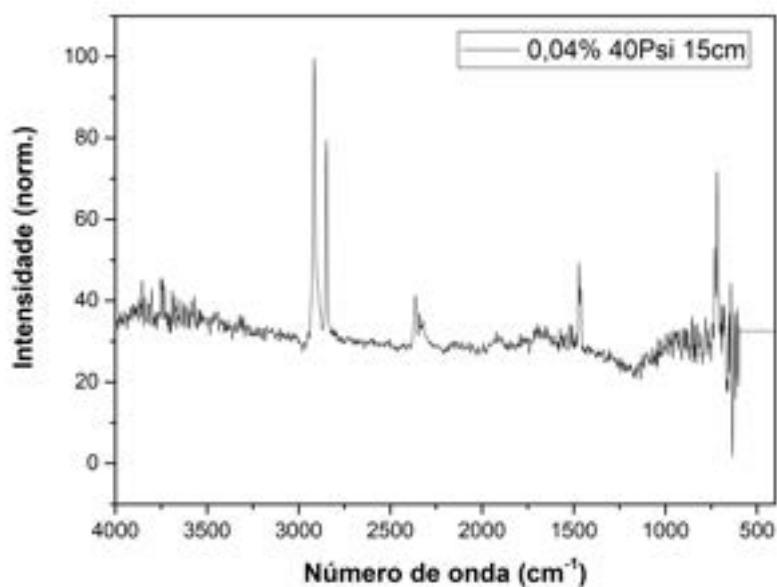


Figura 129 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 230,36nm. Condição: 0,04%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 15cm.

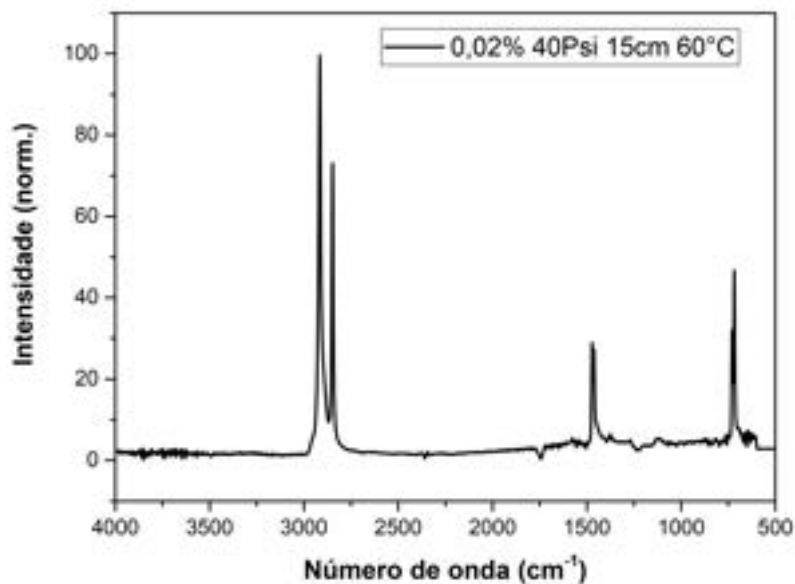


Figura 130 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 191,61nm. Condição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor aquecido à 15cm.

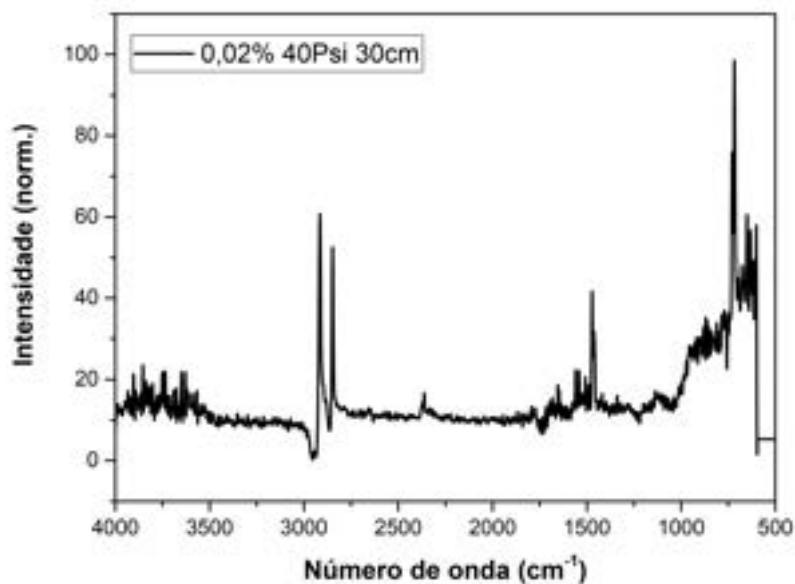


Figura 131 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 227,34nm. Condição: 0,02%PEUAPM com pressão de injeção de 40Psi e distância do coletor à 30cm.

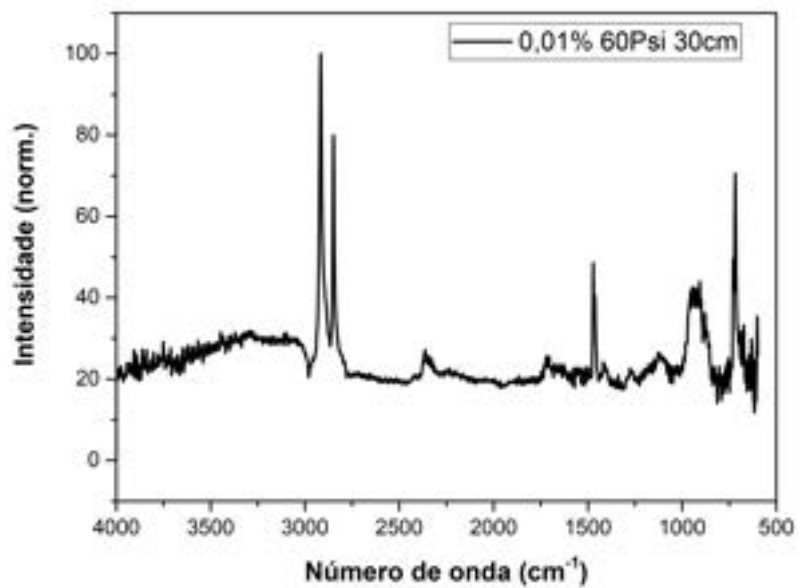


Figura 132 – Espectro na região do infravermelho das fibras com diâmetro médio de 150,57nm. Condição: 0,01%PEUAPM com pressão de injeção de 60Psi e distância do coletor à 30cm.



## APÊNDICE P – ESTATÍSTICA DO ÂNGULO DE CONTATO

Tabela 30 – Resultado do teste de normalidade Shapiro Wilk-W ( $\alpha = 0,05$ ) para o ângulo de contato.

	<i>PEUAPM</i>	<i>Fib. 150,57</i>	<i>Fib. 191,61</i>	<i>Fib. 230,36</i>
Shapiro-Wilk W	0,8851	0,9048	0,8753	0,8893
Valor-P	0,3608	0,4553	0,319	0,3798

Tabela 31 – Resultados da análise da variância (ANOVA) ( $\alpha = 0,05$ ) para o ângulo de contato.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>QM</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1297.73	3	432.57	5.02	0,017	3.49
Dentro dos grupos	1032.98	12	86.08			

Tabela 32 – Resultados do teste de Tukey para o ângulo de contato (Q do tukey abaixo da diagonal, valor-P acima da diagonal).

	<i>PEUAPM</i>	<i>Fib. 150,57</i>	<i>Fib. 191,61</i>	<i>Fib. 230,36</i>
<i>PEUAPM</i>		0,3053	0,9859	0,2355
<i>Fib. 150.57</i>	2,594		0,4699	0,01072
<i>Fib. 191,61</i>	0,4796	2,114		0,1397
<i>Fib. 230,36</i>	2,851	5,445	3,331	

## ANEXO A – FICHA TÉCNICA PEUAPM - MIPELON MITSUE CHEMICAL

Physical Properties					
Property	Unit	Test method	MIPELON™		
			XM-220	XM-221U	PM-200 <small>(Development product)</small>
Molecular weight	×10 <sup>4</sup>	MCI Method	200	200	180
Density	kg/m <sup>3</sup>	MCI Method	940	940	940
Bulk specific gravity	kg/m <sup>3</sup>	ASTM D1895	400	400	300
Tensile strength at break	MPa	ASTM D638	44	44	44
Elongation at break	%	ASTM D638	350	350	350
Shore hardness	D	ASTM D2240	65	65	65
Coefficient of friction	—	—	0.2	0.2	0.2
Melting point	°C	ASTM D3418	136	136	136
Average particle size	μm	Coulter counter method	30	25	10
Particle size distribution	%	Coulter counter method			
~ 20μm			10	20	98
20μm ~ 30μm			35	55	2
30μm ~ 40μm			35	20	
40μm ~			20	5	

\*Note: Data in this table are typical values, not quality assurance specifications.

Figura 133 – Ficha técnica PEUAPM Mipelon Mitsue Chemical - *Grade* PM-200.