

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Giulia Maria Rodrigues Alvares

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE
POLI(ACRILONITRILA-CO-ACETATO DE VINILA) OBTIDAS POR MEIO DE
ELETROFIAÇÃO

Santo André

2015

Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Giulia Maria Rodrigues Alvares

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE
POLI(ACRILONITRILA-CO-ACETATO DE VINILA) OBTIDAS POR MEIO DE
ELETROFIAÇÃO

Trabalho apresentado como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em
Nanociências e Materiais Avançados, sob orientação do Professor Doutor
Everaldo Carlos Venancio.

Santo André

2015



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Rua Abolição, s/nº – Vila São Pedro – Santo André – SP
CEP 09210-180 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Giulia Maria Rodrigues Alvares, realizada em 9 de março de 2015:

Prof.(a) Dr.(a) **Everaldo Carlos Venancio** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Jean Jacques Bonvent** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Nelson Consolin Filho** (UTFPR) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Sonia Maria Malmonge** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Shirley Possidonio** (UNIFESP) – Membro Suplente

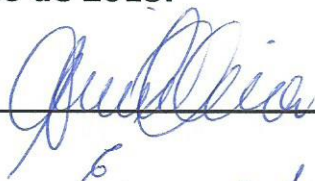


Universidade Federal do ABC

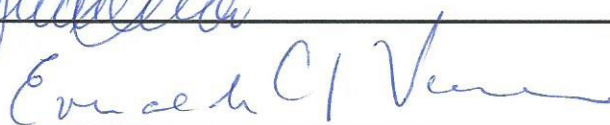
Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 26 de Maio de 2015.

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



*À minha mãe Maria Eduarda, minhas irmãs Karla e Camila e aos meus sobrinhos
Fernanda, Bruno e Gustavo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas bênçãos alcançadas, por ter me dado condições de lutar e por me ajudar a alcançar os objetivos pretendidos.

Aos meus familiares que me apoiaram em todas as etapas de minha vida, em especial minha mãe Maria Eduarda pelo carinho, compreensão, dedicação e amor incondicional.

Ao Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio pela orientação nesse trabalho, assim como, à Débora, ao Alex e à Juliane por me ajudarem no laboratório durante as etapas do experimento.

À Universidade Federal do ABC e professores do programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados pelos ensinamentos que foram fundamentais para minha formação.

Ao CNPq pela bolsa e suporte concedidos para a realização deste projeto de pesquisa. Às agências de fomento CAPES e CNPq pelo suporte concedido para a realização deste projeto de pesquisa.

RESUMO

O processo de eletrofiação é conhecido por ser uma técnica eficiente para a fabricação de micro e nanofibras poliméricas. As fibras provenientes do processo de eletrofiação podem ser aplicadas em diversos setores tecnológicos, como engenharia de tecidos, sensores, liberação controlada de fármacos, catálise, compósitos entre outras. Este trabalho consiste na obtenção e caracterização de micro e nanofibras a partir de uma solução polimérica de um copolímero de Poli(acrilonitrila) (PAN), o Poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA). A amostra de PANVA é composta de 94 % em massa do monômero acrilonitrila e 6% em massa do monômero acetato de vinila. Foi estudada a influência dos parâmetros de processamento como distância de trabalho entre a agulha e o coletor, concentração do polímero, vazão e potencial elétrico aplicado. Observou-se com esse estudo que ao diminuir a distância de trabalho, mantendo-se uma tensão constante de 20 kV, houve um aumento na quantidade de fibras de PANVA depositadas no coletor. Porém, quando a distância de trabalho foi mantida constante em 10 cm e variou-se a tensão aplicada (10-20 kV), ocorreu um aumento na quantidade de fibras formadas. Para valores de tensão inferiores a 20 kV foi observada a presença de uma grande quantidade de estruturas globulares de PANVA. O estudo do efeito da viscosidade da solução de PANVA foi realizado mantendo-se a tensão aplicada constante e igual a 20 kV e uma distância de trabalho constante e igual a 10 cm. Para baixos valores de viscosidade 7,34 mPa.s (2 % m/v) não foi observada a formação de fibras. Para valores de viscosidade entre 14,50 e 49,65 mPa.s (4 e 6 % m/v respectivamente) foi observada a formação de nanofibras. Para viscosidades acima de 111,30 mPa.s (8 % m/v) o processo de eletrofiação somente ocorre quando os valores de tensão aplicada forem maiores ou iguais a 25 kV. O diâmetro médio das fibras obtidas variou de 99,4 ($\pm 22,6$) a 123,5 ($\pm 19,5$) nm. Portanto, realizando-se um controle adequado da tensão aplicada, da distância de trabalho e da viscosidade da solução polimérica foi possível obter micro e nanofibras de PANVA.

Palavras-chave: eletrofiação, nanofibras, poli(acrilonitrila), poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila);

ABSTRACT

The electrospinning process is known as being an efficient technique to produce polymer micro- and nano-fibers. The fibers obtained from electrospinning process can be used in different technological areas, as for example in tissue engineering, sensors, drug delivery, catalysis, composite materials. In this work it was studied the production and characterization of micro- and nano-fibers by using a polyacrylonitrile (PAN) copolymer polymeric solution, poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) (PANVA). The PANVA used in this work is a copolymer containing 6 wt.% of polyvinylacetate. It was studied the electrospinning processing parameters effect, such as working distance from the needle and collector, polymer concentration and applied DC electric potential. When the working distance was increased from 10 to 20 cm (at constant applied electric potential, 20 kV) it was observed a decrease in the amount of fibers deposited on the collector. However, when the working distance was kept constant and the applied electric potential was increased from 10 to 20 kV, it was observed a increase in the amount of fibers deposited on the collector as well as a decrease in the amount of beads of PANVA in the sample. The study of the effect of the polymer solution viscosity was carried out at a constant applied electric potential (20 kV) and working distance (10 cm). For low viscosity values, i.e. 7.34 mPa.s (2 wt.%) it was not observed the formation of fiber, i.e. only beads was formed. For viscosity values of 14.50 and 49.65 mPa.s (4 and 6 wt.%, respectively) it was observed the formation of nano-fibers. For viscosity values higher than 111.30 mPa.s (8 wt.%), the electrospinning process only occur for applied electric potential equal to (or higher than) 25 kV. The fibers mean diameter changed from 99.4 (± 22.6) to 123.5 (± 19.5) nm. Therefore, by using the optimized electrospinning process conditions, i.e. applied DC electric potential, working distance and PANVA solution viscosity it was possible to control the diameter of the PANVA fibers from microfibers to nanofibers.

Keywords: electrospinning, nanofibers, polyacrylonitrile, poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Lista de Tabelas.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de e Símbolos.....	ix
Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Objetivos.....	3
2.1 Gerais.....	3
2.2 Específicos.....	3
Capítulo 3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. Eletrofiação.....	4
3.1.1. Parâmetros do Polímero em Solução.....	7
3.1.1.1. Solubilidade de Polímeros.....	7
3.1.1.2. Massa Molar do Polímero e Viscosidade da Solução.....	8
3.1.1.3. Tensão Superficial.....	9
3.1.1.4. Volatilidade da solvente.....	10
3.1.1.5. Condutividade da Solução.....	10
3.1.1.6. Efeito Dielétrico do Solvente.....	11
3.1.2. Condições de Processamento.....	12
3.1.2.1. Tensão Aplicada.....	12
3.1.2.2. Taxa de Alimentação.....	13
3.1.2.3. Temperatura.....	14
3.1.2.4. Efeito do Coletor.....	14
3.1.2.5. Diâmetro da Agulha.....	15
3.1.2.6. Distância entre a agulha e o Coletor.....	16
3.2. Poli(acrilonitrila) (PAN) Copolímeros de PAN.....	17
3.2.1. Fibras de Poliacrilonitrila.....	17
3.2.2. Técnica para a produção de fibras de poli(acrilonitrila)	
(PAN) e poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA).....	17
3.2.3. Propriedades e Aplicações de poli(acrilonitrila-co-acetato de	
vinila) (PANVA).....	21

Capítulo 4. Materiais e Métodos.....	24
4.1 Reagentes.....	24
4.2. Eletrofiação da Poli(acrilonitrila).....	24
4.2.1. Estudo do Efeito da Viscosidade (concentração) da Solução Polimérica.....	26
4.2.2. Estudo do Efeito da Distância de Trabalho.....	26
4.2.3. Estudo do Efeito do Potencial Elétrico (DC) Aplicado.....	27
4.2.4. Estudo do Efeito da Eletrofiação nas Propriedades Térmicas da PAN.....	27
4.2.5. Estudo do Efeito da Vazão.....	27
4.3. Técnicas de Caracterização – Procedimentos Experimentais.....	27
4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
4.3.3. Viscosidade Rotacional.....	29
4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	29
Capítulo 5. Resultados e Discussões.....	30
5.1. FTIR da Poli(acrilonitrila).....	30
5.2. Estudo da Viscosidade da Solução de PANVA.....	31
5.3. Estudo da Distância e do Potencial Elétrico Aplicado.....	33
5.4. Estudo do Efeito da Eletrofiação nas Propriedades Térmicas da PANVA.....	40
5.5. Estudo do Efeito da Vazão.....	41
Capítulo 6. Conclusões	45
Capítulo 7. Perspectivas Futuras.....	47
Referências Bibliográficas	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Soluções de PANVA utilizadas no estudo do efeito de viscosidade.	26
Tabela 2: Resultado do Ensaio de Viscosidade da PANVA.....	31
Tabela 3: Média dos Diâmetros das fibras de PANVA.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da (a) poliacrilonitrila (PAN) e (b) poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (neste trabalho, $x = 0,94$ e $y = 0,06$).....	2
Figura 2: Ilustração de um sistema para eletrofiação. Adaptado de MacDiarmid [ref. Nobel lecture].....	5
Figura 3: Etapas do processo de eletrofiação. Adaptado de Costa <i>et al.</i> [6].....	6
Figura 4: Forma estrutural da Dimetilformamida (DMF).....	24
Figura 5: Sistema de eletrofiação desenvolvido neste projeto de pesquisa.....	25
Figura 6: Espectro de FTIR da PAN com 6% de PVAc.....	30
Figura 7: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação para o estudo de variação da viscosidade da solução de PANVA em DMF. Potencial aplicado de 20 kV com distância de 10 cm.....	32
Figura 8: Imagens fotográficas das mantas. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 10 cm.....	33
Figura 9: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 10 cm.....	34
Figura 10: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 15 cm.....	35
Figura 11: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 20 cm.....	36
Figura 12: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 10 cm.....	37
Figura 13: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 15 kV. Distância de trabalho: 10 cm.....	38
Figura 14: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 10 kV. Distância de trabalho: 10 cm.....	39
Figura 15: TGA das amostras de PANVA. (a) PANVA pura (como recebida); (b) Vazão: 1mL/h; (c) Vazão: 2 mL/h. Condições utilizadas no processo de eletrofiação: potencial elétrico aplicado: 20 kV; distância de trabalho: 10 cm...	41
Figura 16: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Vazão: 1 mL/h. Distância de trabalho: (a) 10 cm; (b) 20 cm.....	43

Figura 17: Micrografias das fibras de PAVAN obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Vazão: 2 mL/h. Distância de trabalho: (a) 10 cm; (b) 20 cm.....44

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

kV - Kilovolt

LEDs - Dispositivos emissores de luz

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

m/v - Razão massa/volume

PAN - Poliacrilonitrila

PANVA - Poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila)

NMP - *N*-metilpirrolidona

DMF - *N,N*-dimetilformamida

DC - Corrente contínua

AC - Corrente alternada

DMSO - Dimetilsulfóxido

DMAc - Dimetilacetamida

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

VA - Acetato de Vinila

PNMPy - Poli(*N*-metilpirrol)

AFM - Microscopia de Força Atômica

DSSC - Células Solares Sensibilizadas por Corante

PVDF - Poli(fluoreto de vinilideno)

TGA - Análise Termogravimétrica

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A técnica de eletrofiação é um dos métodos mais utilizados e mais versáteis no processo de obtenção de micro e nanofibras utilizando-se diferentes tipos de materiais, tais como materiais poliméricos, biopolímeros, blendas poliméricas. O processo de eletrofiação de uma solução polimérica pode ser explicado como a aplicação de forças eletrostáticas e de arraste em uma solução para obtenção de fibras com diâmetros variáveis. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva ou negativa é fixado à agulha de uma seringa onde se encontra a solução polimérica, inicialmente o líquido é mantido pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar e, através do efeito da gravidade ou mesmo devido à ação de uma bomba dosadora, o fluxo inicia-se, ocorrendo o depósito das fibras formadas em um coletor aterrado [1].

A eletrofiação tem despertado um grande interesse como uma técnica para a produção de fibras poliméricas com diâmetro variando de micrômetros até nanômetros. Devido às suas propriedades únicas, tais como pequeno tamanho do poro, propriedades mecânicas superiores e grande área superficial em relação ao volume, as fibras foram consideradas como possíveis candidatas para diversas aplicações como membranas multifuncionais, filtros e aplicações biomédicas tais como plataformas para engenharia de tecidos (*scaffolds*), emplastro para queimaduras (*burndressing*), enxertos vasculares e sistema de liberação controlada de fármacos [2,3].

Os polímeros são materiais amplamente utilizados em todas as áreas da ciência, sendo que existem diversas aplicações para estes materiais na área da medicina, biologia, farmácia, engenharia, química, entre outras. Esta vasta utilização se deve à versatilidade que estes materiais podem apresentar, relacionada com a variedade de estruturas químicas que podem ser conseguidas por meio do uso de diferentes métodos de síntese, bem como suas propriedades, facilidade de processamento, baixa densidade, liberdade de *design*, resistência à corrosão, custo relativamente baixo, aditivação e isolamento térmico e elétrico. [4,5].

Poli(acrilonitrila) (PAN) (Figura 1a) tem sido amplamente estudados por quase um século no âmbito tecnológico e comercial. A Poli(acrilonitrila) (PAN) é um polímero classificado como um termoplástico. Foi patenteada na década de 1920, na Alemanha, para ser utilizada no setor têxtil. A PAN é produzida na forma de resina ou fibras, sendo utilizada também para a produção de novos materiais, tais como: semicondutores, nanotubos, nanofibras, filmes, sensores, membranas e é um excelente precursor para a produção de fibras de carbono[6]. A PAN apresenta modificações de conformação e de estrutura de suas cadeias moleculares quando exposta a temperaturas acima de 90°C. Esse polímero pode ser reticulado, mas também existe sem reticulação. A reticulação irá conferir à PAN algumas propriedades físicas importantes, como insolubilidade e a resistência ao inchamento na presença de solventes orgânicos [6]. Os copolímeros de PAN, como por exemplo a poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA) (Figura 1b), tem apresentado interesse em seu uso em diferentes aplicações tecnológicas.

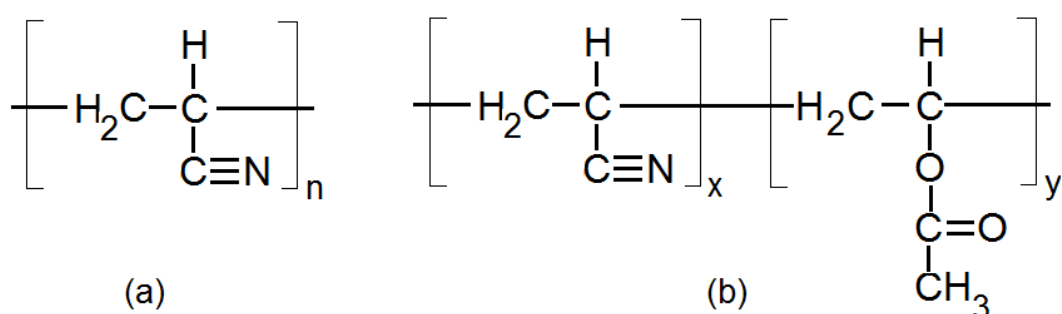


Figura 1: Estrutura química da (a) poliacrilonitrila (PAN) e (b) poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (neste trabalho, $x = 0,94$ e $y = 0,06$).

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1. Gerais

Fabricação de micro e nanofibras a partir de uma solução polimérica de Poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA) por meio da técnica de eletrofiação.

2.2. Específicos

1. Caracterizar a PANVA e a morfologia das micro e nanofibras por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Viscosidade Rotacional;
2. Estudar a influência dos parâmetros de processamento na morfologia das fibras resultantes: diferença de potencial elétrico aplicado, distância de trabalho, diâmetro da agulha, tempo de deposição, vazão aplicada e viscosidade da solução polimérica,
3. Definir os parâmetros determinantes para controlar o diâmetro das fibras de PANVA por meio do uso da técnica de eletrofiação.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Eletrofiação

Os processos de transformação de polímeros em mono e multifilamentos contínuos podem ser realizados por diversas técnicas, como a fiação a seco (*dryspinning*), fiação via úmida (*wetspinnig*), fiação via gel (*gel spinning*) e fiação do fundido (*meltspinning*). Essas técnicas tradicionais para a formação de fibras permitem obter fibras com diâmetros médios de 10 a 500 μm . Por outro lado, a eletrofiação (*electrospinning*) é uma técnica bastante considerada para a fabricação de fibras com diâmetros muito menores, que variam de 10 nm a 10 μm [7-9].

O processo de eletrofiação via solução polimérica consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste na solução para a formação de fibras. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva ou negativa é conetada a um tubo capilar metálico (agulha de uma seringa, por exemplo). Com o aumento do potencial elétrico aplicado, a superfície da gota se alonga para formar um cone, este é conhecido como cone de Taylor [8].

No momento em que as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, um jato carregado da solução na extremidade da agulha é ejetado. Durante sua trajetória, o solvente evapora e o polímero solidifica, formando uma manta constituída de micro ou nanofibras que se deposita em um anteparo metálico (alumínio) [10-11].

Algumas variáveis podem influenciar na obtenção das mantas constituídas de micro- e nano-fibras durante o processamento, como por exemplo, a concentração do polímero (viscosidade da solução polimérica), a tensão elétrica aplicada, composição química, vazão de alimentação (saída de solução pela agulha) e distância de trabalho (distância entre a extremidade da agulha até o anteparo coletor) [12].

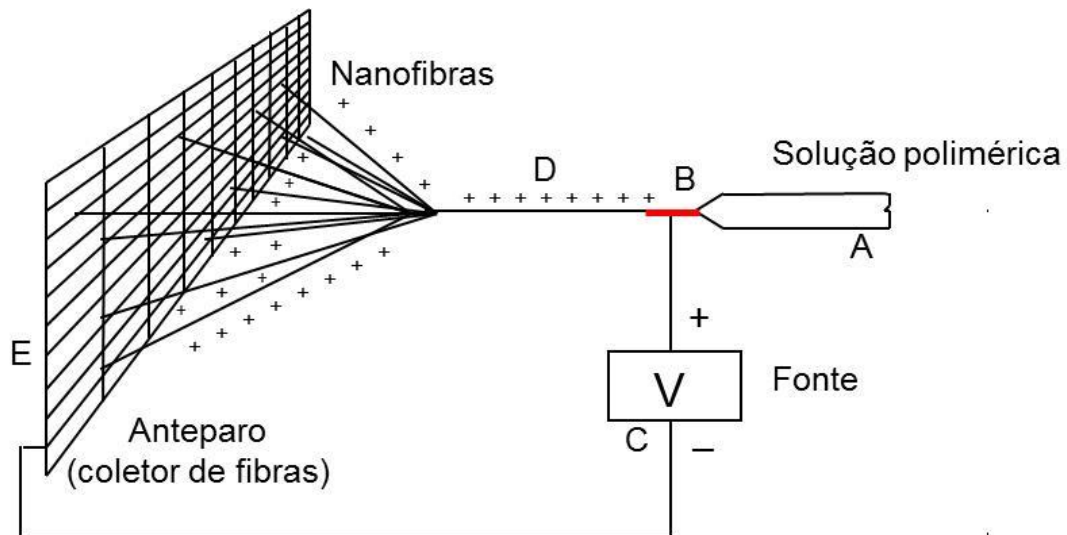


Figura 2: Ilustração de um sistema para eletrofiação. Adaptado de MacDiarmid [13].

A Figura 2 apresenta um esquema simplificado do processo de eletrofiação, onde:

- (A) Seringa contendo a solução polimérica
- (B) Agulha de metal
- (C) Fonte de alta tensão (conectada à agulha)
- (D) Jato de solução polimérica
- (E) Anteparo metálico (geralmente alumínio)

Reneker *et al.* [14] propuseram um modelo para a formação do jato da solução polimérica que é formada no início do processo de eletrofiação (Figura 3), sendo o cone de Taylor (Figura 3) descrito como sendo um resultado da aplicação de um potencial elétrico. Neste sistema, a solução polimérica é submetida a um processo de estiramento, em que os autores [14] propuseram como sendo um fluido newtoniano, onde o jato polimérico formado pode ser composto por quatro regiões distintas (Figura 3).

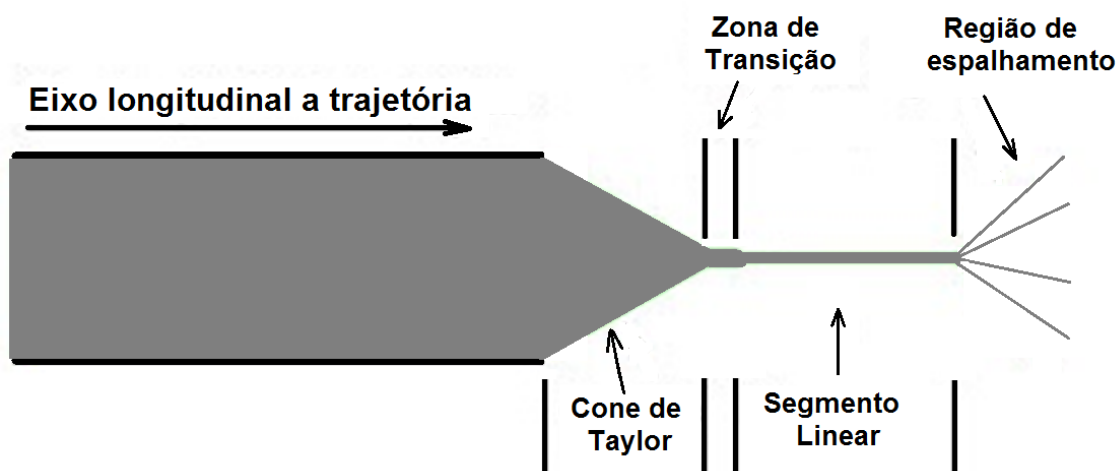


Figura 3: Etapas do processo de eletrofiação. Adaptado de Costa *et al.* [6]

No início da zona de transição ocorrem variações significativas do estiramento da solução polimérica. Esta zona de transição é a região compreendida entre o cone de Taylor e o segmento linear (Figura 3). No cone de Taylor a tensão de estiramento é pequena. No segmento linear o fluido polimérico se encontra pré-estirado, a partir do qual ocorre uma redução do diâmetro do jato. Como um resultado da ação da tensão longitudinal, ocorrem alterações na geometria do jato e uma redistribuição das cargas na superfície do jato polimérico formado. Esta tensão longitudinal é atenuada ao longo do jato, o que resulta na estabilidade do jato quando curtas distâncias em relação ao cone de Taylor são consideradas. Nesta região, o jato está submetido a altas tensões. O surgimento da região de espalhamento é uma consequência das tensões resultantes em regiões relativamente distantes do cone de Taylor, onde as forças elétricas na superfície do jato são equivalentes à tensão longitudinal [15].

O método de eletrofiação proporciona uma elevada razão entre área e volume (elevada área superficial) e uma elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro), cujas aplicações são várias, tais como: processos de filtração, roupas protetoras, cobertura de feridas, sistemas de liberação controlada de drogas (remédios e pesticidas), membranas de separação, vasos sanguíneos artificiais, elementos estruturais em órgãos artificiais e precursores poliméricos de nanofibras cerâmicas ou de carbono [16]. O processo de eletrofiação pode ser utilizado para produzir qualquer fibra polimérica, desde

nanofibras de homopolímeros como Nylon, poliésteres, compósitos reforçados, copolímeros, biopolímeros, blendas e o polímero de estudo, a Poli(acrilonitrila).

3.1.1. Parâmetros do Polímero em Solução

As propriedades do polímero em solução possuem uma significativa influência no processo de eletrofiação e na morfologia da fibra resultante. A tensão superficial exerce o papel na formação de glóbulos ao longo da fibra. A viscosidade da solução e suas propriedades elétricas irão determinar o alongamento da solução. Ou seja, irá por sua vez ter efeito sobre o diâmetro resultante da fibra eletrofiada.

Para ser eletrofiado, o polímero deve estar na forma líquida, como polímero fundido ou em solução. Durante o processo de eletrofiação, as cadeias poliméricas presentes na solução serão alongadas a partir da ponta da agulha. A propriedade elétrica da solução, tensão superficial e viscosidade, irão determinar o grau de alongação das cadeias poliméricas presentes na solução. A taxa de evaporação também terá influência sobre a viscosidade da solução, uma vez que as cadeias poliméricas estão sob a ação de um processo de alongação. A solubilidade do polímero no solvente, não só determina a viscosidade da solução, mas também os tipos de polímeros que podem ser misturados [17-19].

3.1.1.1. Solubilidade de Polímeros

O mais comum é o uso de polímeros em solução, apesar de polímeros fundidos poderem ser eletrofiados. É importante a escolha de um solvente ideal para cada tipo de polímero que será eletrofiado, garantindo que este seja totalmente solubilizado. A solubilidade do polímero em um determinado solvente pode afetar a morfologia da fibra [17]. A solubilidade em polímeros é mais complexa do que compostos de massa molar relativamente baixas, devido às diferenças de tamanho entre o polímero e as moléculas do solvente. O processo de solubilização de polímeros em solventes consiste de duas etapas importantes. Na primeira etapa as moléculas do solvente se difundem lentamente no seio do polímero, resultando no intumescimento do polímero. Se

as forças intermoleculares polímero-polímero são elevadas, como por exemplo, devido à presença de ligações cruzadas, cristalinidade ou ligações de hidrogênio, as interações polímero-solvente não serão fortes o suficiente para superar a força de interação polímero-polímero. Na segunda etapa, a solução polimérica se formará somente se a força de interação polímero-polímero for superada pela força de interação solvente-polímero, dando lugar a uma solução verdadeira.

Geralmente, um polímero com alta massa molar é menos solúvel e leva mais tempo para se dissolver quando comparado com um polímero com uma menor massa molar utilizando-se o mesmo solvente. As forças intermoleculares entre moléculas com cadeias mais longas são mais fortes e as moléculas do solvente demoram mais tempo para se difundir no seio do polímero. Polímeros com ligações cruzadas não se dissolvem, as ligações covalentes entre as moléculas são muito mais fortes que as forças secundárias exercidas a partir das interações polímero-solvente. O grau de cristalinidade do polímero mede o grau de ordem da cadeia polimérica no polímero. Polímeros com maior grau de cristalinidade possuem baixa solubilidade devido ao fato de que as moléculas do solvente possuem dificuldade em penetrar no seio do polímero [20].

3.1.1.2. Massa Molar do Polímero e Viscosidade da Solução

Um dos fatores que afeta a viscosidade da solução é a massa molar do polímero. Geralmente, quando um polímero de alta massa molar é solubilizado em um solvente, a sua viscosidade será maior do que a solução do mesmo polímero de menor massa molar. Uma das condições necessárias para que ocorra a formação de fibras por meio da técnica de eletrofiação é que a solução polimérica deve apresentar um valor de viscosidade adequado. O jato sai da ponta da agulha durante a eletrofiação, as cadeias poliméricas sofrem um processo de alongação e se deslocam até a placa coletora. Os emaranhamentos das cadeias poliméricas impedem que o jato polimérico se rompa, assim, é mantido um jato contínuo da solução polimérica. Portanto, uma solução contendo oligômeros (baixa massa molar) não formam fibras quando eletrofiadas [18].

A massa molar do polímero representa o tamanho da cadeia polimérica, que por sua vez, tem efeito sobre a viscosidade da solução já que o tamanho da cadeia polimérica irá determinar a quantidade de emaranhamentos das cadeias de polímero no solvente. Outra maneira de aumentar a viscosidade da solução é aumentar a concentração do polímero. Assim, como no aumento da massa molar, um aumento na concentração irá resultar em um aumento no emaranhamento das cadeias poliméricas presentes na solução, o que é necessário para manter a continuidade do jato durante a eletrofiação [17,19].

A quantidade de emaranhamentos das cadeias poliméricas irá indicar se o jato eletrofiado se fará em pequenas gotas ou se teremos fibras eletrofiadas com estruturas globulares. Embora exista uma quantidade mínima de emaranhamentos na cadeia polimérica, e a viscosidade da solução é um requisito importante para a eletrofiação, então, se temos uma solução com viscosidade muito elevada ficará muito difícil bombear a solução através da ponta da agulha, e, além disso, a solução pode secar na ponta da agulha antes mesmo do processo de eletrofiação ser iniciado.

Experimentos têm mostrado que uma viscosidade mínima para cada solução polimérica será necessária para obtenção de fibras sem estrutura globular. Em baixa viscosidade se torna comum encontrarmos grânulos ao longo das fibras. No momento em que a viscosidade é aumentada teremos uma mudança gradual no formato dos grânulos, passando de esféricos para fusiforme até uma fibra suave. Numa viscosidade baixa teremos uma grande quantidade de moléculas de solvente e um menor emaranhamento das cadeias, ocasionando assim, estruturas globulares ao longo da fibra. Quando aumentamos a viscosidade, teremos uma maior quantidade de emaranhamentos na solução, e as cargas no jato eletrofiado serão capazes de alongar o jato contendo o polímero. Com o aumento da viscosidade o diâmetro das fibras também vai aumentar [17].

3.1.1.3. Tensão Superficial

No início do processo de eletrofiação é necessário que o potencial elétrico aplicada na solução polimérica supere a tensão superficial da gotícula formada na ponta da agulha. No entanto, como o jato viaja até o coletor, a

tensão superficial pode induzir a formação de glóbulos ao longo do jato. A tensão superficial tem o efeito de diminuir a área superficial por unidade de massa de um fluido. Neste caso, quando há uma alta concentração de moléculas do solvente livres, há uma tendência maior das moléculas do solvente se agregar e adotar uma forma esférica devido à tensão superficial.

Uma viscosidade mais elevada significa que há maior interação entre as moléculas do solvente e do polímero, assim quando a solução é esticada sob a influência do potencial elétrico aplicado, as moléculas do solvente tenderão a se espalhar sobre o polímero emaranhado, reduzindo a tendência das moléculas do solvente se unir sob a influência da tensão superficial [20].

3.1.1.4. Volatilidade da solvente

Durante o processo de eletrofiação, o solvente evapora-se enquanto o jato de polímero é acelerado em direção ao coletor. Quando a maior parte da solvente é evaporada no momento que o jato atinge o coletor, fibras individuais são formadas. No entanto, se a taxa de evaporação do solvente é muito baixa, de modo que a solução não tenha evaporado o suficiente quando o jato de polímero atingir o coletor, as fibras podem não ser totalmente formadas e um filme fino da solução polimérica é depositada no coletor [21].

3.1.1.5. Condutividade da Solução

A eletrofiação envolve o alongamento das cadeias poliméricas presentes em solução, a qual é causada pela repulsão eletrostática das cargas na superfície. Assim, se a condutividade da solução aumenta, mais cargas podem ser transportadas no jato eletrofiado. A condutividade da solução pode ser aumentada por meio da adição de íons. Como mencionado anteriormente, a formação de glóbulos se dá também se as cadeias poliméricas presentes na solução não forem totalmente alongadas. Portanto, quando uma pequena quantidade de sal ou polieletrólito é adicionada na solução, há um aumento nos portadores de carga que, conseqüentemente, irá aumentar o grau de alongação das cadeias poliméricas. Como resultado, são formadas fibras lisas e, além disso, o aumento no alongamento das cadeias poliméricas também

tende a produzir fibras de menor diâmetro. No entanto, há um limite para a redução do diâmetro da fibra. [22]

Como as cadeias poliméricas estão sendo alongadas, haverá uma maior força viscoelástica agindo contra as forças de coulomb das cargas. As soluções preparadas com solventes de alta condutividade elétrica geralmente produzem fibras sem glóbulos, enquanto que nenhuma fibra será formada se a solução tiver condutividade elétrica igual à zero. Para o processo de eletrofiação ser iniciado, a solução deve possuir cargas suficientes para que as forças repulsivas dentro da solução sejam capazes de superar a tensão superficial da solução.

Geralmente, a condutividade elétrica de solventes é muito baixa (tipicamente entre 10^{-3} a 10^{-9} $\text{ohm}^{-1}.\text{m}^{-1}$), pois eles possuem poucos íons livres. A presença de ácidos, bases, sais e dióxido de carbono dissolvido podem aumentar a condutividade do meio. Substâncias podem ser adicionadas à solução para aumentar sua condutividade, tais como, sais minerais, ácidos minerais, ácidos carboxílicos, alguns complexos de ácidos com aminas, entre outros [22].

3.1.1.6. Efeito Dielétrico do Solvente

A constante dielétrica do solvente tem uma influência significativa na eletrofiação. Geralmente, uma solução com propriedade dielétrica maior na solução reduz a formação de grânulos e o diâmetro resultante das fibras. Solventes, tais como a N,N-Dimetilformamida (DMF), podem ser adicionados a uma solução para aumentar a sua propriedade dielétrica, e assim, melhorar a morfologia da fibra [19,23].

No entanto, se um solvente de constante dielétrica maior é adicionado na solução para melhorar a eletroinstabilidade da solução, a interação entre as misturas, tais como, a solubilidade do polímero, também terá impacto sobre a morfologia das fibras resultantes [19,23].

3.1.2. Condições de Processamento

Outros parâmetros importantes que influenciam o processo de eletrofiação são os vários fatores externos exercidos sobre o jato eletrofiado. Estes incluem: a tensão aplicada (potencial elétrico aplicado), a taxa de alimentação, a temperatura da solução, o diâmetro da agulha e a distância entre a ponta da agulha e o coletor.

3.1.2.1. Tensão Aplicada

Um elemento crucial na eletrofiação é a aplicação de uma alta tensão entre a agulha contendo a solução e o coletor. A alta tensão irá induzir as cargas sob a solução juntamente com o campo elétrico externo, sendo iniciado o processo de eletrofiação, assim que a força eletrostática superar a tensão superficial da solução. Geralmente, com uma tensão maior que 6kV é possível formar uma gota da solução na ponta da agulha e ocasionar uma distorção na forma do cone de Taylor durante o início do jato. Dependendo da taxa de alimentação da solução, uma tensão maior pode ser necessária para que o cone de Taylor seja estável. A força de Coulomb repulsiva no jato irá promover o processo de alongação das cadeias poliméricas presentes na solução viscoelástica. Se a tensão aplicada é alta, uma grande quantidade de cargas fará com que o jato seja acelerado mais rápido e um volume maior de solução sairá da ponta da agulha. Isso poderá resultar em menores e menos estáveis cones de Taylor [24]. Quando a velocidade na qual a solução é ejetada em direção ao coletor é maior do que a velocidade de fornecimento de solução à agulha, o cone de Taylor pode recuar para dentro da agulha [25]. A tensão aplicada e o campo elétrico resultante modificam o alongamento das cadeias poliméricas e a aceleração do jato, influenciando assim a morfologia das fibras.

Na maioria dos casos, uma alta tensão conduzirá um maior alongamento das cadeias poliméricas devido a força coulombiana no jato ser maior, o que resulta da presença de um campo elétrico elevado. Estes têm efeito de diminuir o diâmetro das fibras [26-28]. Outro fator que poderá influenciar no diâmetro da fibra é o tempo de vôo do jato que está sendo eletrofiado. O tempo de vôo precisa ser grande o suficiente para que as fibras possam ser alongadas antes

de serem depositadas no coletor. Assim, com uma tensão aplicada de baixa intensidade, a aceleração do jato diminui e o campo elétrico fica mais fraco, podendo aumentar o tempo de vôo do jato que está sendo eletrofiado favorecendo a formação de fibras mais finas. Neste caso, uma tensão próxima da tensão crítica para a eletrofiação pode ser favorável para a obtenção de fibras mais finas. Em altas tensões, verifica-se que há maior tendência na formação de estruturas globulares. O aumento do número de glóbulos devido ao aumento de tensão pode ser um resultado do aumento da instabilidade do jato e do cone de Taylor devido ao recuo da solução polimérica para dentro da agulha da seringa. Krishnappa e colaboradores [29] relataram que, com o aumento da tensão aplicada, ocorria um aumento da densidade de glóbulos, que em uma tensão ainda maior, os glóbulos poderiam fundir para formar fibras com diâmetros maiores. O efeito da alta tensão não interfere apenas no aspecto físico das fibras, ela também afeta a cristalinidade da fibra de polímero [29,30]. O campo elétrico pode fazer com que as moléculas do polímero fiquem mais ordenadas durante o processo de eletrofiação induzindo assim um maior grau de cristalinidade da fibra. No entanto, acima de um determinado valor de tensão aplicado, o grau de cristalinidade da fibra pode ser reduzido.

Sabendo que o processo de orientação das moléculas do polímero necessita de um determinado intervalo de tempo para ocorrer, e o tempo de vôo sendo reduzido, significa que as fibras serão depositadas antes das moléculas do polímero ter tempo suficiente para se alinharem. Assim, calculando o tempo de vôo necessário para que ocorra a elongação e alinhamento das cadeias poliméricas, o grau de cristalinidade da fibra aumentará quando na presença de uma tensão aplicada maior.

A corrente DC é a mais utilizada na eletrofiação, entretanto é possível utilizar também a corrente alternada AC (alta frequência). Visto que a eletrofiação é gerada por cargas no jato, essas cargas podem ser influenciadas pelo campo elétrico que, por sua vez, afeta a trajetória do jato [31].

3.1.2.2. Taxa de Alimentação (Vazão)

A taxa de alimentação irá determinar a quantidade de solução disponível para eletrofiação. Para uma dada tensão, há uma taxa de alimentação

correspondente para que o cone de Taylor seja estável e contínuo. Quando há um aumento na taxa de alimentação ocorre um aumento correspondente no diâmetro da fibra ou no tamanho dos glóbulos. Devido ao grande volume de solução removida a partir da ponta da agulha, o jato necessita de um tempo maior para secar. Como resultado, o solvente presente nas fibras podem não ter tempo suficiente para evaporar devido a um tempo de vôo relativamente curto. O solvente residual pode fazer com que as fibras se fundam, resultando no aumento do diâmetro da fibra. O ideal é que a taxa de alimentação seja baixa para que o solvente tenha tempo suficiente para evaporar [32].

3.1.2.3. Temperatura

Um aumento da temperatura da solução faz com que ocorra um aumento na taxa de evaporação do solvente e uma redução da viscosidade da solução polimérica. Segundo Demir [33], quando o poliuretano é eletrofiado a uma temperatura relativamente elevada, as fibras produzidas apresentam uma baixa polidispersão nos valores de diâmetros. Isso ocorre devido à diminuição da viscosidade da solução e maior solubilidade do polímero no solvente, permitindo que as cadeias poliméricas apresentem um maior grau de alongação. Com uma menor viscosidade, as forças de Coulomb são capazes de exercer um maior alongamento, resultando em fibras com menor diâmetro.

O aumento da mobilidade das moléculas do polímero devido ao aumento da temperatura também permite que as forças coulombianas, as quais estão atuando no sistema, aumente o grau de alongação das cadeias poliméricas. No entanto, em casos que substâncias biológicas tais como enzimas e proteínas são adicionadas à solução para eletrofiação, o uso de altas temperaturas pode fazer com que a substância perca a sua funcionalidade (atividade biológica) [34].

3.1.2.4. Efeito do Coletor

Deve haver um campo elétrico aplicado entre a fonte e o coletor para que seja iniciado o processo de eletrofiação. Assim, na maioria das configurações dos equipamentos para eletrofiação, o coletor é feito de material

condutor, como uma folha de alumínio que é aterrada de modo que haja uma diferença de potencial estável entre a fonte e o coletor. Quando é utilizado um material não condutor como coletor, as cargas do jato do material que está sendo eletrofiado rapidamente irá se acumular no coletor resultando em poucas fibras depositadas [31,34]. Fibras que são coletadas sobre um material não condutor, geralmente têm menor densidade de empacotamento em comparação com aqueles que foram coletados em uma superfície condutora. Isso é causado pelas forças repulsivas das cargas acumuladas no coletor onde um maior número de fibras é depositado. Para um coletor condutor, as cargas sobre as fibras são dissipadas, permitindo assim um maior número de fibras sendo atraídas pelo coletor. Para um coletor não condutor, o acúmulo de às forças repulsivas. Quando há uma densidade suficiente de cargas nas fibras formadas, inicialmente, ocorre repulsão das fibras posteriores podendo formar estruturas com forma de favo de mel. No entanto, mesmo para um material não condutor, quando a taxa de deposição é alta e a malha das fibras é espessa o suficiente, haverá também um alto acúmulo de cargas residuais nas fibras poliméricas uma vez que nanofibras poliméricas geralmente são não condutoras [35].

3.1.2.5. Diâmetro da Agulha

O diâmetro interno da agulha certamente tem efeito sobre o processo de eletrofiação. Um pequeno diâmetro interno pode ser utilizado para reduzir o entupimento, bem como a quantidade de glóbulos nas fibras eletrofiadas [35]. A redução do entupimento pode ser devido à menor exposição da solução para a atmosfera durante a eletrofiação, além de diminuir também o diâmetro das fibras eletrofiadas. Quando o volume da gota na ponta da agulha é reduzido, como no caso da diminuição do diâmetro interno da agulha, a tensão superficial da gota aumenta. Para a mesma tensão fornecida, a força coulombiana deverá ser maior para que se inicie o jato. Como resultado, a aceleração do jato diminui, fazendo com que haja um tempo maior que a solução seja esticada e alongada antes de ser coletada. No entanto, se o diâmetro da agulha é muito pequeno, não será possível expelir a gota da solução na ponta da agulha [19].

3.1.2.6. Distância entre a agulha e o Coletor

Em muitos casos, o tempo de voo bem como a intensidade do campo elétrico irá afetar diretamente o processo de eletrospinning e, conseqüentemente, o diâmetro das fibras obtidas. Variando a distância entre a ponta da agulha e o coletor, também chamada de distância de trabalho, tem-se uma influência direta tanto no tempo de voo como na intensidade do campo elétrico. É necessário que o jato eletrospinnado disponha de tempo suficiente para que a maior parte do solvente seja completamente evaporado. Quando a distância de trabalho é reduzida, o jato fica com uma distância menor para viajar antes de atingir o coletor. Além disso, a intensidade do campo elétrico também aumenta, conseqüentemente irá aumentar a aceleração do jato para o coletor e não haverá tempo suficiente para que todo o solvente seja evaporado. Dependendo da propriedade da solução (propriedade reológica), o efeito da variação da distância pode ou não ter efeito significativo sobre a morfologia da fibra. Portanto, a alteração da distância pode não apresentar efeitos significativos sobre o diâmetro da fibra. No entanto, glóbulos são observados em menores distâncias de trabalho. A formação de glóbulos pode ser um resultado do aumento da intensidade do campo elétrico aplicado na distância de trabalho.

Diminuindo a distância de trabalho, o efeito será o mesmo que aumentar a tensão aplicada e isso irá causar um aumento na intensidade do campo elétrico. Como mencionado anteriormente, se a intensidade do campo elétrico é muito alta, o aumento da instabilidade do jato poderá propiciar a formação de glóbulos. No entanto, se a distância é tal que a intensidade do campo está em um valor ideal, poderá resultar na formação de um número menor de glóbulos se o campo elétrico aplicado será suficiente para promover a elongação das cadeias poliméricas. Em outras circunstâncias, aumentar a distância resultaria na diminuição do diâmetro médio das fibras [19].

Há casos em que uma distância maior aumenta o diâmetro das fibras. Isto é devido à diminuição da força do campo eletrostático, resultando em um menor estiramento das fibras [27].

3.2. Poli(acrilonitrila) (PAN) e Copolímeros de PAN

3.2.1. Fibras de Poli(acrilonitrila)

A PAN, por causa da dificuldade de sua dissolução para fiação, seu processamento para formação de fibras somente ocorreu em 1925. A viabilidade do uso do homopolímero de PAN para a fabricação de fibrassomente ocorreu em 1940, após um solvente adequado ter sido descoberto pela DuPont. A PAN é solúvel em solventes polares, como DMF (dimetilformamida), DMSO (dimetilsulfóxido), DMAc (dimetilacetamida), dimetilsulfona, soluções de carbonato de etileno, bem como alguns sais minerais. A PAN e seus copolímeros são predominantemente pós brancos, até 250 °C, na temperatura na qual eles se tornam mais escuros, devido à degradação. Tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente elevada, estes polímeros têm baixa plasticidade térmica e não podem ser usados como um material plástico. A sua alta temperatura de fusão (317 °C), sua solubilidade limitada em certos solventes, juntamente com as propriedades mecânicas superiores de suas fibras se deve a forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas.

Forças eletrostáticas apreciáveis ocorrem entre os dipolos de grupos nitrila ($-\text{C}\equiv\text{N}$) adjacentes e esta interação intramolecular restringe a rotação da ligação, levando a uma cadeia rígida [36].

3.2.2. Técnica para a produção de fibras de poli(acrilonitrila) (PAN) e poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA)

Recentes abordagens são feitas sobre as tendências para a obtenção de nanofibras de PAN com ênfase em técnicas de eletrofiação para sua fabricação [36-45]. O método de eletrofiação, inventado em 1934, pode gerar fibras com diâmetros de 10 μm a 10 nm a partir de uma solução polimérica sob a aplicação de uma força eletrostática. O campo elétrico aplicado e a condutividade da solução são parâmetros importantes que influenciam no diâmetro da fibra durante a fiação, além de levar em consideração os

parâmetros, como o comprimento do jato, viscosidade da solução, taxa de fluxo, ea geometria do conjunto coletor [36].

Carlos *et al.* [46] mostraram que o uso das fibras de PAN está associado principalmente ao setor têxtil e aeronáutico (como principal precursora para fibras de carbono). Atualmente, o processo de fiação úmida tornou-se o único meio para produção industrial de fibras de PAN, que emprega o DMF (dimetilformamida) como principal solvente para esta técnica de fiação. Outro método que pode ser utilizado [45], e que dispensa o uso de solventes, é a técnica de fiação por fusão. No caso da fiação da PAN por este método por fusão, utiliza-se a glicerina, que pode ser proveniente da produção do biodiesel, como seu principal plastificante.

Em um estudo realizado por Cheng *et al.*[37] foi mostrado o efeito da adição de pequenas quantidades de líquido iônico na condutividade elétrica de uma solução de eletrofiação contendo PAN dissolvida em N,N-Dimetilformamida (DMF). Um aumento significativo da condutividade elétrica foi observado quando foi adicionada uma concentração de líquido iônico de 0,25 % (m/v). Entre os vários líquidos iônicos utilizados neste trabalho, o fosfato de 1-etil-3-metil imidazol ($C_{10}H_{21}N_2O_4P$) ($(C_2MIM)_3PO_4$) apresentou maiores valores de condutividade elétrica quando presente na solução de PAN dissolvida em DMF. Além do aumento da condutividade elétrica da solução, observou-se uma diminuição do diâmetro das fibras eletrofiadas nas mesmas condições. A explicação para este efeito do líquido iônico $(C_2MIM)_3PO_4$ no diâmetro das fibras obtidas está relacionada ao fato de que mais cargas serão transportadas pelo jato eletrofiado quando na presença do líquido iônico, evitando assim a formação de estruturas globulares nas nano-fibras obtidas. Estudos realizados utilizando-se cloreto de lítio (LiCl) para aumentar a condutividade elétrica do solução de eletrofiação de PAN também foi observado a redução do diâmetro médio das fibras de PAN obtidas [38].

Davydova *et al.* [39] mostraram a obtenção de nano-fibras de PAN pirolisadas a partir de micro-fibras de PAN obtidas por meio de eletrofiação. Foram apresentadas as propriedades capacitivas e catalíticas das fibras pirolisadas de PAN, mostrando a possibilidade de obtenção de novos materiais de eletrodo com aplicação em armazenamento e conversão de energia e em catálise.

Estudos mostram um aumento do módulo de elasticidade e um aumento na resistência a tração das fibras de PAN quando se adiciona nanotubos de carbono de paredes múltiplas à solução de eletrofiação. Essa incorporação de nanotubos de carbono a fibras de PAN foi utilizada por Pham *et al.* [15], mostrando que é possível a produção de nanocompósitos de PAN [15,19].

Yu *et al* [40] demonstraram um processo de eletrofiação coaxial de uma solução eletrolítica para preparar nanofibras de polímero de alta qualidade. Nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) foram fabricadas utilizando uma solução contendo cloreto de lítio (LiCl) em N,N-dimetilacetamida (DMAc). Os resultados deste trabalho mostraram a influência da presença de LiCl sobre a qualidade das nanofibras PAN. Nanofibras com diâmetros menores, superfícies mais lisas e estruturas uniformes foram obtidas. Os diâmetros das nanofibras foram controladas ajustando a condutividade do fluido por meio da variação da concentração de LiCl, onde a condutividade da solução de PAN em DMAc contendo LiCl foi medida. Yang *et al* [41] também estudaram o efeito da presença de tiocianato de sódio em uma solução de PAN em DMAc. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a presença de tiocianato de sódio interfere diretamente no diâmetros das fibras e suas distribuições, na morfologia e na estrutura superficial. Os diâmetros das nanofibras podem ser manipulados simplesmente ajustando as concentrações de tiocianato de sódio.

Basu *et al* [42] prepararam soluções de PAN em DMF, as quais foram eletrofiadas para investigar o efeito de vários parâmetros de eletrofiação e a percentagem de conversão da solução polimérica em fibras, bem como avaliar o efeito destes parâmetro no diâmetro das fibras obtidas. Verificou-se que quando o fluido polimérico foi continuamente alimentado a uma velocidade constante conseguiu-se converter completamente o fluido em nanofibras.

Estudos realizados por Yu *et al* [43] mostraram a obtenção de estruturas fibrilares porosas de PAN, onde foi adicionado água ao sistema contendo PAN dissolvida em DMF. A formação de estruturas porosas se deu principalmente pelo fato de ocorrer uma separação de fases durante o processo de eletrofiação do sistema contendo DMF, água e PAN. As concentrações de PAN variaram de 3 a 10% em massa. Com o teor de água variando de 2 a 8% em massa em relação a PAN, a concentração resultante de água foi superior a 5%

em massa. A tensão superficial e a viscosidade de soluções de PAN, que foram aumentadas pela presença de água, resultou no aumento do diâmetro das fibras. A área superficial dos poros das nanofibras porosas mostrou-se três vezes mais elevada do que as das nanofibras de PAN não porosas preparadas sob as mesmas condições a partir de uma solução sem a presença de água.

Fallahi *et al* [44] estudaram o efeito da tensão elétrica aplicada na qualidade das fibras de PAN obtidas. Observou-se que, nas condições nas quais foram realizados estes estudos, existe um fluxo de corrente elétrica no jato polimérico eletrofiado. Porém, foram encontradas algumas dificuldades na medição desse fluxo de corrente, o que pode influir nas conclusões apresentadas neste trabalho. O fluxo de corrente elétrica medido mostrou-se independente da taxa de alimentação e do aumento da tensão aplicada.

Mottaghitlab *et al* [45] estudaram a orientação das nanofibras de PAN, as quais foram preparadas utilizando-se um processo não-convencional, foi realizado utilizando duas agulhas em posições opostas e um coletor rotativo, coletor perpendicular ao eixo das agulhas. Neste trabalho foram analisadas a produtividade do sistema (a quantidade de fibra de PAN obtida), o alinhamento e as propriedades mecânicas das fibras obtidas. Exibiu uma boa orientação da cadeia molecular, que teve um efeito importante e significativo sobre as propriedades mecânicas das nanofibras geradas.

No Brasil, estudos foram realizados [47] com ênfase na compreensão das diferentes etapas envolvidas no processo de obtenção de fibras de carbono. O estudo focou na etapa de estabilização oxidativa das fibras de poliacrilonitrila (PAN) obtidas por meio do uso de um processo de extrusão [46]. O nome comercial destas fibras é Thermpan® [47]. Estas fibras de PAN foram utilizadas como precursores para a produção de fibra de carbono. Esse processo de produção de fibra de carbono utilizando-se a fibras Thermopan® apresentou um custo inferior comparado ao processo convencional, o qual utiliza solvente no processo, não apresentando passivo ambiental.

A PAN dificilmente é utilizada na forma de fibras sem a incorporação de algum comonômero. A presença de comonômeros na composição da PAN pode providenciar propriedades requeridas para determinado uso. No caso das fibras têxteis, a presença do comonômero de acetato de vinila (VA) no copolímero PANVA (FIGURA 1b) pode influenciar no aumento da solubilidade

da PAN em diferentes solventes orgânicos empregados em processos de fiação por solução [46].

A quantidade do comonomero de acetato de vinila presente na estrutura da PANVA pode melhorar o processo de fiação por meio da melhora da capacidade de estiramento da fibra. Portanto, composição do copolímero de PANVA interfere no processo de fiação e, conseqüentemente, nas propriedades da fibra obtida [48].

Cetiner *et al.* [49] obtiveram nanofibras de um nanocompósito de PANVA reforçados com nanopartículas de poli(N-metilpirrol) (PNMPy). Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) mostraram a obtenção de nanofibras de PANVA contendo nanopartículas de PNMPy com diâmetro variando de 20-40 nm.

Cetiner *et al.* [50] estudaram o processo de eletrofiação de um compósito de PANVA contendo poli(pirrol). Os resultados de MEV indicaram que o diâmetro das nanofibras foram dependentes do teor de polipirrol no compósito e que os diâmetros médios das nanofibras foram reduzidos com o aumento da quantidade de poli(pirrol) presente no compósito.

Silverstein *et al.* [51] estudaram a estabilidade de PANVA na presença de diferentes quantidade de nitrato de cobre, onde foi observado que a presença do sal influenciou de forma significativa o processo de pirólise da PANVA. Este trabalho mostrou que a temperatura de degradação termo-oxidativa foi reduzida para 200 °C, mostrando o efeito da presença do sal no processo de formação de estruturas cíclicas derivadas de PANVA durante o processo de pirólise.

3.2.3. Propriedades e Aplicações de poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA)

Huang *et al.* [52] sintetizaram poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA) ramificada por meio de polimerização radicalar. Ocorreu o desenvolvimento de ramificações e as alterações de massa molar. Neste trabalho os autores mostraram que a estabilidade térmica de PANVA depende do grau de ramificação do copolímero, sendo que o polímero ramificado apresentou maior estabilidade térmica.

Cetiner *et al.* [53,54] obtiveram filmes de PANVA modificado com poli(pirrol) por meio da polimerização do pirrol na presença de PANVA. Os resultados mostraram que a presença do poli(pirrol) resultou em uma diminuição da estabilidade térmica quando comparado com o PANVA puro.

Xiao *et al.* [55] produziram microesferas de PANVA modificadas com nanopartículas de prata. Os autores mostraram que a quantidade de nanopartículas de prata depositadas na superfície das microesferas de PANVA pode ser controlada por meio da concentração de nitrato de prata utilizado no processo. Estes materiais apresentaram excelente atividade catalítica no processo de redução de *p*-nitrofenol.

Xia *et al.* [56] sintetizaram microesferas de PANVA modificadas com nanopartículas de prata e poli(pirrol). Estes materiais são potenciais candidatos para diferentes tipos de aplicação, como catálise, sensor e absorção de radiação eletromagnética.

Hoskins *et al.* [57] realizaram estudos espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) sobre o efeito da presença de diferentes sais na solubilidade de PANVA em soluções salinas aquosas, mostrando o mecanismo de ação de diferentes sais na solubilização de copolímeros de PAN em meio aquoso.

Chen *et al.* [58] utilizaram filmes de PANVA como um agente de gelificação para a obtenção de eletrólitos em forma de gel para aplicações em células solares sensibilizadas por corante (DSSC). Com base nos efeitos sinérgicos resultante do sistema contendo PANVA e nanopartículas de TiO₂, a DSSC apresentou uma maior eficiência de conversão de energia quando comparado com o sistema sem a presença do PANVA.

Chen *et al.* [59] utilizaram PANVA na presença de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) para a obtenção de eletrólitos para uso de células solares do tipo DSSC. A presença de nanopartículas de TiO₂ combinado com PANVA aumentou a eficiência de conversão de energia do sistema resultante (8,65 %), um eletrólito sólido.

Venkatesan *et al.* [60] estudaram uma blenda de PANVA e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) para aplicação em células solares do tipo DSSC. Os autores mostraram que o PVDF permite um aumento da condutividade do sistema, sendo que a presença do PANVA, o que permitiu um maior controle

da dispersão de nanopartículas de TiO₂ no sistema, melhorando a eficiência do processo de conversão de energia.

Chen *et al.* [61-64] utilizaram PANVA para produzir um eletrólito para uso em células solares do tipo DSSC. Os autores mostraram que a presença dos grupos nitrila da estrutura da PANVA proporciona um aumento de condutividade do eletrólito obtido na forma de um gel. A eficiência obtida com os eletrodos na forma de gel foi de 8,34%, que é 97% do valor do resultado obtido com um eletrólito no estado líquido (8,63%).

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

A N,N-dimetilformamida (DMF) é um solvente orgânico ((CH₃)₂NO) e foi utilizada neste trabalho para preparar as soluções de PANVA. A DMF (pureza 99,8%) foi adquirida da *Sigma Aldrich* e utilizada como recebida.

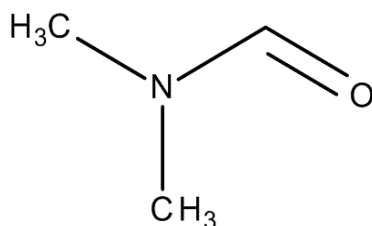


Figura 4: Forma estrutural da Dimetilformamida (DMF).

A PANVA (massa molar média de 138.000 g/mol) utilizada neste trabalho contém 6% de Poli(acetato de vinila). A PAN foi gentilmente fornecida pela QuimLab Produtos de Química Fina Ltda., sendo utilizada como recebida.

4.2. Eletrofiação da Poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila)

Todos os experimentos de eletrofiação, incluindo o processo de preparação das soluções poliméricas, foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Foi utilizando um sistema de eletrofiação construído pelo grupo de pesquisa do Prof. Everaldo C. Venancio (Figura 5).

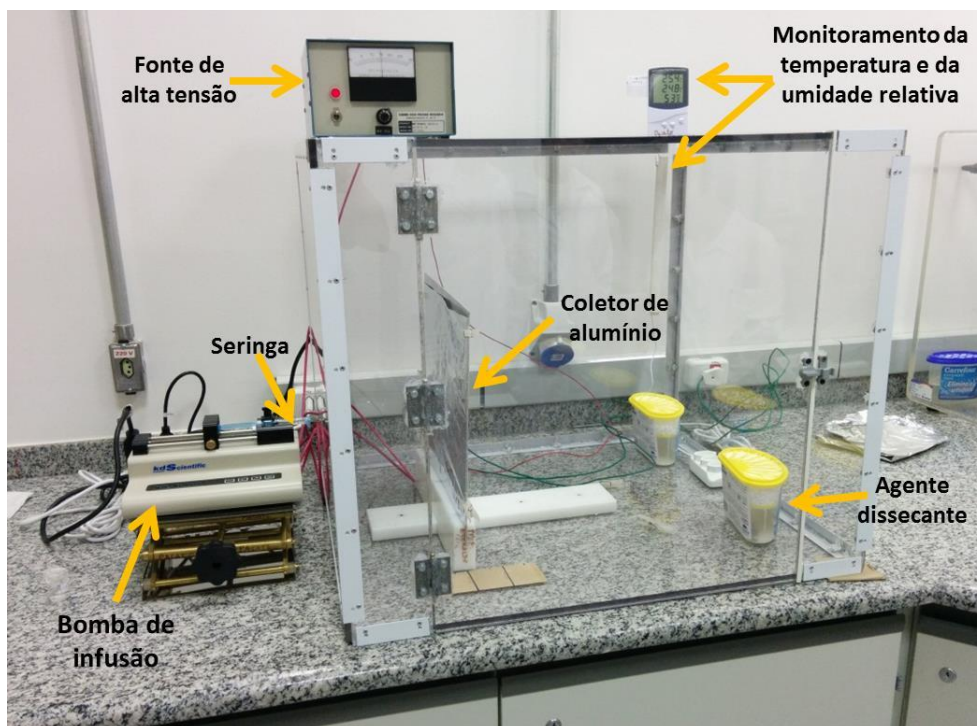


Figura 5: Sistema de eletrofiação desenvolvido neste projeto de pesquisa.

Em béqueres de vidro de 10 mL foram pesados 200, 400, 600, 800 e 1000 mg de PAN e em seguida adicionou-se 10 mL de DMF, sendo equivalente à 2, 4, 6, 8 e 10% (massa/volume), respectivamente. As soluções foram mantidas sob agitação mecânica utilizando-se um agitador magnético durante 1 hora. A seguir, as mesmas foram adicionadas (1mL) cada uma a uma seringa de 3 mL com uma agulha de 0,70 mm de diâmetro.

Levou-se a seringa com a solução polimérica para o equipamento de eletrofiação e os parâmetros foram sendo variados de acordo com o objetivo do experimento. O anteparo foi revestido com papel alumínio (coletor) para que ocorresse a deposição do polímero eletrofiado. Cada experimento levou cerca de 10 minutos do início da eletrofiação até ser observada a formação da manta polimérica no papel alumínio.

4.2.1. Estudo do Efeito da Viscosidade (concentração) da Solução Polimérica

Foram estudadas soluções poliméricas com diferentes concentrações de PANVA: 2, 4, 6, 8 e 10% (massa/volume) (Tabela 1). O potencial elétrico

aplicado foi constante e igual a 20 kV. A distância de trabalho foi mantida constante e igual a 10 cm.

Tabela 1: Soluções de PANVA utilizadas no estudo do efeito de viscosidade.

Amostra	Massa de PANVA (g) dissolvida em 10 mL de DMF	Concentração (%, massa/volume)
1	0,20	2
2	0,40	4
3	0,60	6
4	0,80	8
5	1,00	10

O processo de medida de viscosidade foi iniciado realizando-se o processo de calibração do Viscosímetro Brookfield. Antes de iniciar a leitura da viscosidade, determinou-se a velocidade do equipamento como sendo de 100 rpm. Após ter realizado o ensaio, o *spindle* foi desconectado, permanecendo mergulhado na amostra. Em seguida, retirou-se a cápsula e o *spindle* do equipamento. Tanto a cápsula como o *spindle* foram lavados e secos para que fossem realizadas novas medidas.

4.2.2. Estudo do Efeito da Distância de Trabalho

Foram estudadas as seguintes distâncias de trabalho: 10, 15 e 20 cm. O potencial elétrico aplicado foi constante e igual a 20 kV. A concentração da solução polimérica foi mantida constante e igual a 6 % (m/v).

4.2.3. Estudo do Efeito do Potencial Elétrico (DC) Aplicado

Foram estudados os seguintes potenciais elétricos: 10, 15 e 20 kV. A distância de trabalho foi mantida constante e igual a 10 cm. A concentração da solução polimérica foi mantida constante e igual a 6 % (m/v).

4.2.4. Estudo do Efeito do Processo Eletrofiação nas Propriedades Térmicas da PAN

Foi estudado o efeito do processo de eletrofiação nas propriedades térmicas da PANVA. Foram caracterizadas amostras de PANVA pura, como recebida do fabricante, sem nenhum tratamento prévio, e amostra de PANVA eletrofiada, nas seguintes condições: distância de trabalho igual a 10 cm; potencial elétrico aplicado igual a 20 kV; concentração da solução polimérica igual a 6 % (m/v). As amostras foram caracterizadas por meio do uso da técnica de análise termogravimétrica (TGA).

4.2.5. Estudo do Efeito da Vazão

Foram estudadas as seguintes vazões de solução de PANVA em DMF: 1 e 2 mL/hora. As condições utilizadas foram: distância de trabalho igual a 10 cm; potencial elétrico aplicado igual a 20 kV; concentração da solução polimérica igual a 6 % (m/v). A vazão foi controlada por meio do uso de uma bomba de infusão da KD Scientific (modelo 100 Series).

4.3. Técnicas de Caracterização – Procedimentos Experimentais

4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, esta situada entre 400 e 4000 cm^{-1} [65].

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos

orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) ou em micrômetros ($2,5 - 16 \mu\text{m}$). [62]

A caracterização da PANVA foi realizada utilizando-se um Espectrômetro de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 640-IR FT-IR (Varian - Agilent) da Central Experimental Multiusuário (CEM – UFABC). A amostra foi analisada na forma de pó utilizando-se o modo micro ATR do equipamento de FTIR. A faixa espectral varrida consistiu na região do infravermelho médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), com resolução de 2 cm^{-1} , sendo realizadas 100 varreduras para obtenção de espectro IR de cada amostra.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV tem sua maior aplicação no exame de superfícies. A visualização e interpretação das imagens é um elemento marcante deste equipamento. São vários os atributos característicos do MEV, tais como: obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução; fácil interpretação das imagens, entre outros [66].

A câmara de amostras conta com diferentes tipos de detectores para captar sinais gerados na interação elétron-amostra e um suporte que possibilita a movimentação nos três eixos (x, y e z).

A versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se a diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Estas interações, avaliadas por diferentes detectores, fornecem informações sobre a composição, topografia, cristalografia, dentre outras [66].

As interações entre os elétrons e a amostra podem ser divididas em duas classes:

- Espalhamento elástico: afeta a trajetória dos elétrons primários dentro da amostra sem, no entanto, alterar a energia cinética dos mesmos. É responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados.
- Espalhamento não elástico: compreende diferentes interações, onde ocorre perda da energia cinética dos elétrons devido à interação com os átomos da amostra, propiciando a geração de elétrons secundários, elétrons Auger e raios-X.

Os equipamentos de MEV utilizados para análise das amostras de fibras de PANVA eletrofiadas foram o Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JSM-6010LA – JEOL, e o Microscópio eletrônico de varredura FESEM JMS-6701F, JEOL, ambos da Central Experimental Multiusuário (CEM - UFABC). As amostras foram analisadas sem o uso de recobrimento com material condutor.

4.3.3. Viscosidade Rotacional

Foi realizado o estudo da viscosidade da PANVA utilizando-se um Viscosímetro Brookfield DV – I Prime com o *spindle* 18. Todos os ensaios de viscosidade foram realizados a temperatura ambiente (25 °C). Foram estudadas soluções de PANVA em DMF com as seguintes concentrações: 2, 4, 6, 8 e 10 % (m/v).

4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

O equipamento de TGA utilizado para análise das amostras de PANVA pura e das fibras foi o TA Instruments-Q500, que opera na faixa de temperatura de 20 a 1000° C, equipamento da Central Experimental Multiusuário (CEM - UFABC).

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. FTIR da Poli(acrilonitrila)

Na Figura 6 é apresentado o espectro de FTIR da amostra de PANVA antes do processo de eletrofiação. Nesse espectro temos uma banda de absorção em 2243 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ presente na cadeia polimérica da PANVA e bandas de absorção em 2949 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ em CH_2), 1455 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$ em CH_2) e 1371 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$ em CH). A banda em 1733 cm^{-1} é atribuída a vibração do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) presente no acetato de vinila. Observa-se também a presença de uma banda intensa em 1234 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) relacionado com o grupo acetato. Este grupo tem sua origem a partir do acetato de vinila utilizado no processo de síntese da PANVA. A banda em 1054 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-C da cadeia polimérica. A banda em 3480 cm^{-1} é característica da vibração O-H devido à presença de água adsorvida na superfície do polímero.

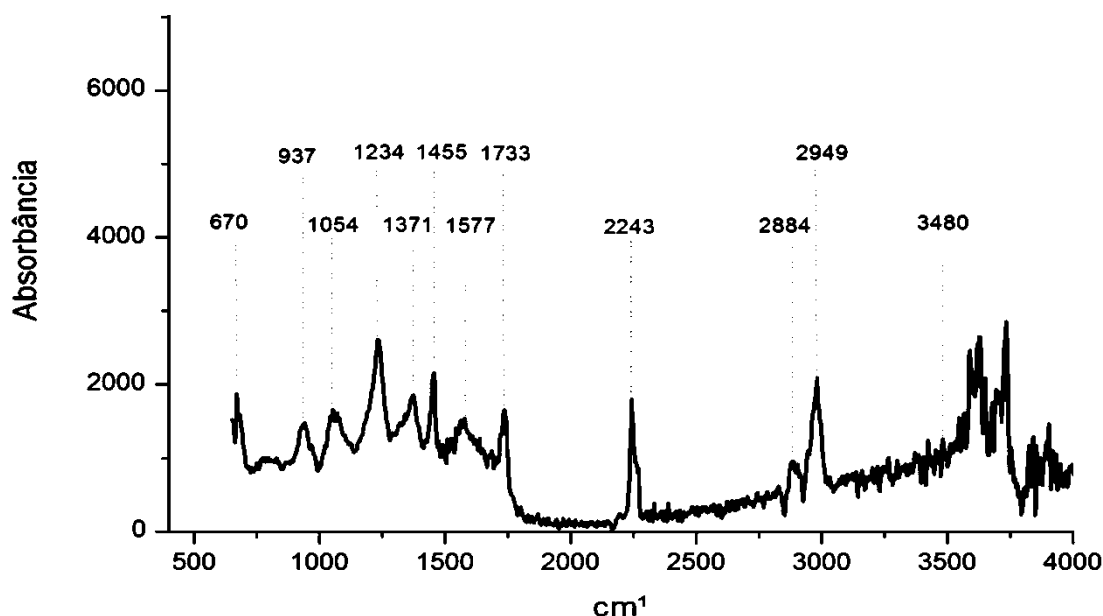


Figura 6: Espectro de FTIR da PAN com 6% de PVAc.

Os resultados apresentados na Figura 5 estão de acordo com o obtido por Xia et al. [56], onde foram apresentados os resultados de FTIR para amostras de PANVA, PANVA modificada com poli(pirrol) e PANVA modificada

com nanopartículas de prata. A composição do copolímero estudado por Xia *et al.* [56] Foi de PAN($x=0,936$)VA($y=0,064$), similar ao copolímero estudado neste trabalho. Foram observadas as seguintes bandas: 2240, 1740, características do estiramento dos grupos nitrila e C=O, respectivamente, e as bandas em 1455, 1371, 1234 e 1054 cm^{-1} , respectivamente.

5.2. Estudo da Viscosidade da Solução de PANVA

Os resultados dos ensaios de viscosidade são apresentados na Tabela 2, foram realizadas três leituras de cada amostra e feitas as médias das mesmas.

Tabela 2: Resultado do Ensaio de Viscosidade da PANVA.

Concentração (%)	Viscosidade (mPa.s)	Rotação (RPM)
2	$7,34 \pm 0,03$	100
4	$17,50 \pm 0,00$	100
6	$49,65 \pm 0,71$	50
8	$111,30 \pm 0,42$	20
10	$237,20 \pm 0,43$	10

Pode-se observar nas micrografias apresentadas na Figura 7 que em baixa viscosidade, 7,34 mPa.s (2% m/v) não existe a formação de fibras, somente gotículas. Já quando se aumenta a viscosidade para 17,5 e 49,65 mPa.s (4 e 6% m/v) observa-se fibras em uma escala nanométrica. Porém, ao aumentar a viscosidade para valores maiores que 49,65 mPa.s, ou seja, para 111,30 e 237,20 mPa.s (8 e 10% m/v), por não ter força suficiente para superar a tensão superficial da gota na ponta da agulha, é necessário o aumento no potencial elétrico aplicado para 25 kV, resultando em um aumento no diâmetro das fibras, observando-se a formação de microfibras.

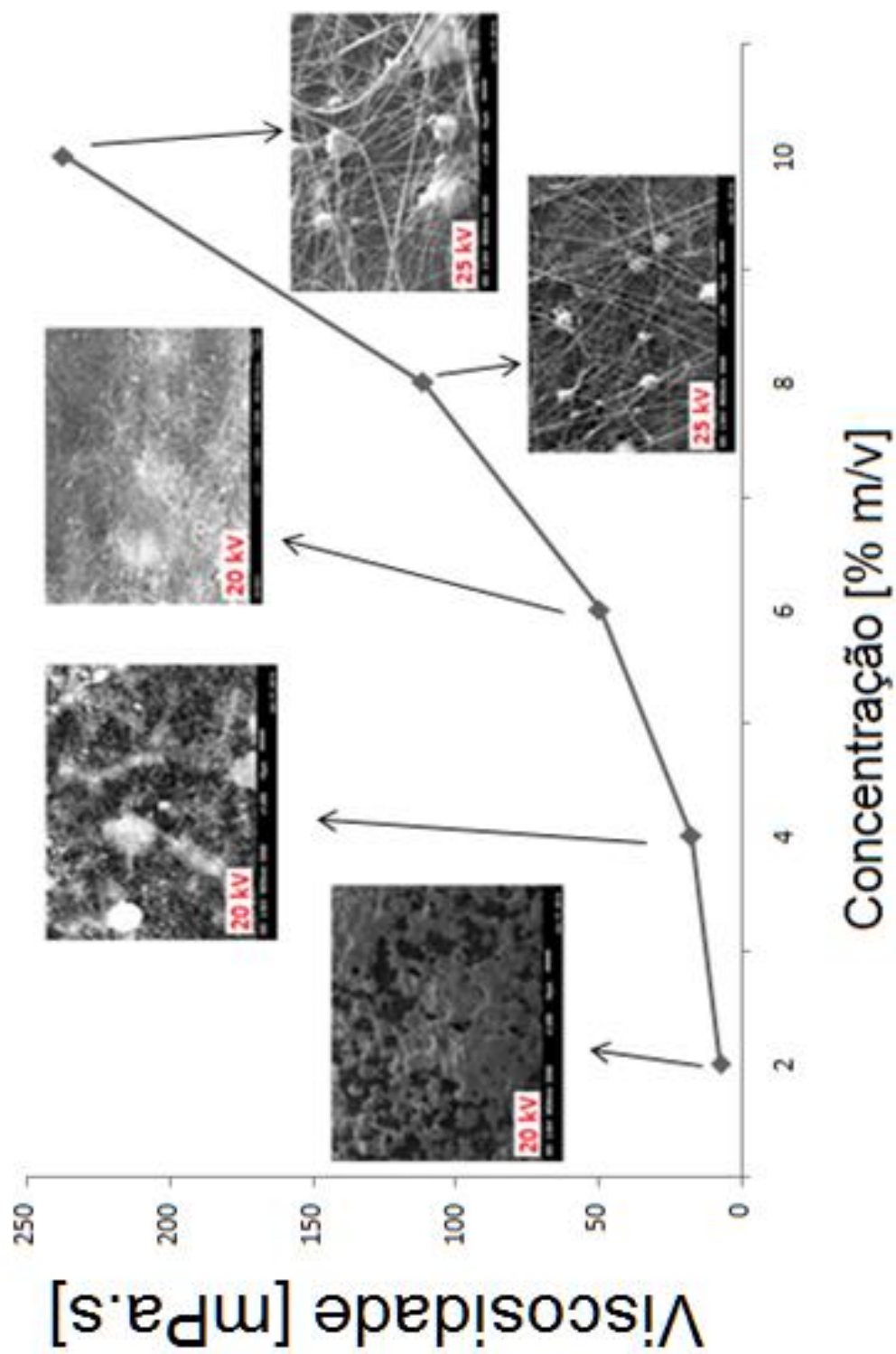


Figura 7: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofição para o estudo de variação da viscosidade da solução de PANVA em DMF. Potencial aplicado de 20 e 25 kV com distância de 10 cm

5.3. Estudo da Distância e do Potencial Elétrico Aplicado

Foi realizado o estudo variando-se as condições de processamento, como potencial elétrico aplicado de 10, 15 e 20 kV. Foram analisadas também as distâncias de trabalho entre o anteparo e agulha: 10, 15 e 20 cm. No estudo do efeito da distância de trabalho a posição da seringa não é alterada, a qual permanece parada. O que se move é o anteparo contendo o coletor, a folha de alumínio, pode-se observar as imagens fotográficas das mantas na Figura 8. A viscosidade da solução foi mantida constante, ou seja, a concentração da solução de PANVA em DMF igual a 6% (m/v).

Nas Figuras 9-11 pode-se observar o efeito da variação da distância entre a ponta da agulha e o anteparo com uma tensão constante de 20 kV. Para distâncias pequenas, temos um aumento na intensidade do campo elétrico, além de que, não teremos tempo suficiente para o solvente evaporar quando o mesmo atinge o coletor, ocasionando assim, a formação de estruturas globulares.



Figura 8: Imagens fotográficas das mantas. Potencial elétrico aplicado: 20 kV.
Distância de trabalho: 10 cm.

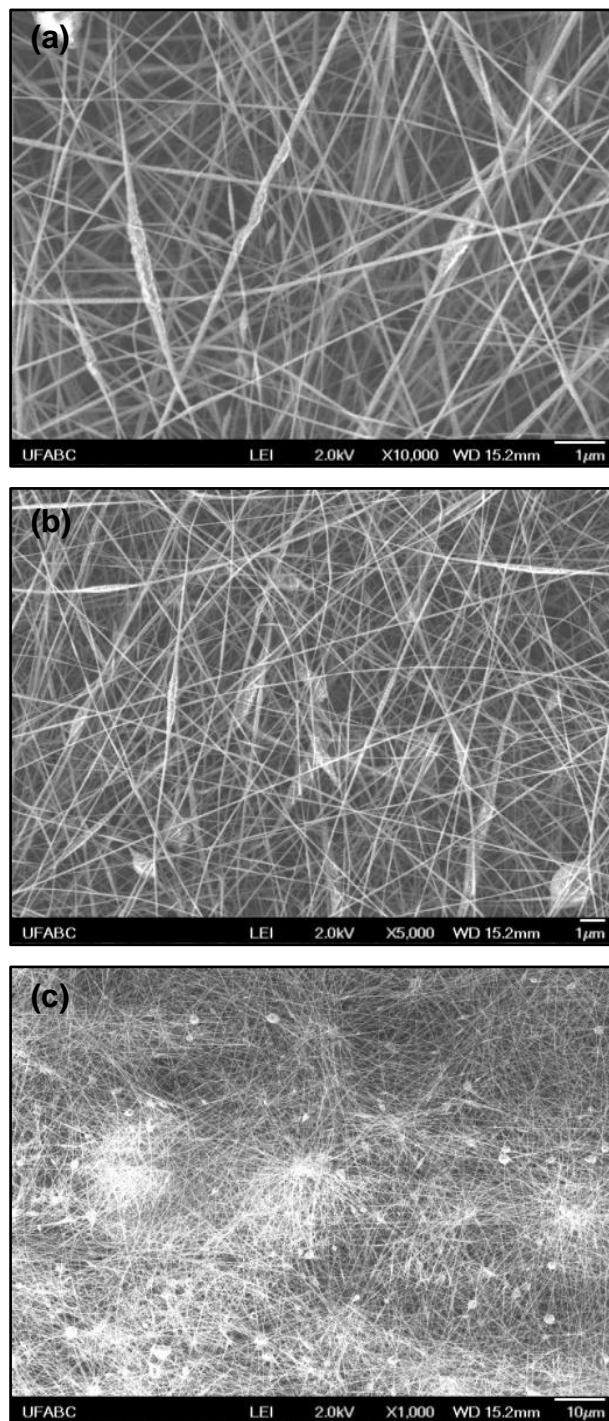


Figura 9: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 10 cm.

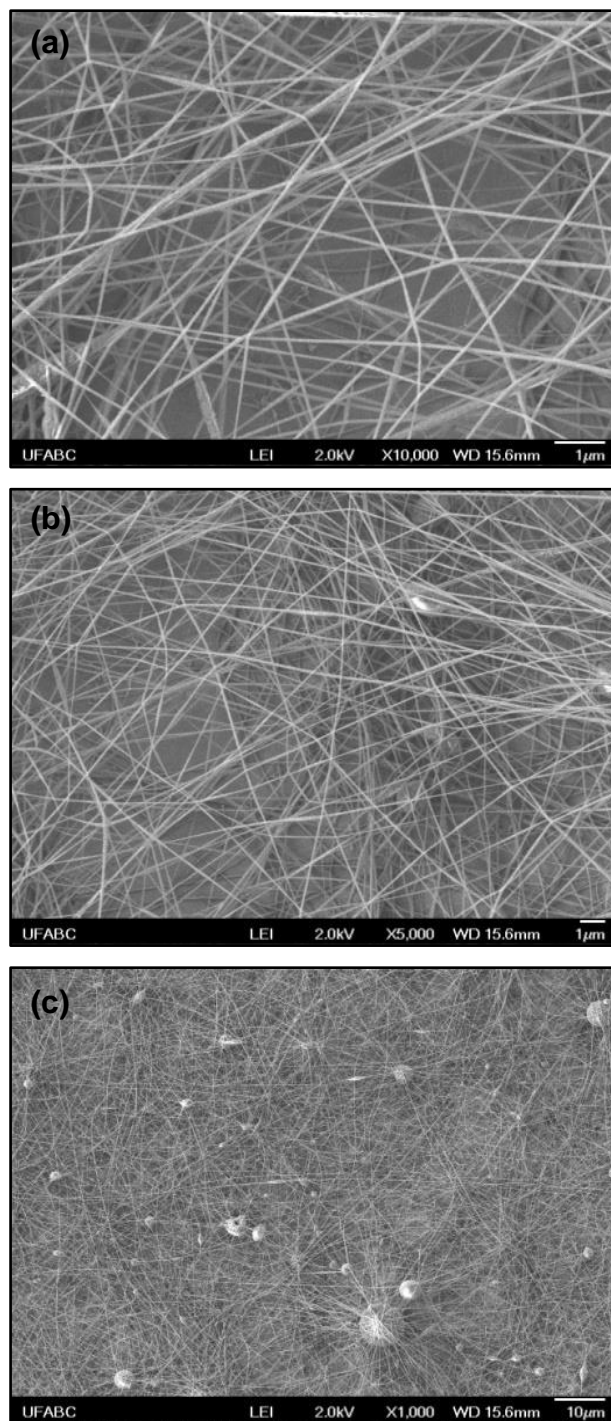


Figura 10: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 15 cm.

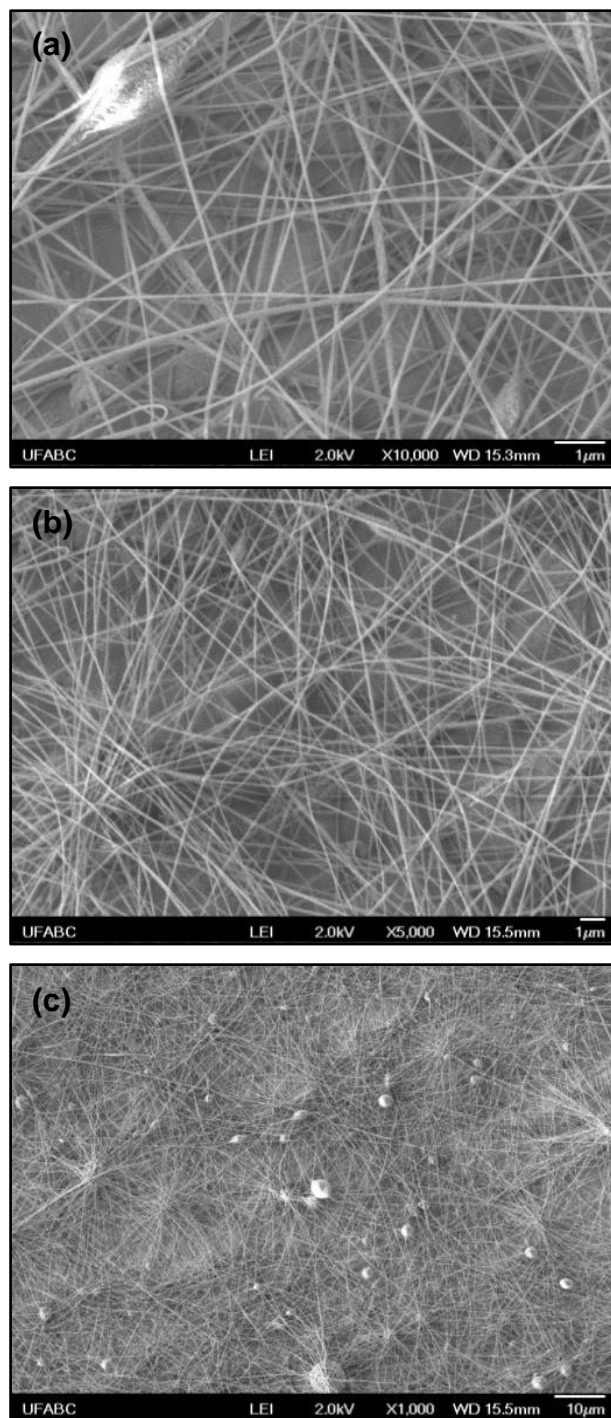


Figura 11: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 20 cm.

Nas Figuras 12 (20 kV), 13 (15 kV) e 14 (10 kV) são apresentados os resultados do efeito do potencial elétrico aplicado. Quando o potencial elétrico aplicado foi aumentado, ocorreu um aumento da quantidade de fibras formadas e também uma diminuição da formação de estruturas globulares (Figuras 12 e 13). Isso se deve ao fato de que, com a aplicação de um potencial elétrico

maior, haverá a indução de um maior alongamento do jato devido à presença de forças de Coulomb maiores, assim como, um campo elétrico mais efetivo.

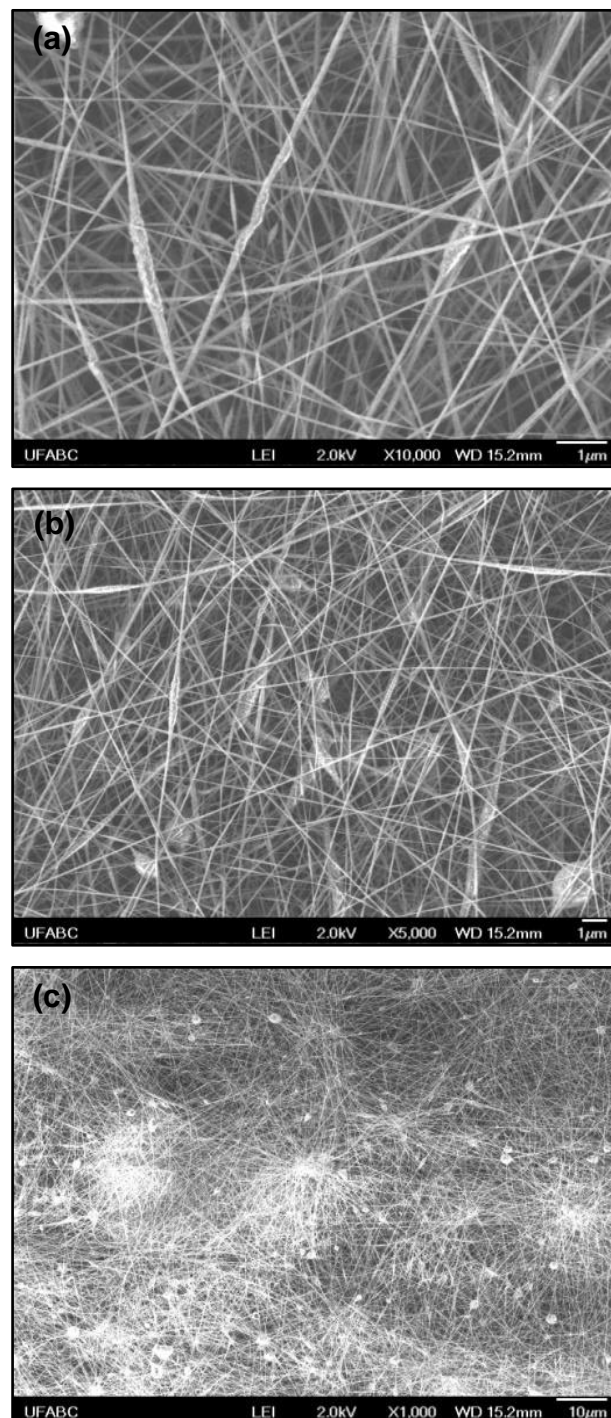


Figura 12: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 10 cm.

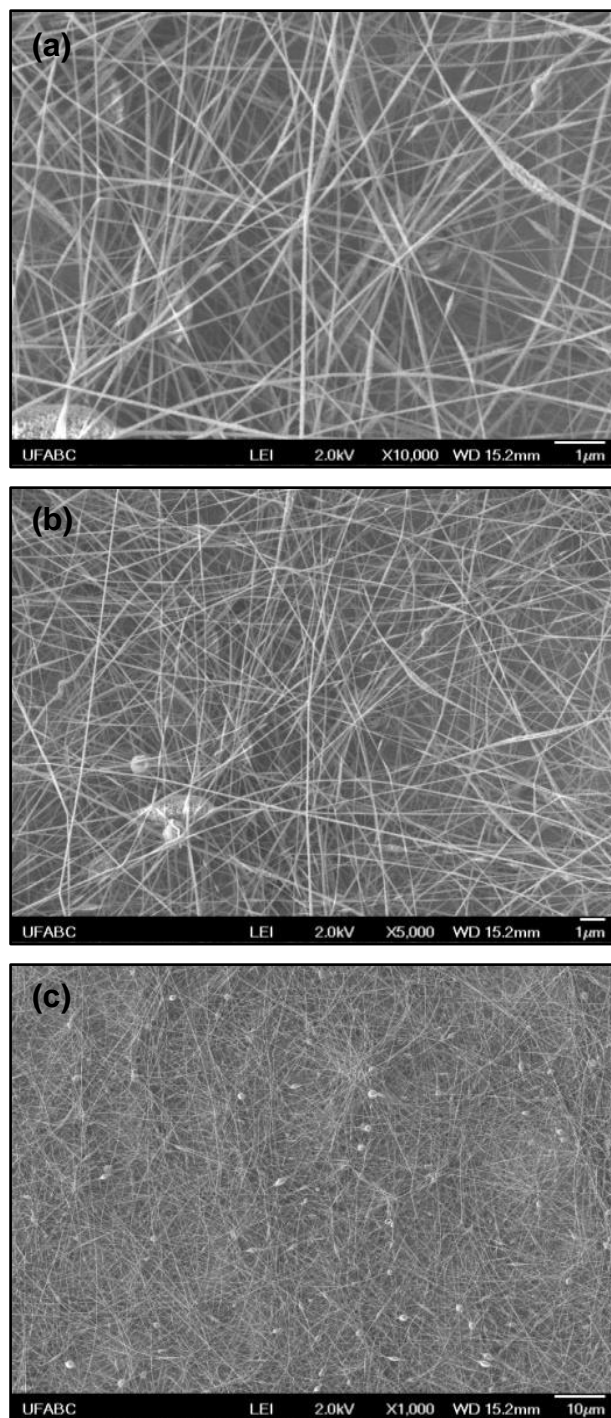


Figura 13: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 15 kV. Distância de trabalho: 10 cm.

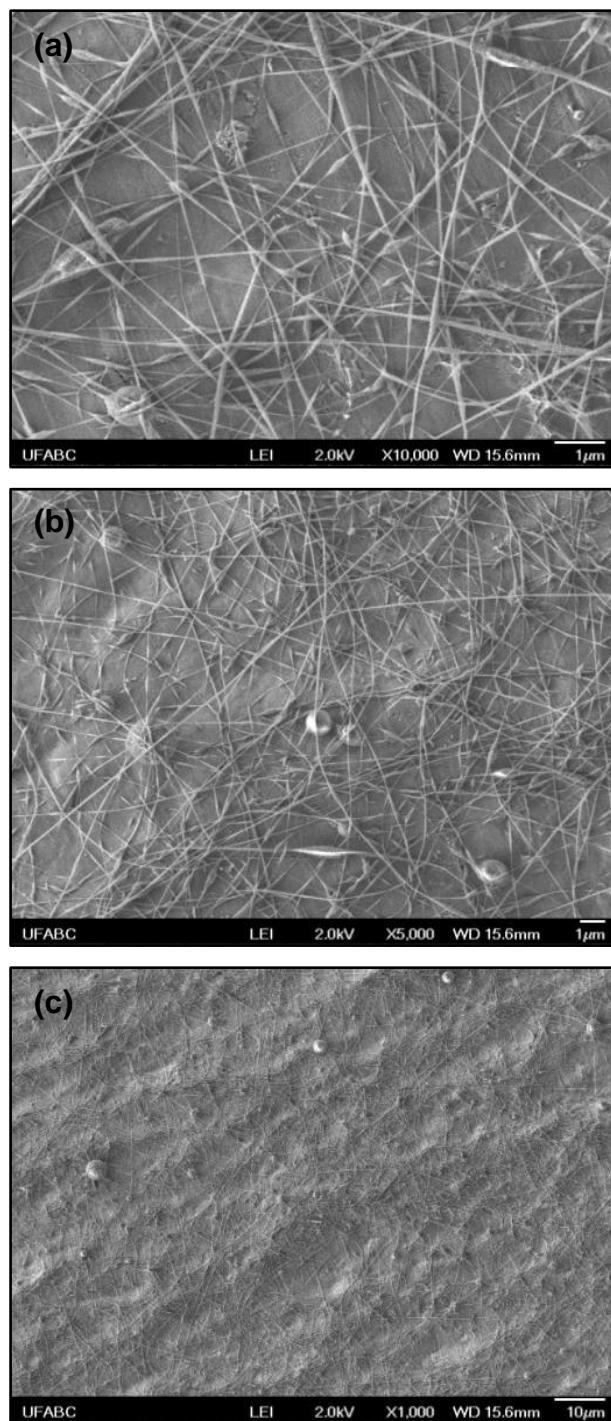


Figura 14: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 10 kV. Distância de trabalho: 10 cm.

5.4. Estudo do Efeito da Eletrofiação nas Propriedades Térmicas da PANVA

Foi realizado o estudo da interferência da eletrofiação nas propriedades térmicas da PANVA. Para tal estudo foram utilizadas as seguintes condições: distância de trabalho igual a 10 cm, vazão igual a 1 mL/h, potencial elétrico aplicado igual a 20 kV e solução de PANVA com 6% (m/v).

Na Figura 15 são apresentados os resultados de TGA para as amostras de PANVA pura, sem nenhum tratamento prévio, e nanofibras obtidas por meio do processo de eletrofiação. , o que não alterou significativamente as propriedades térmicas do material. A amostra de PANVA pura (como recebida) apresentou estabilidade térmica no intervalo de 25 a 350 °C (Figura 15a). As amostras de nanofibras de PANVA eletrofiadas com vazão de 1 mL/h (Figura 15b) e 2 mL/h (Figura 15c) apresentaram estabilidade térmica no intervalo de 25 a 330 °C. Nestes sistemas, nanofibras de PANVA (Figuras 15b-c), a estabilidade térmica do material pode ser alterada devido ao efeito de escala da dimensão das nanofibras de PANVA. Estas fibras apresentam valores de diâmetro médio de 99,4 ($\pm 22,6$) a 123,5 ($\pm 19,5$) nm, além de apresentarem razão de aspecto (l/d) relativamente elevada, onde d é o diâmetro da fibra e l é o comprimento da fibra. Na escala manométrica, o efeito da escala altera a energia do sistema, neste caso as nanofibras de PANVA, o que implica em uma diminuição na estabilidade térmica do material. Apesar desta alteração na estabilidade térmica do material, o processo de eletrofiação não resultou em nenhum processo de degradação das PANVA, sendo as diferenças observadas na estabilidade térmica do material devido, provavelmente, ao efeito da escala manométrica.

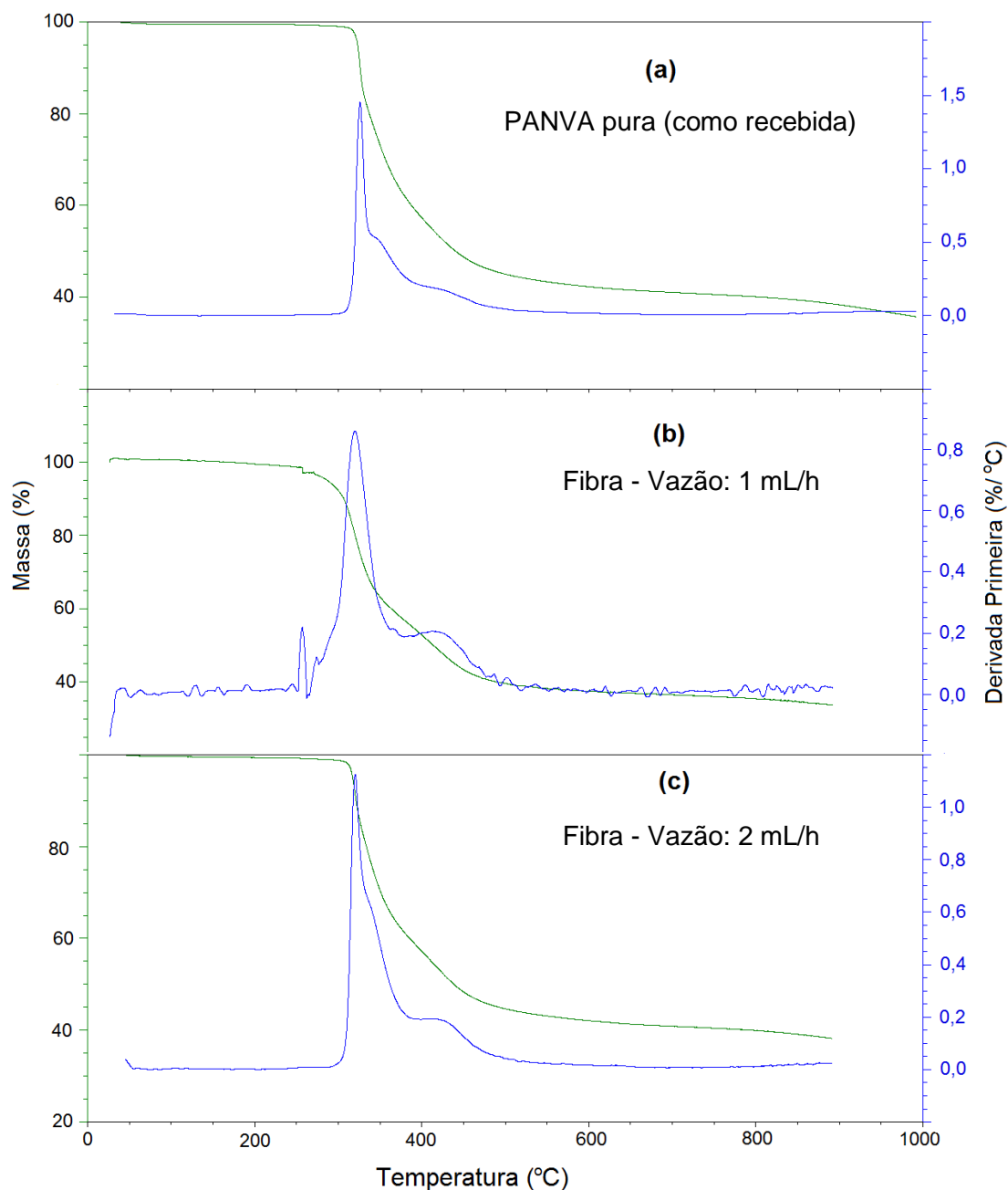


Figura 15: TGA das amostras de PANVA. Condições utilizadas no processo de eletrofiação: potencial elétrico aplicado: 20 kV; distância de trabalho: 10 cm.

5.5. Estudo do Efeito da Vazão

Foi realizado o estudo variando-se a vazão durante o processamento. Os valores de vazão de solução de PANVA utilizadas foram 1 e 2 mL/h, respectivamente. A viscosidade da solução foi mantida constante, ou seja, a

concentração da solução de PANVA igual a 6% (m/v). A distância de trabalho foi variada entre 10 e 20 cm, sendo o potencial elétrico aplicado igual a 20 kV.

Os resultados apresentados nas Figuras 16 e 17 mostram que os valores de vazão de solução de PANVA utilizados não apresentaram efeitos significativos na morfologia e no diâmetro médio das nanofibras obtidas. Também, a combinação de efeito da vazão e da distância de trabalho não apresentaram efeitos significativos na morfologia e nos valores de diâmetro médio das fibras. Os valores de diâmetro médio variam de 99,4 ($\pm 22,6$) a 123,5 ($\pm 19,5$) nm. A vazão determina a quantidade de solução polimérica disponível para que ocorra a eletrofiação quando o sistema é submetido à ação do potencial elétrico aplicado. Para um dado valor de potencial elétrico aplicado, existe um intervalo de valores de vazão onde o cone de Taylor formado mantém sua estabilidade (sua forma) [16]. Os valores de vazão utilizados neste trabalho mostram que houve a obtenção de nanofibras de PANVA com mesma morfologia e com valores de diâmetro médio das nanofibras próximos, dentro dos valores de desvio padrão estimados (Tabela 3), mostrando que houve a manutenção da estabilidade do cone de Taylor formado.

Tabela 3: Média dos Diâmetros das fibras de PANVA.

Amostra	Média do Diâmetro (nm)
1 - 1 mL/h; 10 cm	115,8 ($\pm 26,5$)
2 - 1 mL/h; 20 cm	99,4 ($\pm 22,6$)
3 - 2 mL/h; 10 cm	123,5 ($\pm 19,5$)
4 - 2 mL/h; 20 cm	111,3 ($\pm 35,4$)

Portanto, os resultados do estudo do efeito da vazão mostram que o controle dos parâmetros envolvidos no processo de eletrofiação permitiu o controle do diâmetro e da morfologia das fibras de PANVA obtidas, onde foram obtidas nanofibras. Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de diâmetro das fibras obtidas.

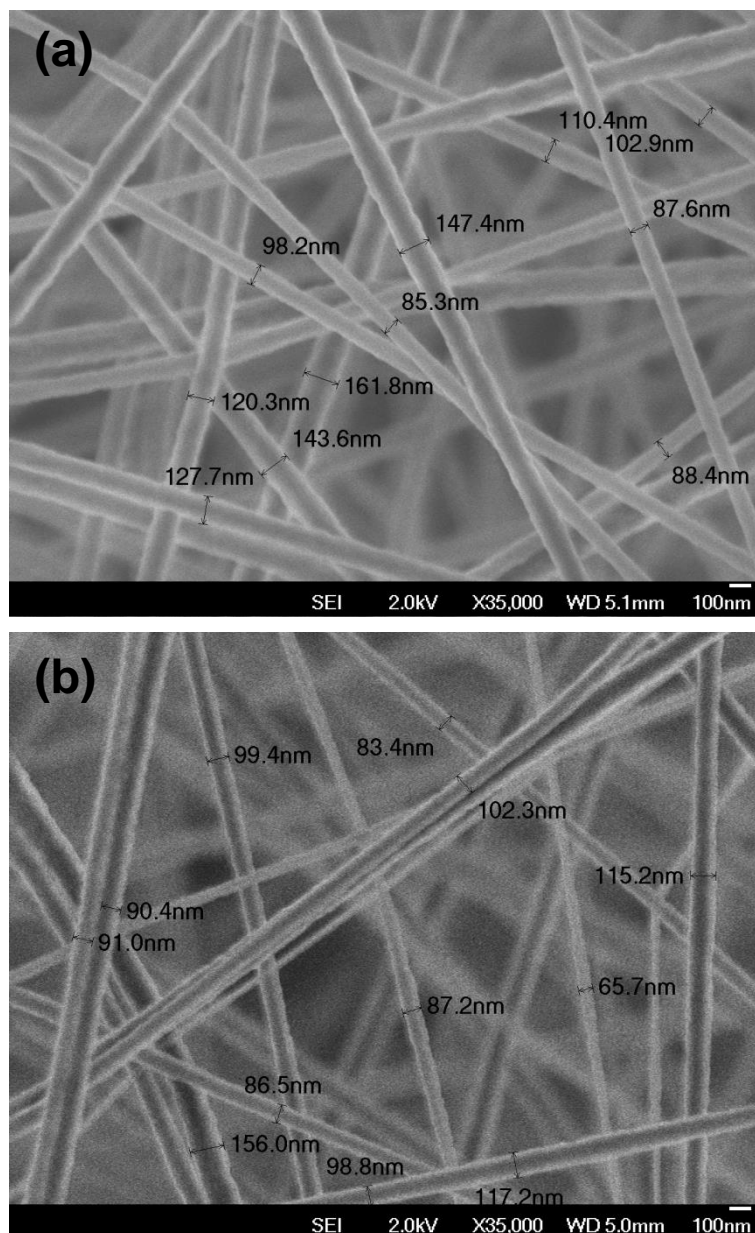


Figura 16: Micrografias das fibras de PANVA obtidas por eletrospinning. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Vazão: 1 mL/h. Distância de trabalho: (a) 10 cm; (b) 20 cm.

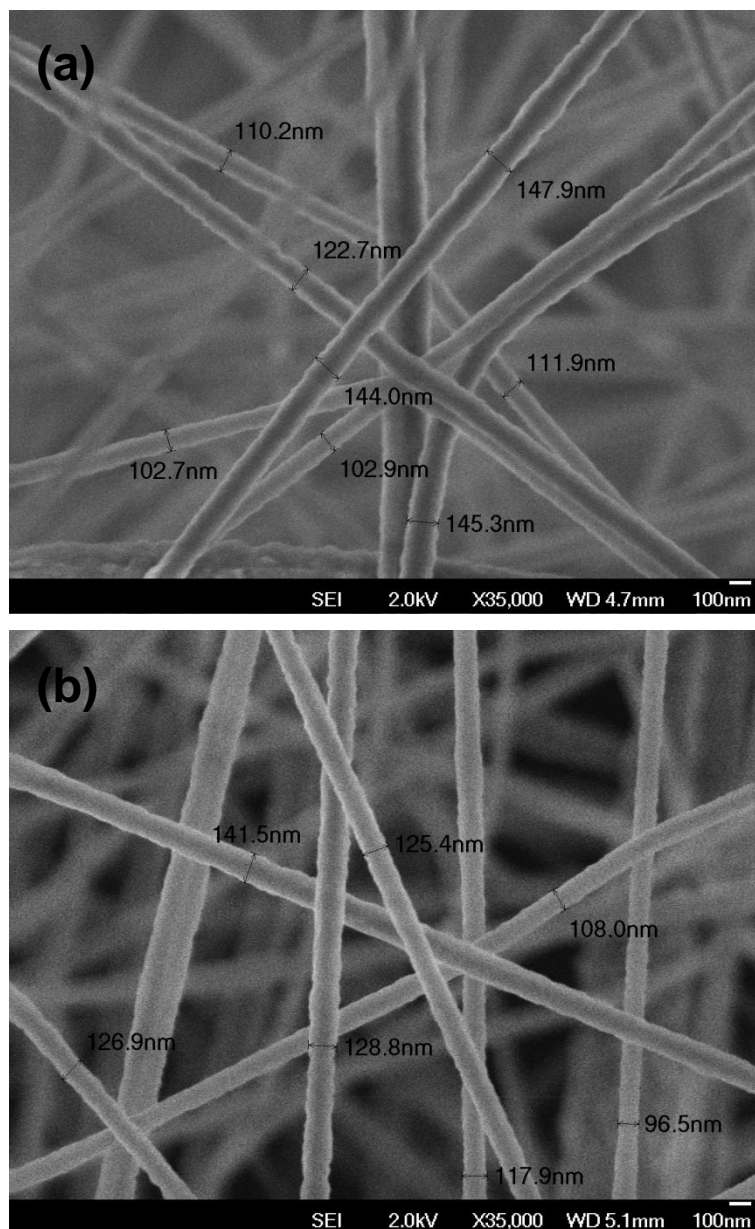


Figura 17: Micrografias das fibras de PAVAN obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Vazão: 2 mL/h. Distância de trabalho: (a) 10 cm; (b) 20 cm.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram o controle do diâmetro e da qualidade das fibras de PANVA depende da escolha dos parâmetros de eletrofiação: viscosidade, distância de trabalho e potencial elétrico aplicado.

A eletrofiação é uma técnica versátil e que pode ser utilizada para obtenção de micro e nanofibras de PANVA de forma controlada. No entanto, os conceitos envolvidos nesta técnica não são tão simples. O processo de eletrofiação envolve a compreensão da eletrostática, da reologia do fluido e de propriedades de polímeros em solução, tais como, tensão superficial, viscosidade e condutividade elétrica da solução, assim como parâmetros do processamento, tais como, potencial elétrico aplicado, taxa de alimentação, temperatura, efeito do tipo de coletor (condutor ou isolante), diâmetro da agulha e distância de trabalho.

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho mostraram que soluções poliméricas com baixa viscosidade, 7,34 mPa.s (2 % m/v), não torna possível a obtenção de fibras de PANVA. Para valores de viscosidade entre 17,50 e 49,65 mPa.s, 4 e 6 % (m/v), respectivamente, foram obtidas nanofibras de PAN (potencial elétrico aplicado = 20 kV; distância de trabalho = 10 cm). A uma viscosidade de 49,65 mPa.s, obteve-se nanofibras em maior quantidade e com menor quantidade de estruturas globulares. Para valores de viscosidade iguais ou maiores que 111,30 mPa.s. (8 % m/v), nas mesmas condições de processamento, potencial elétrico aplicado de 20 kV e distância de trabalho de 10 cm, não é possível eletrofiar a solução polimérica. Nestas condições, somente ocorreu a formação de fibras quando o potencial elétrico aplicado foi aumentado para 25 kV, onde foram obtidas microfibras, ou seja, aumentando o diâmetro das fibras obtidas. Para valores de potencial elétrico aplicado inferiores a 15 kV ocorre a formação de fibras, mas com uma quantidade significativa de estruturas globulares. Para distância de trabalho superior a 10 cm, a quantidade de fibras depositadas na superfície do coletor diminui drasticamente.

Os resultados de TGA mostram que houve uma pequena diminuição da estabilidade térmica das nanofibras de PANVA quando comparado com a

PANVA pura (como recebida do fabricante). Estes resultados, provavelmente, estão relacionados com os efeitos da escala nanométrica sobre a estabilidade térmica do material decorrentes dos valores relativamente elevados de razão de aspecto (l/d).

Os estudos sobre o efeito da vazão mostraram que as condições de eletrofiação otimizadas obtidas a partir dos estudos desenvolvidos neste trabalho permitem a obtenção de nanofibras, sendo que os valores de vazão empregados mantiveram a estabilidade do cone de Taylor.

CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram a obtenção de micro- e nano-fibras de PANVA de forma controlada. Também, o sistema de eletrofiação desenvolvido neste projeto apresentou resultados satisfatórios e, inclusive, está sendo utilizado por outros grupos de pesquisa da UFABC. Nestes grupos estão estudados processos de eletrofiação de nanocompósitos de matriz polimérica para aplicações biológicas e materiais cerâmicos funcionais nanoestruturados para aplicações elétricas e magnéticas.

As fibras de PANVA são interessantes para uso como material precursor para a produção de membranas funcionais para a aplicação em sistemas de filtração e purificação de água, bem como para a produção de nano e microfibras de carbono. No caso particular da produção de fibras de carbono, é de interesse do nosso grupo de pesquisa a produção destas fibras. Alguns estudos estão em andamento no nosso grupo de pesquisa com o objetivo de verificar a estabilização termo-oxidação das fibras de PANVA em diferentes temperaturas.

Em relação ao processo de eletrofiação, estudos detalhados sobre efeito das condições ambientais, temperatura e umidade relativa, poderão ser realizados com a finalidade de se verifica o efeito destes parâmetros na morfologia e diâmetro das fibras de PANVA. Também, poderá ser investigado o efeito da adição de sais inertes na solução polimérica de forma a avaliar o efeito da variação da condutividade da solução polimérica no diâmetro e morfologia das fibras de PANVA.

O sistema de eletrofiação desenvolvido neste projeto está sendo continuamente aperfeiçoado. Um sistema de coleta dinâmica (rotacional) está sendo desenvolvido. Este sistema permitirá a obtenção de mantas eletrofiadas com maior grau de ordenamento das fibras. Adicionalmente, está sendo desenvolvido pelo grupo um sistema de deposição contendo múltiplas agulhas, o que permitirá um aumento da quantidade de fibras obtidas quando comparado com o sistema atual (que contem somente uma agulha), melhorando o rendimento do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Marques, M. C. S.; Bizarria, M. T. M.; Mei, L. H. I.; **Desenvolvimento e Caracterização de Microfibras Não-alinhadas de Polímeros Biodegradáveis pela Técnica de Eletrofiação**. UNICAMP (2010).
2. Lee, K. Y.; Jeong, L.; Kang, Y. O.; Lee, S. J.; Park, W. H.; **Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine**. Advanced Drug Delivery Reviews 61 (2009) 1020.
3. Alipour, S. M.; Nouri, M.; Mokhtari, J.; Bahrami, S.H.; **Electrospinning of poly(vinyl alcohol)-water-soluble quaternized chitosan derivative blend**. Carbohydrate Research 244 (2009) 2496.
4. Callister W. D. Jr.; **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. LTC (2002) 589.
5. Maia, D. J.; Paoli, M. A.; Alves, O. L.; **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. Química Nova 23 (2000) 204.
6. Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E.; Paula, G. F.; Picciani, P. H. S.; Medeiros, E. S.; Mattoso, L. H. C.; **Eletrofiação de Polímeros em Solução**. Parte I: Fundamentação Teórica. Polímeros 22 (2012) 170-177.
7. Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S.; **A Review on Polymers Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites**. Comp. Sci. Tech. 63 (2003) 2223.
8. Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. O.; Rutledge, G. C.; **Experimental Characterization of Electrospinning: the electrically forced jet and instabilities**. Polymer 42 (2001) 9955.

9. Boland, E. D.; Wnek, G. E.; Simpson, D. G.; Pawlowiski, K. J.; **Tailoring Tissue Engineering Scaffolds Using Electrostatic Processing Techniques: a study of poly(glycolic acid) electrospinning.** J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem. A 38 (2001) 1231.
10. Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M; Steinhart, M.; *et al.*; **Nanostructured fibers via electrospinning.** Adv. Materials 13 (2001) 70.
11. Mckee, M. G.; Layman, J. M.; Cashion, M. P.; Long, T. E.; **Phospholipid Nonwoven Electrospun Membranes.** Science 311 (2006) 353.
12. MacDiarmid, A. G.; **Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture).** Angewandte Chemie International Edition 40 (2001) 2581-2590.
13. Rutledge, G. C.; Fridrikh, S. V.; **Formation of Fibers by Electrospinning.** Adv. Drug Delivery Rev. 59 (2007) 1384.
14. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; **Electrospinning jets and polymer nanofibers.** Polymer 49 (2008) 2387-2425.
15. Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E.; Paula, G. F.; Picciani, P. H. S.; Medeiros, E. S.; Mattoso, I. H. C.; **Eletrofiação de polímeros em solução. Parte i: fundamentação teórica.** Polímeros 22 (2012) 170-177.
16. Khil, M. S.; Kim, h. Y.; Kim, M. S.; Park, S. Y.; lee, D. R.; **Nanofibrous mats of poly(trimethylene terephthalate) via electrospinning.** Polymer 45 (2004) 295-301.
17. Burger, C.; Hsiao, B.S.; Chu, B.; **Nanofibrous Materials and Their Applications.** Annu. Rev. Mater. Res. 36 (2006) 333.

18. Park, J. S.; Park, J. W.; Ruckenstein, E.; **Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels**. Polymer 42 (2001) 4280.
19. Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W. E.; Lim, T. C.; Ma, Z.; **An introduction to electrospinning and nanofibers**. World Scientific (2005) 382.
20. Son, W. K.; Youk, J. H.; Lee, T. S.; Park, W. H.; **The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers**. Polymer 45 (2004) 2959.
21. Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G.; **Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review**. Tissue Engineering 12 (2006) 5.
22. Lyons, J.; Li, C.; Ko, F.; **Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties**. Polymer 45 (2004) 7597.
23. Halliday, D.; Resnik, R.; Walker, J.; **Fundamentos de Física**. LTC (2003).
24. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H.; **Beaded nanofibers formed during electrospinning**. Polymer 40 (1999) 4585.
25. Ramkrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.; Lim, T.; Ma, Z.; **An introduction to electrospinning and nanofibers – first edition**, (2005).
26. Choi, J. S.; Lee, S. W.; Jeong, L.; Bae, S. H.; Min, B. C.; Youk, J. H.; Park, W. H.; **Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)**. International Journal of Biological Macromolecules 34 (2004) 249.

27. Zhong, X. H.; Kim, K. S.; Fang, D. F.; Ran, S. F.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; **Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes.** Polymer 43 (2002) 4403.
28. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Tan, N. C. B.; **The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles.** Polymer 42 (2001) 261.
29. Bucko, C. J.; Chen, L. C.; Shen, Y.; Martin, D.C.; **Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films.** Polymer 40 (1999) 7397.
30. Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F.; **Micro and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers.** Macromolecules 35 (2002) 8456.
31. Krishnappa, R. V. N.; Sung, C. M.; Schereuder, G. H.; **Morphological study of electrospun polycarbonates as a function of the solvent and processing voltage.** J. Mater. Sci. 38 (2003) 2357.
32. Zhao, S. L.; Wu, X. H.; Wang, L. G.; Huang, Y.; **Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions.** J. Appl. Polym. Sci. 91 (2004) 242.
33. Kessick, R.; Fenn, J.; Tepper, G.; **The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning process.** Polymer 45 (2004) 2981.
34. Wang, M.; Jin, H. J.; Kaplan, D. L.; Rutledge, G. C.; **Mechanical properties of electrospun silk fibers.** Macromolecules 37 (2004) 6856.
35. Demir, M. M.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Ergan, B.; **Electrospinning of polyurethane fibers.** Polymer 43 (2002) 3303.

36. Liu, H. Q.; Hiseh, Y. L.; **Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate.** J. Polym. Sci. Pol. Phys. 40 (2002) 2119.
37. Mo, X.; Xu, C.Y.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S.; **Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation.** Biomaterials 25 (2004) 1883.
38. Skoog, D. A.; holler, F. J.; Nieman, T. A.; **Princípios de análise instrumental.** Bookman 5 (2002) 836.
39. Cheng, W.; Yu, Q.; Qiu, Z.; Yan, Y.; **Effects of diffetent ionic liquids on the electrospinning of a polyacrylonitrile polymer solution.** Journal of Applied Polymer Science 130 (2013) 2359-2368.
40. Li, N.; Hui, Q.; Xue, H.; Xiong, J.; **Electrospun polyacrylonitrile nanofiber yarn prepared by funnel-shape collector.** Materials Letters 79 (2012) 245.
41. Nataraj, S. K.; Yang, K. S.; Aminabhavi, T. M.; **Polyacrylonitrile-based nanofibers: a state-of-the-art review.** Progress in Polymer Science 37 (2012) 487-513.
42. Davydova, E.S.; Rychagov, A.Yu.; Ponomarev, Iv. I.; Ponomarev, I. I.; **Electrocatalytic and Capacitive Properties of Pyrolized Polyacrylonitrile Nanofibers Synthesized by Electrospinning.** Russian Journal of Electrochemistry 49 (2013) 1010–1011.
43. Yu, D. G.; Lu P.; Branford-White C.; Yang J.; Wang X.; **Polyacrylonitrile nanofibers prepared using coaxial electrospinning with LiCl solution as sheath fluid.** Nanotechnology 22 (2011).

44. Yang, J.; Yo, D.; **Co-axial electrospinning with sodium thiocyanate solution for preparing polyacrylonitrile nanofibers.** J.Polym Res 19 (2012) 9789.
45. Basu, S.; Agrawal, A. K.; Jassal, M.; **Concept of Minimum Electrospinning Voltage in Electrospinning of Polyacrylonitrile N,N-Dimethylformamide.** J Appl Polym Sci 122: (2011) 856.
46. Junior, C. A. R. B.; Fleming, R. R.; Pardini, L. C.; Alves, N. P.; **Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria.** Polímeros Ciência e Tecnologia 23 (2013) 764-770.
47. Robson, R. F.; Luiz, C. P.; Carlos, A. R. B. J.; Nilton P. A.; **Estabilização Oxidativa de Fibras de PAN Obtidas por Extrusão para Obtenção de Fibras de Carbono.** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (2009).
48. Ullmann's; **Encyclopedia of Chemical Technology.** VCH - Weinheim (1987).
49. Cetiner, S.; Olariu, M.; Sarac, A. S.; **Fabrication of Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate)-Poly(N-Methyl Pyrrole) Composite Nanofibers.** Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 8 (2013) 677-683.
50. Cetiner, S.; Kalaoglu, F.; Karakas, H.; Sarac, A. S.; **Electrospun Nanofibers of Polypyrrole-Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate).** Textile Research Journal 80 (2010) 1784-1792.
51. Silverstein, M. S.; Najary, Y.; Lumelsky, Y.; **Complex formation and degradation in poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) containing metal nitrates.** Polymer 45 (2004) 937-947.
52. Huang, W.; Liu, C.; Yang, H.; Xue, X.; Jiang, B.; Zhang, D.; Kong, L.; Zhang, Y.; Komarneni, S.; **Facile synthesis of highly branched**

- poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)s with low viscosity and high thermal stability via radical aqueous solution polymerization.** Polymer Chemistry 5 (2014) 3326-3334.
53. Cetiner, S.; Kalaoglu, F.; Karakas, H.; Sarac, A. S.; **Characterization of Conductive Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate) Composites: Matrix Polymerization of Pyrrole Derivatives.** Fibers and Polymers 12 (2011) 151-158.
 54. Cetiner, S.; Kalaoglu, F.; Karakas, H.; Sarac, A. S.; **Dielectric, FTIR Spectroscopic and Atomic Force Microscopic Studies on Polypyrrole-poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) Composites.** Polymer Composites 32 (2011) 546-557.
 55. Xiao, H.; Xia, Y.; **Poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)/Ag Composite Microspheres: One-Pot Fabrication and Application as Catalyst.** Polymer Engineering and Science 50 (2010) 1767-1772.
 56. Xia, Y.; Lu, Y.; **One-step fabrication and further modification of poly(acrylonitrile-co-vinylacetate) microsphere.** Journal of Polymer Research 18 (2011) 1645-1651.
 57. Hoskins, A. R.; Edwards, H. G. M.; Johnson, A. F.; **Vibrational Spectroscopic Studies of Poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) in Aqueous-Solutions Containing Metal-Ions - Mechanism of the Dissolution Process** Polymer Communications 32 (1991) 89-93.
 58. Chen, C.; Chang, T.; Teng, H.; Wu, C.; Chen, C.; Yang, Y.; Lee, Y.; **Highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells prepared using poly(acrylonitrile-co-vinylacetate) based polymer electrolytes.** Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3640-3645.
 59. Chen, C.; Chang, T.; Su, S.; **High performance solid-state dye-sensitized solar cells based on poly(acrylonitrile-co-**

- vinylacetate)/TiO₂ nanoparticles redox electrolytes.** Journal of Power Sources 247 (2014) 406-411.
60. Venkatesan, S.; Obadja, N.; Chang, T.; **Performance improvement of gel- and solid-state dye-sensitized solar cells by utilization the blending effect of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and poly(acrylonitrile-co-vinylacetate) poly(acrylonitrile-co-vinylacetate) co-polymers.** Journal of Power Sources 268 (2014) 77-81.
 61. Chen, C.; Teng, H.; Lee, Y.; **Preparation of highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells using polymer gel electrolytes based on-poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate).** Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 628-632.
 62. Yu, X.; Xiang, H.; Long, Y.; Zhao, N.; Zhang, X.; Xu, J.; **Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H₂O.** Materials Letters 64 (2010) 2407.
 63. Fallahi, D.; Rafizadeh, M.; Mohammadi, N.; Vahidi, B.; **Effect of Applied Voltage on Surface and Volume Charge Density of the Jet in Electrospinning of Polyacrylonitrile Solutions.** Polymer Engineering and Science 50 (2010) 1372.
 64. Mottaghitalab, V.; Haghi, A. K.; **A study on electrospinning of polyacrylonitrile nano fibers.** Korean J. Chem. Eng. 28 (2011) 114.
 65. Canevarolo, S. V.; **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber (2003) 448.
 66. Dedavid, B. A.; **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS (2007).