

NANOFIBRAS POLIMÉRICAS ELETROFIADAS

Bruno Vinícius Manzolli Rodrigues¹, Rafaela da Silveira Andre²,
Luiza Amim Mercante³, Daniel S. Correa²

6.1 INTRODUÇÃO

Baseada na terminologia normativa definida pela Organização Internacional de Normalização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*) e publicada em setembro de 2008 (TS 27687 – “*Nanotechnology – terminology and definitions for the “nano-objects”, i.e., Nanoparticle, nanofiber and nanoplate*”), a definição de “nano-objetos” é resguardada a partir dos seguintes parâmetros:

- (i) As dimensões de nano compreendem o intervalo entre 1 e 100 nm.
- (ii) Objetos nano são materiais com pelo menos uma de suas dimensões no domínio nano.

Dentre os nano-objetos, podemos destacar três exemplos frequentemente alvos de estudos na área de nanotecnologia e ciências de materiais. As *nanopartículas* (Figura 6.1a), como os pontos quânticos de carbono,¹ são nanomateriais que contêm as três

1 Departamento de Engenharia Biomédica, Universidade Brasil, São Paulo, SP

2 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

3 Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA

dimensões na escala nano (zerodimensionais, 0D); as *nanofibras* (Figura 6.1b), tal como os nanotubos, nanofios e nanobastões, são nano-objetos com duas dimensões na escala nano (unidimensionais, 1D); e as *nanoplacas* (Figura 6.1c), possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica (bidimensionais, 2D), como as folhas de grafeno.⁵

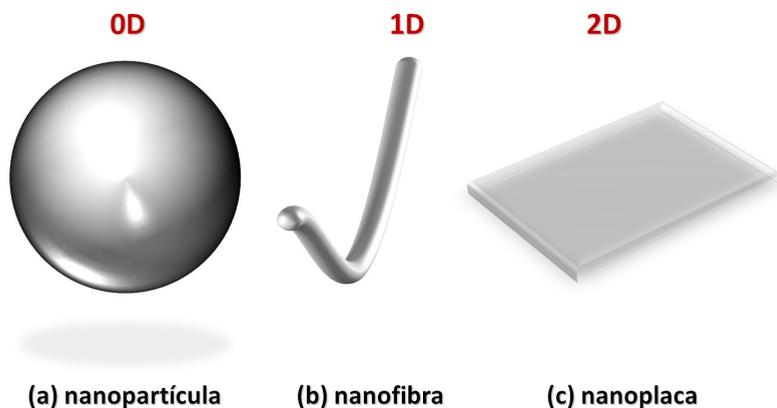


Figura 6.1 – Esquema representativo mostrando algumas formas possíveis para nano-objetos: (a) nanopartículas; (b) nanofibras; (c) nanoplacas.

Fibras com diâmetros menores que 100 nm são denominadas nanofibras, enquanto fibras com diâmetros no intervalo de 100 nm – 1.000 nm são, por convenção, referidas como fibras ultrafinas, apesar de muitos trabalhos científicos também denominarem estes materiais como nanofibras. Fibras com diâmetros superiores a 1.000 nm são denominadas microfibras. A redução do diâmetro de materiais poliméricos fibrosos da escala micro para a escala submicrométrica ou nanométrica é responsável por gerar propriedades muito especiais. Dentre essas propriedades, destaca-se o aumento da área de superfície em relação ao volume (para uma nanofibra, essa razão pode ser 1.000 vezes superior à da microfibra), aumento nos valores de condutividade elétrica em polímeros de natureza condutora e melhora das propriedades mecânicas.^{3,4} Por esta razão, esses materiais são excelentes candidatos para aplicação em diversos campos da ciência. De modo geral, tais materiais na nanoescala são divididos em quatro gerações.⁶ A primeira geração de nanomateriais compreende a incorporação de nanoestruturas passivas visando à melhoria das propriedades finais, como nanotubos de carbono como reforços em polímeros ou preparação de materiais com revestimentos (*coatings*).⁷ A segunda geração de nanomateriais diz respeito à utilização de nanoestruturas ativas, como nanocarreadores de fármacos.⁸ Já a terceira geração compreende os nanomateriais multifuncionais inteligentes⁹, enquanto a quarta geração de nanomateriais se refere aos nanossistemas moleculares¹⁰, sendo que é dentro destas duas últimas gerações que as nanofibras poliméricas têm sido amplamente investigadas. Adicionalmente, materiais que desempenham múltiplas funções para aplicações nas áreas de eletrônica, fotônica, liberação e reconhecimento molecular, estrutural e biológico ou mesmo no âmbito de terapias genéticas, encontram nas nanofibras poliméricas propriedades de elevado potencial.^{2,4,11,12}

Nos últimos anos, a produção de nanofibras e/ou fibras ultrafinas tem sido possível a partir de inúmeras técnicas, como fiação, separação de fases, automontagem, síntese *template*, eletrofiação (do inglês, *electrospinning*), fiação por sopro em solução, dentre outras. Todas as técnicas mencionadas contêm inúmeras e individuais particularidades, como a possibilidade de obtenção de fibras individuais longas (por exemplo pelas técnicas de fiação), obtenção de túbulos e fibrilas nanométricas a partir de diversos materiais, como polímeros condutores, metais, semicondutores a partir do uso da síntese do tipo *template*, entre outros exemplos. Dentre as técnicas citadas, a eletrofiação demonstra ser um método muito adequado para a produção escalonada de nanofibras e fibras ultrafinas contínuas, a partir de uma vasta gama de polímeros, bem como de materiais compósitos. Pela técnica podem ser obtidas mantas/membranas (Figura 6.2a) formadas por fibras ultrafinas dispostas de forma randômica (Figura 6.2b) ou orientada (Figura 6.2c). Além disso, variando-se os parâmetros de processo (detalhados na seção 6.4) é possível obter fibras poliméricas eletrofiadas com diferentes morfologias/estruturas, incluindo fibras porosas (Figura 6.2d), fibras coaxiais ou do tipo núcleo-casca (do inglês, *core-shell*) (Figura 6.2e), fibras decoradas (Figura 6.2f), entre outras, com potenciais aplicações em eletrônica, sensores, medicina e meio ambiente, como será discutido em maiores detalhes na seção 6.7 deste capítulo.

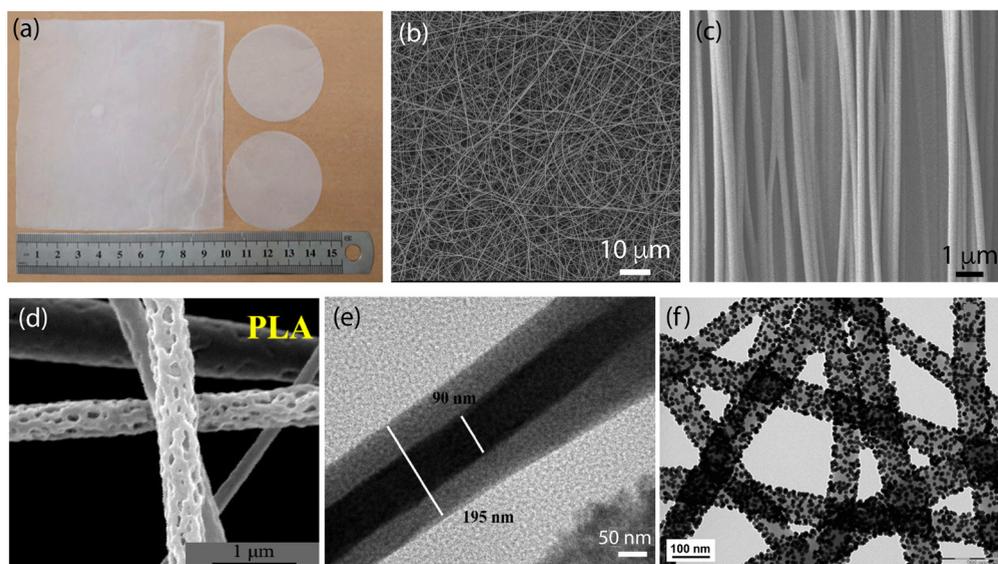


Figura 6.2 – (a) Fotografia de uma manta composta por nanofibras de poli(ácido L-lático). Figura reimpressa com a autorização da referência.¹³ Imagens de microscopia eletrônica de diferentes tipos de fibras poliméricas eletrofiadas, (b) nanofibras randômicamente orientadas de polimetilmetacrilato (PMMA). Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁴ (c) fibras alinhadas de um derivado do polihidroxialcanoato. Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁵ (d) fibras porosas de poli(ácido lático). Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁶ (e) fibras coaxiais de polioxi-etileno (PEO) (núcleo) e quitosana (casca). Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁷ (f) nanofibras de poliamida 6 (PA6) decoradas com nanopartículas de ouro. Figura reimpressa com a autorização da referência.¹⁸

6.2 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE FIBRAS POLIMÉRICAS

Micro- e nanofibras poliméricas podem ser obtidas por diferentes métodos os quais podem envolver processos físicos, químicos, térmicos ou eletrostáticos. Os métodos mais tradicionais envolvem processos de fiação (do inglês, *spinning*), e incluem as técnicas de fiação em solução (do inglês, *wet spinning*), eletrofiação (do inglês, *electrospinning*), fiação por fusão (do inglês, *melt spinning*) e fiação por sopro em solução (do inglês, *solution blow spinning*).^{12,19} Dentre esses, a eletrofiação, foco deste capítulo, é o método mais largamente empregado na produção de fibras por ser relativamente simples, possuir capacidade de escalonamento na produção e de baixo custo. Além das técnicas de fiação, as fibras também podem ser produzidas por outras técnicas, como separação de fases, automontagem, puxamento e celulose bacteriana.²⁰ Tais métodos de fabricação são descritos a seguir com destaque para algumas das vantagens e desvantagens de cada um.

6.2.1 FIAÇÃO POR FUSÃO

A fiação por fusão se caracteriza como um processo de extrusão de polímeros fundidos, no qual fibras são coletadas em um aparato rotativo após etapas de resfriamento e solidificação.¹⁹ É considerado o método mais simples dentre os métodos de fiação, principalmente por não empregar solventes, sendo amplamente empregado na produção de fios há várias décadas. Apesar disso, a produção de fios e fibras por fiação por fusão apresenta como desvantagem o custo do equipamento e a baixa taxa de produção devido à etapa de resfriamento. Adicionalmente, a fiação por fusão requer o emprego de polímeros que se mantenham estáveis após a temperatura de fusão, sem a formação de grânulos nem ocorrência de termodegradação. Além disso, esse método possibilita a produção contínua por meio de unidades polimerizadas e transferidas diretamente para o aparato de fiação por fusão.

6.2.2 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

A fiação por sopro em solução (FSS) é considerada uma das técnicas mais viáveis (em conjunto com a eletrofiação) para produção de nanofibras, na qual ar comprimido é empregado como força motriz para a formação da fibra (ao invés do campo elétrico, como acontece na eletrofiação).²¹ O sistema é basicamente constituído por um bico concêntrico, uma bomba de ejeção, uma fonte de ar comprimido e um coletor. A solução polimérica é ejetada pela bomba através do canal interno do bico concêntrico enquanto o gás de alta pressão passa pelo canal externo arrastando a solução polimérica. Forças de cisalhamento na interface gás/solução proporcionam a evaporação do solvente e atenuação do jato em direção ao coletor onde as fibras são depositadas.²⁰ As características das mantas e das nanofibras são fortemente influenciadas por parâmetros, como: estabilidade do jato, taxa de evaporação do solvente, tipo e concentração da solução polimérica, taxa de injeção de solução, pressão do fluxo de gás, distância

do bico ejetor ao coletor e comprimento de protrusão do canal interno em relação ao canal externo.²² O método de FSS apresenta como principais vantagens o baixo custo, simples configuração sem necessidade da utilização de uma fonte de alta voltagem (caso da eletrofiação), possibilidade de aplicação *in situ* e configuração de sistemas portáteis, além da alta taxa de produção das fibras e fácil escalonamento. Apesar de todas as vantagens apresentadas pelo método FSS, uma desvantagem é a quantidade excessiva de solvente ejetada durante o processo de fabricação das fibras (dependendo do caso, poderia representar um risco para a saúde do operador, além de configurar uma preocupação ambiental), além de um relativo menor controle nas dimensões das fibras.

6.2.3 SEPARAÇÃO DE FASES

Baseado na separação térmica de duas fases líquidas, o método de separação de fases se baseia no processo de gelatinização do polímero dissolvido em solvente adequado por meio da variação de temperatura, seguida pela troca de solvente por imersão em água, congelamento e liofilização para remoção completa do solvente.¹⁹ Mantas de nanofibras porosas e interconectadas podem ser formadas a partir de polímeros como o poli(ácido láctico) (PLA) e seus derivados e o ácido poliglicólico.¹⁹ A morfologia das nanofibras pode ser controlada por meio dos parâmetros de fabricação, como temperatura e concentração de polímero. No entanto, o ajuste preciso da morfologia pode ser de difícil controle, uma vez que o tempo necessário para a gelatinização vai depender diretamente dos mesmos parâmetros de fabricação (concentração polimérica e temperatura empregada). Geralmente, o uso de maiores concentrações poliméricas leva à formação de estruturas com menor porosidade e melhores propriedades mecânicas. O método de separação de fases requer instrumentação mínima, sendo de fácil acesso e baixo custo, porém sua aplicação limita-se à polímeros capazes de sofrer gelatinização.

6.2.4 AUTOMONTAGEM

A fabricação de nanomateriais por meio do método de automontagem é baseada na organização das moléculas em padrões e estruturas por meio de forças não covalentes, como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas.²³ Esse método é considerado ótimo para a produção de nanofibras com diâmetros abaixo de 100 nm e comprimento de vários micrômetros. Tal método caracteriza-se como um método de síntese *bottom-up* (de baixo para cima), uma vez que as nanofibras são compostas por camadas automontadas resultantes do processo de auto-organização de pequenas moléculas, por exemplo peptídeos, e as características das nanofibras irão depender das propriedades das unidades moleculares empregadas. Apesar de promissor, o método de automontagem apresenta algumas desvantagens, como a baixa produtividade, a falta de controle fino das dimensões e características das nanofibras e, principalmente, o fato de ser uma técnica lenta, complexa e extre-

mamente elaborada. Além disso, esse método é limitado a pequenas moléculas que sejam capazes de se auto-organizar, sejam por si mesmas ou sob um estímulo externo.

6.2.5 PUXAMENTO

Fibras poliméricas podem ser extraídas de forma mecânica e diretamente de líquidos poliméricos com adequada viscosidade. Nesse método, as nanofibras são obtidas por meio de uma haste inserida no polímero em fase líquida e removida para fora do líquido formando um filamento fino. Esse processo permite a formação de fibras finas suspensas conectadas ao substrato por pontos em forma de gota. Esse método já foi empregado para fabricar fibras de poli(tereftalato de trimetileno) e poliestireno com diâmetros variando de dezenas de nanômetros a vários micrômetros e com padrões altamente ordenados.¹⁹ A principal vantagem dessa técnica é a simples instrumentação requerida, necessitando apenas de hastes ou micropipetas. O controle preciso dos parâmetros empregados, como velocidade de movimentação da haste e viscosidade do polímero, permite uma boa reprodutibilidade e controle das dimensões das fibras produzidas. O diâmetro da haste empregada vai influenciar diretamente o diâmetro das fibras, sendo este na maior parte das vezes limitado a diâmetros maiores que 100 nm. Embora esse método seja simples, a produção das nanofibras é limitada à escala laboratorial, uma vez que as nanofibras são fabricadas uma a uma em um processo descontínuo. Além disso, o método é limitado a materiais viscoelásticos, os quais são capazes de suportar a tensão produzida pela tração da haste.

6.2.6 CELULOSE BACTERIANA

Outro método que tem recebido atenção na última década é a produção de nanofibras de celulose por bactérias.²³ As nanofibras de celulose são produzidas como resultado da síntese de celulose por bactérias do tipo *Acetobacter*. Tal processo envolve a polimerização de resíduos de glicose, seguida por secreção extracelular, montagem e cristalização das cadeias na forma de fitas conformadas hierarquicamente.²⁴ As características das fibras podem ser controladas por meio da utilização de diferentes cepas de bactérias, enquanto nanofibras compostas por copolímeros podem ser obtidas por adição de polímeros ao meio de cultura de bactérias produtoras de celulose. De modo geral, mantas de nanofibras de celulose com diâmetros menores que 100 nm são facilmente produzidas com a vantagem de se empregar meios de cultura simples e com baixo custo, sendo considerada uma alternativa interessante dentre as técnicas de fabricação de nanofibras.

6.3 ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é considerada um dos métodos mais versáteis e mais empregados para a produção de micro- e nanofibras, podendo ser aplicada na obtenção de fibras

compostas por uma ampla gama de materiais, como polímeros naturais, polímeros sintéticos, e também pequenas moléculas.² Os primeiros estudos envolvendo a deformação de gotas na presença de um campo elétrico datam de 1600. Porém, mais de 200 anos foram necessários até que novos estudos surgissem, como os cálculos realizados por Lord Rayleigh para determinar a quantidade de carga suportada por uma gota antes de sofrer deformações. Contudo, foi somente na década de 1960 que Taylor descreveu a formação de um cone (cone de Taylor) como pré-requisito para o estiramento da solução e, conseqüente, formação de fibras.²⁵ Assim, baseada no emprego de forças eletrostáticas, a eletrofiação oferece capacidade ímpar para a produção de fibras com as mais variadas composições, morfologias e estrutura de poros controlável, possibilitando suas aplicações em diferentes áreas, o que será discutido em mais detalhes na seção 6.7.

Um sistema convencional de eletrofiação é constituído por uma fonte de alta tensão, uma bomba para ejeção da solução, um recipiente para a solução acoplado a um capilar metálico e um coletor também condutor,²⁶ como representado na Figura 6.3.

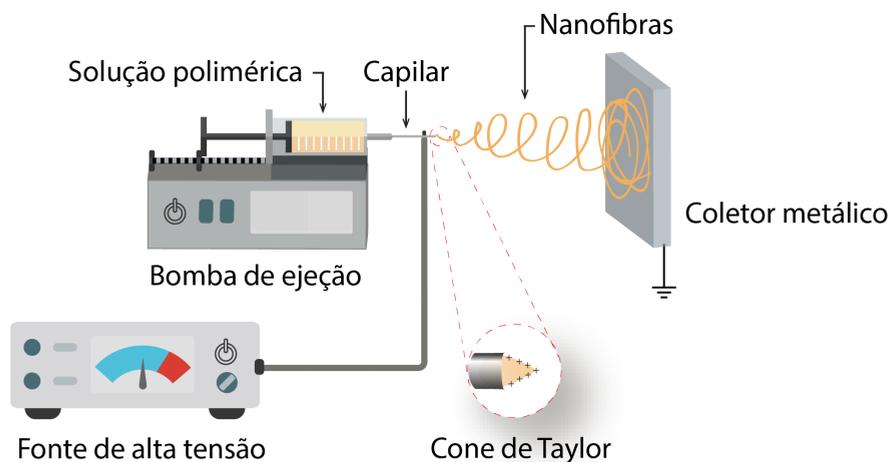


Figura 6.3 – Representação esquemática de um sistema de eletrofiação. Figura reimpressa com a autorização da referência,²⁶ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

O sistema convencional de eletrofiação pode ser ajustado de forma conveniente para aumentar a produção ou para favorecer a formação de materiais com características específicas, como nanofibras coaxiais, ou até mesmo nanofibras alinhadas.²⁷ Para isso, coletores e capilares (agulhas) com diferentes formatos podem ser empregados de acordo com as propriedades desejadas para as nanofibras. O coletor, por exemplo, pode variar em forma e tamanho, sendo os mais comuns o coletor de placa estática (Figura 6.4a) e o coletor de tambor rotativo (Figura 6.4b). Além desses, podem ser empregados também os coletores de tambor de hastes rotativo (Figura 6.4c), de disco rotativo (Figura 6.4d), de placas paralelas (Figura 6.4e), de anel duplo (Figura

6.4f), entre outros.²⁸ Outro componente do sistema de eletrofição que pode ter a forma e o tamanho ajustado é o capilar metálico. Alternativas como a utilização de capilares concêntricos, que possibilitam a obtenção de fibras ocas ou coaxiais (do tipo núcleo-casca), capilares paralelos para fabricação de fibras do tipo Janus (fibras conjugadas lado-a-lado), capilares múltiplos, ou até mesmo a substituição de capilares por pratos metálicos com vários orifícios, têm sido empregadas com sucesso.^{28,29}

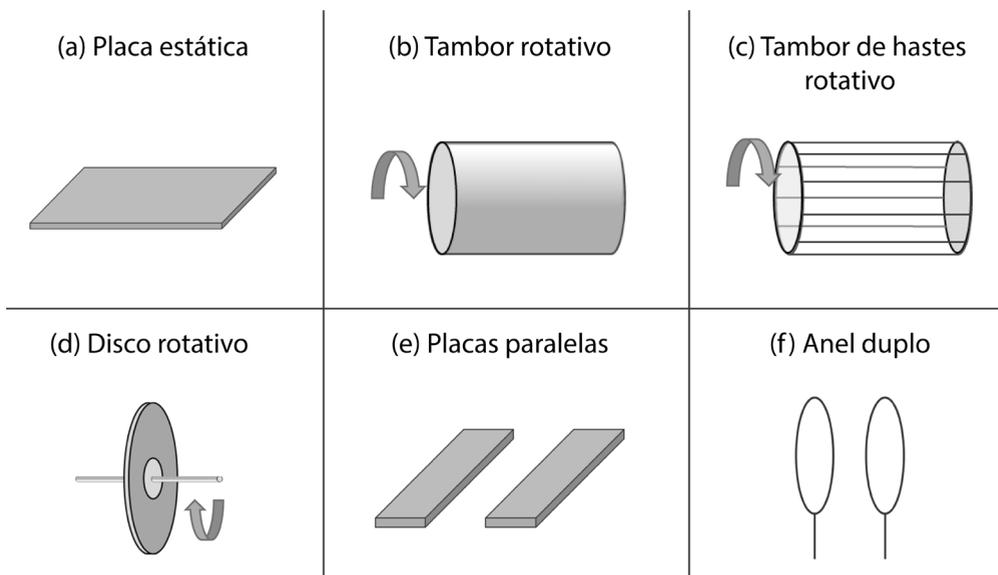


Figura 6.4 – Representação esquemática dos principais tipos de coletores empregados em sistemas de eletrofição: (a) placa estática, (b) tambor rotativo, (c) tambor de hastes rotativo, (d) disco rotativo, (e) placas paralelas e (f) anel duplo.

De modo geral, a formação das fibras vai ocorrer por meio da ejeção da solução polimérica ou do polímero fundido através do capilar metálico no qual é aplicada uma alta tensão. Quando essa tensão atinge valores altos o suficiente (da ordem de kVs), a gota formada na ponta do capilar sofre uma deformação, até o ponto em que as forças de repulsão eletrostáticas superam a força de tensão superficial do líquido, formando o cone de Taylor. Na sequência, a solução sofre um estiramento uniaxial formando um jato que é rapidamente acelerado no sentido do coletor, o qual encontra-se aterrado. Quando o jato percorre o caminho até o coletor, a flexão do jato e a evaporação do solvente vão levar à solidificação do polímero e sua deposição na forma de fibras no coletor, formando mantas/membranas de nanofibras, também chamadas de não tecidos. Esse jato pode ainda sofrer diferentes intensidades de movimentos turbulentos de chicoteamento que provocam o alongamento e afinamento das fibras.

Características como o diâmetro e a morfologia das nanofibras podem ser controlados por vários parâmetros de processamento, parâmetros de solução e também parâmetros ambientais,² como será discutido na próxima seção. Concomitantemente, as propriedades dos polímeros empregados na produção das nanofibras por eletrofição também vão influenciar as características das fibras obtidas. Com relação a esses po-

límeros, existe uma grande variedade que pode ser empregada na produção de fibras por eletrofiação. Na literatura, são reportadas fibras eletrofiadas de mais de 200 tipos de polímeros, incluindo sintéticos, naturais ou ainda uma mistura de ambos, incluindo proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos e até mesmo polissacarídeos.³⁰ Considerando os avanços e a evolução da técnica ao longo dos anos, é possível observar um notável progresso na melhora do controle da morfologia das nanofibras obtidas, e também no aumento da produtividade e versatilidade das fibras. Tais avanços deram origem à novas técnicas como desdobramento da eletrofiação, incluindo a eletrofiação por fusão, a eletrofiação de campo próximo, a eletrofiação de múltiplos jatos e também a eletrofiação sem capilar.² As referidas técnicas também caminham no sentido de aumentar a versatilidade das fibras produzidas, porém, é importante destacar que a produção em larga escala com controle da morfologia e das propriedades das fibras ainda permanece como um desafio a ser superado.

6.4 PARÂMETROS QUE AFETAM O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

Na eletrofiação de soluções poliméricas existem diversos parâmetros que devem ser considerados na busca da reprodutibilidade do processo de fabricação, bem como para a obtenção de mantas de fibras homogêneas e livres de defeitos. Os parâmetros podem ser categorizados entre parâmetros de processo, de solução e ambientais. A intercombinação desses rege o processo de eletrofiação, sendo que pequenas mudanças podem ser cruciais para levar ao sucesso ou ao fracasso na produção das fibras de interesse para determinada aplicação.

Os parâmetros de processo incluem: tensão aplicada, a qual é responsável pela criação do campo elétrico – força motriz do processo – entre a agulha e coletor (contra eletrodo), fluxo da solução polimérica e distância da ponta da agulha até o coletor. Essa última também tem influência na intensidade do campo elétrico criado. Dentre os parâmetros de solução, destacam-se: a concentração do polímero na solução, a massa molar média do polímero e a viscosidade, condutividade e tensão superficial da solução resultante. Os parâmetros ambientais envolvem, principalmente, a umidade e temperatura empregadas durante o processo de eletrofiação, sendo essas variáveis de extrema importância para morfologia e diâmetro das fibras eletrofiadas.

A seguir, os principais parâmetros serão discutidos com mais detalhes, a partir de uma releitura e compilação de dados empíricos obtidos da literatura no decorrer dos últimos 15 anos, período no qual a técnica vem ganhando muita visibilidade dentro do ambiente acadêmico e da indústria.

6.4.1 PARÂMETROS DE PROCESSO

6.4.1.1 Tensão aplicada

A tensão elétrica aplicada é possivelmente o parâmetro mais relevante para o sucesso da fabricação de fibras pela técnica de eletrofiação. Como abordado anteriormente, o processo de eletrofiação tradicional inicia-se com uma solução polimérica contida na ponta de um tubo capilar, sendo este usualmente uma agulha metálica. Inicialmente, inexistente a ação de um campo elétrico, e a solução polimérica é mantida na ponta do capilar devido à tensão superficial inerente ao sistema solvente-polímero. O processo de eletrofiação é baseado na aplicação de uma alta tensão elétrica entre a agulha (eletrodo) e o coletor metálico (contra eletrodo), usualmente entre 5-60 kV. Esse campo elétrico é responsável pela criação de cargas elétricas na superfície da “gota”, até então estacionária, presente na ponta da agulha. Nesse momento, estabelece-se um jogo competitivo de forças. Ao passo que a intensidade do campo elétrico é aumentada, a repulsão eletrostática é intensificada, e a superfície hemisférica do fluido no tubo capilar se alonga, originando o cone de Taylor (conforme seção 6.3 e Figura 6.3). Quando o campo elétrico atinge um valor crítico, no qual a força de repulsão eletrostática supera a força de tensão superficial, o jato de fluido carregado eletricamente é ejetado do cone de Taylor. Nesse momento, o jato de solução polimérica passa por um processo de instabilidade e alongamento, tornando-se muito longo e fino, enquanto o solvente é evaporado, levando à formação das fibras poliméricas.

Os efeitos da tensão aplicada na morfologia final das fibras e/ou no aumento ou diminuição do diâmetro médio ainda é objeto de debate. Apesar da tensão aplicada ser diretamente correlacionada com a quantidade de cargas na superfície do jato, o que pode ter uma influência no diâmetro da fibra, empiricamente não se observa sempre o mesmo efeito. No geral, muitos autores apontam um decréscimo no diâmetro médio das fibras com o aumento da tensão aplicada.^{31,32} Esse efeito é frequentemente associado ao aumento das forças eletrostáticas repulsivas no jato polimérico, devido à maior intensidade do campo elétrico empregado. Entretanto, outros estudos demonstram que o aumento da tensão pode estar associado à uma maior ejeção da solução (devido a um aumento na concentração de cargas), o que leva à obtenção de fibras com maiores diâmetros.^{33,34} Por fim, alguns autores relatam ausência de correlação entre o aumento da tensão e o aumento e/ou diminuição no diâmetro médio das fibras.³⁵ Além disso, o uso de tensões muito altas têm sido reportado como fator preponderante para o surgimento de defeitos em forma de contas (do inglês, *beads*).³⁶

Desse modo, observa-se que apesar da tensão aplicada ser o parâmetro mais crucial para o processo de eletrofiação, características como morfologia e diâmetro das fibras são dependentes de um conjunto de fatores, entre eles o polímero utilizado, solvente ou sistema de solventes, concentração do polímero em solução, distância agulha-coletor e mesmo os parâmetros ambientais.

6.4.1.2 Fluxo da solução polimérica

A taxa de ejeção da solução polimérica pode ser controlada utilizando-se bombas de ejeção com fluxos que variam, usualmente, de mL h^{-1} a $\mu\text{L min}^{-1}$. Entretanto, também é possível empregar sistemas verticais, onde o fluxo de solução é proveniente da ação da força da gravidade na solução contida no corpo de uma seringa, ou capilar. Usualmente, o uso de sistemas verticais é exploratório, onde a reprodutibilidade e propriedades finais dos materiais não desempenham grande influência no objetivo pretendido.

Com a atenção direcionada aos processos em que o fluxo é/pode ser controlado, deduz-se que o mesmo influenciará diretamente na velocidade do jato, o que tem influência no controle do processo de eletrofiação e na taxa de produção das fibras. Em um primeiro momento, pode-se pensar que elevados fluxos de solução são necessários para acelerar o processo e aumentar a produtividade. É um pensamento válido, principalmente do ponto de vista de aumento da escalabilidade de processos para transferência aos setores industriais. Entretanto, como já discutido anteriormente, uma vez que a solução é ejetada da ponta da agulha na forma de jato polimérico, este percorre um a trajetória até o coletor, durante a qual o solvente é evaporado. Desse modo, observa-se que fluxos mais lentos de solução podem ser desejáveis, uma vez que haverá um maior tempo para evaporação do solvente. Ao passo que o fluxo de solução é aumentado, a diminuição do tempo para evaporação adequada do solvente até a chegada do jato no coletor pode ocasionar alterações de morfologia não desejáveis, entre elas fibras achatadas ou contendo defeitos como *beads*. Ainda, alguns estudos associam um aumento do diâmetro médio das fibras eletrofiadas e também do diâmetro dos poros, ao passo que o fluxo de solução é aumentado.³⁷⁻³⁹

6.4.1.3. Distância entre a agulha e o coletor

De forma geral, a distância entre a agulha e o coletor é um parâmetro visto como de importância reduzida em relação aos demais. Entretanto, o aumento ou diminuição dessa distância tem uma direta influência em dois fatores muito importantes: intensidade do campo elétrico e o tempo de voo do jato polimérico. De maneira análoga ao fluxo da solução polimérica, a distância entre a agulha e o coletor tem um papel crucial na evaporação do solvente e, conseqüentemente, na morfologia e diâmetro das fibras produzidas. Ao passo que usualmente é observada a necessidade de um fluxo mínimo de solução para viabilizar a eletrofiação, existe também uma distância mínima necessária para permitir a evaporação adequada do solvente antes das fibras atingirem o coletor. Os extremos, ou seja, distâncias muito longas ou muito próximas, têm frequentemente demonstrado a geração de fibras com defeitos (*beads* ou regiões filmogênicas).³⁸⁻⁴⁰

Alguns estudos têm relatado a diminuição do diâmetro médio das fibras com a diminuição da distância entre a agulha e o coletor.⁴¹ Ainda, com a diminuição da distância a partir de um ponto “ótimo”, a geração de fibras mais achatadas é favoreci-

da. Entretanto, distâncias muito curtas dificultam a evaporação do solvente de duas maneiras: 1) uma menor distância significa um espaço reduzido para ocorrer a evaporação após a ejeção do jato polimérico; e 2) uma menor distância gera um campo elétrico mais elevado, o que acelera o jato em direção ao coletor, diminuindo o tempo para evaporação. Dessa forma, distâncias muito curtas podem levar a um acúmulo de solvente, ocasionando regiões coalescidas em meio às redes de fibra. Autores que relatam a formação de *beads* com a diminuição da distância, os associam ao aumento da intensidade do campo elétrico, de modo similar ao que foi anteriormente discutido sobre o surgimento de *beads* para valores muito altos de tensão aplicada.⁴⁰

O aumento da distância, a partir de um ponto “ótimo”, tende a favorecer a geração de fibras mais arredondadas. Novamente, não há um consenso na literatura sobre o aumento ou diminuição do diâmetro médio das fibras com o aumento da distância entre a agulha e o coletor. Os dois efeitos podem ser observados dependendo do sistema, o qual inclui a tensão utilizada, o polímero/solvente, massa molar do polímero e demais parâmetros. Quando é observada a diminuição do diâmetro médio com o aumento de distância, associa-se ao fato que, para maiores tempos de voo, maior é o tempo que o jato é estirado em direção ao coletor.

6.4.2 PARÂMETROS DE SOLUÇÃO

6.4.2.1 Concentração do polímero

No processo de eletrofição, a concentração do polímero em solução é um dos fatores determinantes para a formação, diâmetro médio e morfologia das fibras. Desse modo, existe uma concentração mínima crítica para que o processo de eletrofição aconteça, sendo que esta varia de acordo com o tipo de polímero, sua massa molar média, distribuição de massa molar e também do solvente escolhido para o processo. Assim, uma mesma concentração de um polímero pode ser eletrofiável quando dissolvido em um solvente, mas não em outro. Desse modo, em relação aos polímeros eletrofiáveis, concentrações abaixo da concentração mínima crítica não permitem a formação de um jato estável durante a eletrofição, uma vez que não há emaranhamento macromolecular suficiente. Assim, o processo de eletropulverização (do inglês, *electrospraying*) ocorre, o qual consiste na produção de microgotículas em direção ao coletor.⁴² Uma vez que o *electrospraying* é observado, com o consequente aumento da concentração do polímero, tem-se o início da formação de fibras. Entretanto, a geração de fibras, a partir de uma concentração mínima não garante a formação de mantas de fibras homogêneas e livre de defeitos. Assim, em concentrações ainda baixas para certos sistemas, a eletrofição passa a acontecer, porém observa-se a formação de fibras misturadas com *beads* esféricos ao longo do eixo das fibras. Estes *beads* passam a adquirir uma forma fusiforme conforme a concentração do polímero aumenta. Quando a concentração atinge um crítico, fibras uniformes passam a ser produzidas. O aumento da concentração além desse ponto crítico, passa a ser responsável pelo

aumento do diâmetro das fibras, desde que os demais parâmetros sejam mantidos fixos. Contudo, concentrações muito elevadas podem levar a soluções muito viscosas e com altos valores de tensão superficial, o que pode impedir o processo de eletrofiação de forma contínua, como será discutido posteriormente. Em viscosidades muito elevadas, a solução de polímero pode solidificar na ponta da agulha, causando entupimento e interrupção do processo. Por outro lado, tensões superficiais elevadas significam uma maior força de oposição ao alongamento do jato polimérico, o que rotineiramente impossibilita a eletrofiação ou leva a instabilidade do jato polimérico.

6.4.2.2 Massa molar média do polímero

A massa molar média tem influência nas propriedades reológicas da solução, como viscosidade e tensão superficial, e em alguns casos pode interferir também nas propriedades elétricas. Essa influência nas propriedades reológicas se origina do aumento do tamanho das cadeias, ou da concentração destas, maximizando as interações intermoleculares advindas de um maior emaranhamento de cadeias. Ainda, considerando um mesmo polímero com massas molares diferentes, a concentração mínima crítica para a ocorrência do processo de eletrofiação também será afetada. Por essa razão, a escolha de polímeros de massas molares mais elevadas é geralmente preferível para o processo de eletrofiação. Geralmente, polímeros com massas molares muito baixas levam à formação de *beads*, visto a instabilidade do jato polimérico, desde que uma baixa viscosidade é obtida como resultado de um menor emaranhamento das cadeias macromoleculares em solução. Desse modo, polímeros de alta massa molar produzem fibras uniformes até em concentrações muito baixas, em determinados casos.

6.4.2.3 Viscosidade da solução

A viscosidade de uma solução polimérica advém do grau de emaranhamento das cadeias macromoleculares em um determinado solvente, e isso é altamente dependente do tamanho médio das cadeias e da concentração do polímero em solução. A viscosidade, assim como os demais parâmetros já discutidos, tem um importante papel no processo de eletrofiação, no que diz respeito à formação de fibras contínuas e livre de defeitos.⁴³ Além disso, a morfologia e diâmetro médio também são diretamente afetados pela viscosidade da solução. Por meio do ajuste da concentração do polímero, ou da escolha do solvente, diferentes viscosidades podem ser obtidas em busca de um valor ótimo. Os extremos, viscosidade muito baixa ou viscosidade muito alta, são responsáveis pela geração de fibras não contínuas ou pela dificuldade de ejeção do jato polimérico, respectivamente. Em viscosidades muito baixas, normalmente reflexo de soluções de concentração abaixo da concentração mínima crítica para eletrofiação ou de polímeros com massas molares muito baixas, o processo de *electrospraying* acontece preferencialmente à eletrofiação. Com o aumento da viscosidade, fibras começam a ser produzidas juntamente com *beads*, até que fibras contínuas

passam a ser produzidas em valores ótimos de viscosidade. Com o contínuo aumento da viscosidade da solução, mais difícil será o processo de estiramento do jato polimérico, o que pode levar ao aumento do diâmetro das fibras. Em viscosidades muito elevadas, a solução de polímero pode solidificar na ponta da agulha, causando entupimento e interrupção do processo.

6.4.2.4 Condutividade elétrica da solução

A condutividade elétrica de uma solução polimérica é determinada por uma somatória de fatores que incluem o tipo/estrutura do polímero, a eventual presença de sais na solução e o solvente utilizado. Ao se aplicar uma alta tensão, durante o processo de eletrofição, a transferência de carga para solução polimérica está ligada à condutividade do solvente. De um modo geral, o aumento da condutividade leva à diminuição do diâmetro médio das fibras.⁴³ Aditivos, como sais inorgânicos ou mesmo moléculas carregadas, podem ser adicionados à solução polimérica visando o aumento de condutividade e, conseqüentemente, melhoria no processo de eletrofição. Soluções de condutividade muito baixa normalmente não são possíveis de serem eletrofiadas, uma vez que o estiramento do jato polimérico é dificultado, visto que o mesmo é assistido por forças geradas pelo campo elétrico. No entanto, o aumento excessivo da condutividade pode ser desfavorável, uma vez que pode gerar instabilidades no processo de eletrofição em decorrência do forte campo elétrico gerado. Nesse caso, a instabilidade do processo pode ocasionar uma grande distribuição de diâmetros, levando a uma rede de fibras menos homogênea.

6.4.2.5 Tensão superficial da solução

Juntamente com a viscosidade, a tensão superficial atua contrariamente às forças geradas pelo campo elétrico atuante. Neste ponto da discussão, já é possível notar que muitos fatores dos parâmetros de solução possuem uma correlação forte entre si. Como abordado anteriormente, o processo de eletrofição é iniciado uma vez que a força de tensão superficial é superada pelas forças repulsivas entre as cargas presentes na gota da solução polimérica. De modo geral, existe uma correlação entre a tensão superficial da solução e o solvente utilizado, estrutura do polímero e a concentração deste. Maiores concentrações, obviamente, geram maiores tensões superficiais. Além disso, a tensão superficial tem uma dependência inversa com a temperatura. Tensões superficiais muito altas significam uma maior oposição ao alongamento do jato polimérico, o que rotineiramente impossibilita a eletrofição ou leva a instabilidade do jato polimérico; como consequência, fibras com *beads* ou fibras com defeitos ao longo do eixo (fibras descontínuas, rompidas e com larga distribuição de diâmetros) podem ser geradas. Mantendo-se a concentração de polímero fixa, e fixando todos os demais parâmetros, a diminuição da tensão superficial é benéfica visando a obtenção de fibras com melhores morfologias.⁴⁴ Essa diminuição de tensão superficial pode ser alcançada, por exemplo, com aplicação de calor (para aumento de temperatura) ou mesmo empregando surfactantes, como detergentes.^{43,44}

6.4.3 PARÂMETROS AMBIENTAIS

O controle dos parâmetros ambientais (umidade e temperatura) durante a eletrofição é de extrema importância e exerce grande influência no processo em si, assim como na morfologia e diâmetro médio das fibras produzidas. Enquanto os parâmetros de processo e de solução são mais facilmente ajustáveis pelo operador, o controle rigoroso da temperatura e umidade pode ser uma tarefa mais difícil de ser realizada. Entretanto, algum controle destas variáveis é necessário para a produção de fibras homogêneas e de forma reprodutível.

O aumento da temperatura tem correlação direta com a viscosidade da solução e com a taxa de evaporação do solvente. Ao passo que temperaturas mais altas favorecem a evaporação, esta leva a uma diminuição de viscosidade das soluções. Em temperaturas muito baixas, a evaporação do solvente é mais lenta, e nem sempre a formação da fibra ocorre dentro do período de voo até o coletor. No geral, o aumento da temperatura durante o processo de eletrofição pode favorecer a diminuição do diâmetro médio das fibras, tanto pelo decréscimo na viscosidade quanto no favorecimento da evaporação do solvente.

Umidades muito baixas podem dificultar o processo de eletrofição, uma vez que a evaporação do solvente é intensificada. Em certas situações, pode ocorrer o entupimento da ponta da agulha, o que inviabiliza o processo de eletrofição como um todo. Estudos demonstram que o aumento de umidade pode favorecer a diminuição do diâmetro médio das fibras, uma vez que o processo de solidificação das soluções é mais lento.^{45,46} Entretanto, o aumento da umidade pode ocasionar o aparecimento de poros nas superfícies das fibras, os quais podem vir a coalescer em valores de umidade superiores.^{45,46} Ainda, umidades muito altas favorecem à absorção de água, devido à maior pressão de vapor de água na atmosfera. Diversos trabalhos relatam a deposição de um filme transparente resultante de fibras poliméricas fundidas no coletor devido à absorção de água durante o processo de secagem e também durante o tempo de voo entre a agulha e o coletor.^{43,45}

6.5 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

A modificação das propriedades das mantas eletrofiadas é considerada uma estratégia eficaz para projetar novos materiais com propriedades aprimoradas. Em comparação a outros materiais, como metais e cerâmicas, é relativamente simples modificar a morfologia e a composição química da superfície de fibras poliméricas.⁴⁷ Diferentes metodologias podem ser empregadas visando a inserção/remoção de grupamentos funcionais⁴⁷ ou incorporação de outros materiais, como: polímeros,^{14,17} nanopartículas,^{18,48} nanomateriais à base de carbono,^{49,50} supramoléculas,^{51,52} biomoléculas,^{53,54} entre outros. Essas modificações nas fibras eletrofiadas podem ser feitas empregando-se abordagens de pré ou pós-tratamento.

A técnica de pré-tratamento ou modificação *in situ* é considerada o método mais simples de modificação, no qual os aditivos são adicionados diretamente à solução

polimérica antes do processo de eletrofição.⁴⁷ A eletrofição coaxial^{2,3,17} também é reconhecida como alternativa para funcionalização de fibras através de um processo em única etapa. Empregando-se capilares concêntricos, duas ou mais soluções podem ser eletrofiadas simultaneamente, o que permite tanto a introdução de grupamentos funcionais na superfície, pela escolha adequada do polímero da camada externa (*shell*), quanto o encapsulamento de moléculas ativas e nanomateriais na camada interna (*core*).

O pós-tratamento das nanofibras também é uma estratégia amplamente empregada com o intuito de conferir novas funcionalidades ou para melhorar as propriedades intrínsecas do material após o processo de fabricação das fibras. A superfície de fibras eletrofiadas pode ser manipulada empregando-se uma série de abordagens físicas e/ou químicas para melhorar seu desempenho em várias aplicações. O pós-tratamento possibilita ainda a incorporação de outros nanomateriais, como filmes finos, nanopartículas, nanomateriais a base de carbono (grafeno e seus derivados, nanotubos de carbono) e a imobilização de biomoléculas na superfície das nanofibras. Além disso, empregando-se o pós-tratamento adequado é possível obter novos nanomateriais com morfologia fibrosa a partir das nanofibras poliméricas eletrofiadas. Nanofibras de carbono, metálicas ou cerâmicas podem ser obtidas, por exemplo, pela remoção seletiva do componente polimérico de nanofibras compósitas.²

6.5.1 MÉTODOS FÍSICOS

Dentre os métodos de modificação física, destacam-se o tratamento com plasma, deposição física a vapor e o tratamento térmico.⁴⁷ O tratamento com plasma, por exemplo, permite a modificação da composição química da superfície através da introdução de grupos funcionais quimicamente reativos, sem alterar as propriedades *bulk* do material e sem gerar resíduos químicos.⁴⁷ A seleção apropriada da fonte de plasma e dos parâmetros operacionais possibilita a inserção de diversos grupos funcionais polares, como -CHO, -OH e -COOH, na superfície das fibras. A presença de tais grupos pode induzir mudanças nas propriedades, incluindo energia de superfície, molhabilidade e rugosidade das fibras eletrofiadas.⁴⁷ Embora o tratamento com plasma apresente muitas vantagens, dependendo do tipo de plasma empregado e do tempo de exposição, pode-se observar a formação de superfícies heterogêneas, com um número significativo de diferentes funcionalidades reativas, e a modificação da morfologia da fibra.⁴⁷

Pela deposição física a vapor, a superfície de mantas eletrofiadas pode ser recoberta com filmes finos inorgânicos. Embora o recobrimento inorgânico possa fornecer uma melhoria significativa de algumas propriedades, este método é geralmente empregado para aumentar a condutividade elétrica superficial das membranas.⁴⁷ Outra estratégia eficaz para a modificação física de uma manta à base de nanofibras é o tratamento térmico, que pode ser usado para melhorar propriedades como compactação, resistência mecânica e estabilidade química da manta através da formação de regiões com maior grau de cristalinidade ou pela formação de estruturas fundidas

fibrosas através da “soldagem” nos pontos transversais das nanofibras.² Contudo, o uso de tratamento térmico prolongado ou de temperaturas muito elevadas pode causar danos à morfologia da fibra. Nanoestruturas cerâmicas e metálicas podem ainda ser formadas na superfície das nanofibras através do recozimento térmico (do inglês, *annealing*).

6.5.2 MÉTODOS QUÍMICOS

As mantas de nanofibras poliméricas também podem ser modificadas por uma série de abordagens químicas. O revestimento da superfície das nanofibras com outros materiais de interesse representa o protocolo mais simples de modificação, podendo ser empregada para este fim moléculas fluorescentes, polímeros condutores, biomoléculas, nanopartículas etc.² Nesse caso, o material funcional pode se ligar à superfície das nanofibras por meio de ligações covalentes^{55,56} ou por meio de interações intermoleculares,^{18,48,49} como forças eletrostáticas, interações hidrofóbicas e/ou ligações de hidrogênio. Além da deposição de camada única, os revestimentos de multicamadas podem ser construídos através da técnica de automontagem por adsorção física (detalhes no Capítulo 8).² Os filmes, camada por camada, podem incorporar diferentes materiais com cargas opostas em multicamadas, atribuindo multifuncionalidade às mantas de nanofibras.⁵¹

Dependendo do polímero empregado, estratégias por “via úmida”, como oxidação, hidrólise e aminólise também podem ser empregadas.^{47,57} Essas técnicas representam estratégias úteis para inserção de grupamentos funcionais na superfície das fibras. A silanização também é um método comum de modificação química via úmida empregada para modular a hidrofobicidade das membranas, no qual grupamentos hidroxila reagem com silanos para formar ligações covalentes Si-O-Si na superfície das nanofibras.⁵⁷ Nesses casos, apesar da simplicidade dos processos, as modificações químicas podem ser acompanhadas por alterações indesejáveis na morfologia das fibras.

A grafitação, também conhecido como enxertia, se refere à introdução de pequenas moléculas ou de cadeias poliméricas na superfície das nanofibras.^{2,57} Outro método muito empregado é a reticulação química, capaz de melhorar a resistência à água, estabilidade térmica e o desempenho mecânico das membranas nanofibrosas através da promoção de reações de ligação e acoplamento entre grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas. Carbodiimida, glutaraldeído e genipina são os agentes de reticulação mais comumente empregados.³⁰ Além disso, muitos polissacarídeos modificados também são usados como agentes de reticulação.⁴⁷ A técnica sol-gel (maiores detalhes no capítulo 14) tem sido cada vez mais usada para produzir revestimentos com propriedades específicas (térmicas, elétricas, ópticas, fotossensíveis e mecânicas) em nanofibras poliméricas. Os precursores usados na preparação da fase *sol* são geralmente sais de metal inorgânico ou alcóxidos metálicos, os quais são submetidos a uma série de reações de hidrólise e condensação para a formação do domínio inorgânico de interesse.⁴⁷ O método hidrotermal também vem sendo reportado como estratégia eficiente para adicionar novas funcionalidades às fibras eletrofiadas.^{47,57}

Outra abordagem muito eficaz e versátil é a técnica de impressão molecular,⁵⁸ na qual uma molécula modelo é empregada para introduzir sítios de reconhecimento específico na superfície das nanofibras. Devido às complementaridades em forma e tamanho, os locais de reconhecimento resultantes na matriz polimérica têm alta afinidade pela molécula alvo e, portanto, têm sido amplamente utilizados nas áreas de separação/filtração, sensores e catálise.⁵⁸ A deposição química a vapor tem sido usada para revestir ou depositar metais ou óxidos de metal na superfície das nanofibras. Nesse contexto, a técnica de deposição atômica (do inglês, *Atomic Layer Deposition*), um método de deposição química a vapor que emprega baixas temperaturas, vêm ganhando destaque nos últimos anos. Diferentes materiais, na forma de filmes ou nanoestruturas, podem ser depositados por esta técnica, incluindo óxidos, nitretos, sulfetos e metais, abrindo possibilidade de obtenção de diferentes heteroestruturas com potencial para aplicações em catálise, fotocatalise, células solares, baterias e sensores de gás.⁵⁹

6.6 CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

As caracterizações físicas e químicas das nanofibras eletrofiadas são importantes para avaliar as propriedades que impactam diretamente nas potenciais aplicações finais (detalhadas na seção 6.7). Várias técnicas podem ser utilizadas para caracterizar nanofibras, incluindo aquelas tradicionalmente empregadas para a caracterização de polímeros, discutidas em mais detalhes no Capítulo 15. Porém, existem alguns desafios para caracterização de fibras isoladas, incluindo a limitação na manipulação e no preparo de amostra de uma nanofibra única. Mais recentemente, nanomanipuladores têm sido desenvolvidos e empregados na manipulação de fibras usando procedimentos simples de preparação de amostra.² Sendo assim, a maioria das caracterizações realizadas fornecem informações a respeito das mantas formada pelas fibras eletrofiadas.

As técnicas de caracterização geralmente são selecionadas em função da aplicação final das nanofibras. Por exemplo, medidas de porosidade e permeabilidade são relevantes para nanofibras aplicadas como membranas de filtração, enquanto as propriedades elétricas e ópticas das nanofibras são relevantes para aplicações em sensores.⁶⁰ As técnicas podem ser divididas naquelas empregadas para caracterização das propriedades morfológicas, mecânicas, estruturais e químicas das nanofibras. A seguir, serão abordados os grupos de caracterização de forma a fornecer uma perspectiva geral das informações que podem ser extraídas e as principais técnicas a serem empregadas.

6.6.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Uma das características morfológicas mais marcantes que as nanofibras apresentam quando se combinam, interconectando-se na forma de mantas (ou não tecidos), é a porosidade. Esta é definida como espaços vazios (ausência de material), e pode ser

observada tanto entre fibras quanto no interior (*core*) de fibras unitárias.²⁰ Para a caracterização da quantidade e do tamanho dos poros presentes na estrutura são realizadas medidas de porosimetria. De modo geral, tais medidas são realizadas mediante a inserção de um líquido ou um gás na estrutura investigada. Na sequência é feita uma correlação matemática entre o volume de líquido/gás, a pressão empregada e a velocidade que o líquido/gás ocupa todos os espaços vazios da estrutura e, a partir dessa informação, é possível determinar a área de superfície e o volume de poros. O método mais empregado para descrever a adsorção física de moléculas de gás (sendo o nitrogênio o gás mais comumente empregado) em amostras de nanofibras é o BET (Brunauer, Emmett e Teller), o qual é considerado uma extensão da teoria de Langmuir.⁶¹

Outras características morfológicas importantes são homogeneidade, continuidade e textura das fibras, as quais podem ser determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET).⁶⁰ As duas técnicas permitem o imageamento da amostra com alta capacidade de magnificação, possibilitando a visualização de materiais em escala nanométrica por interação de um feixe de elétrons com as amostras (maiores detalhes podem ser vistos no capítulo 15). Na técnica de MET, o feixe de elétrons atravessa a amostra, resultando em espalhamento elástico e inelástico dos elétrons, levando assim à formação de imagens de alto contraste. Já nas medidas de MEV, o feixe de elétrons varre a superfície da amostra, e os elétrons secundários gerados são coletados e multiplicados, fornecendo detalhes da superfície da amostra como uma imagem de alta resolução. A interação do feixe com alguns dos elétrons secundários produzidos pode ainda formar elétrons retroespalhados, os quais estão relacionados com o número atômico da superfície de espalhamento, fornecendo informações sobre a composição da amostra. Também é possível analisar os sinais de raios X produzidos pela amostra, os quais são também individuais e característicos para cada elemento químico. Tal técnica, chamada Energia dispersiva de Raios X (EDX), é considerada uma técnica de caracterização elementar e os resultados obtidos são expressos na forma de espectros de raios X onde a posição dos picos (eixo x) identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal (eixo y) corresponde à concentração do elemento. As técnicas de MET e MEV podem ainda fornecer informações de distribuição de tamanho e diâmetro das nanofibras.

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é amplamente utilizada para a caracterização de nanomateriais (maiores detalhes disponíveis no Capítulo 15) fornecendo informações topográficas, morfológicas da distribuição de partículas e grãos na superfície da amostra.⁶⁰ No entanto, a caracterização de nanofibras por AFM é normalmente um procedimento laborioso e devido à convolução do formato da ponta do cantilever com a geometria das nanofibras, as informações de diâmetro das fibras podem não ser tão precisas quanto àquelas fornecidas por MEV e MET.

Cálculo do diâmetro médio das fibras

O “padrão ouro” para a avaliação da morfologia e mensuração do diâmetro médio de fibras eletrofiadas é baseado na análise das micrografias obtidas por Microscopia

Eletrônica de Varredura. Por meio do uso de ferramentas de medidas calibradas com distâncias conhecidas (barra de escala/pixels), diversos *softwares* possibilitam que medidas manuais sejam efetuadas e, a partir de uma análise estatística, podem ser obtidos a média e desvio padrão do parâmetro de interesse. Contudo, a determinação do diâmetro médio via análises manuais é demorada, além de passível de erros pelo usuário. Para auxiliar nessa tarefa existem softwares específicos para tratamentos de imagens, como é o caso do *software ImageJ*. Para esse programa, existe um *plugin* desenvolvido e denominado *DiameterJ*, o qual conta com um algoritmo que é capaz de analisar a micrografia das mantas de nanofibras, de forma automatizada, e calcular o diâmetro médio e histograma com a distribuição de frequências observadas.

Praticando:

O software *ImageJ* pode ser encontrado no endereço <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>. Após instalação, o *plugin DiameterJ* deve ser baixado em <https://imagej.net/plugins/diameterj>. Em seguida, o usuário pode ter acesso a um tutorial gratuito de como usar o programa e aprender todos os passos necessários: <https://sites.google.com/site/diameterj/>. Assim, o operador terá acesso a uma poderosa ferramenta validada de caracterização de diâmetro de fibras, a qual é realizada em cada pixel ao longo de um eixo, e ainda poderá obter um histograma desses diâmetros, encontrar estatísticas resumidas, como o diâmetro médio da fibra e o diâmetro da fibra de maior ocorrência.

6.6.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

De modo geral, as técnicas de caracterização das propriedades mecânicas de filmes podem ser utilizadas para análise das mantas de nanofibras. É importante destacar que alguns ajustes podem ser necessários e também que a interpretação dos dados deve ser feita com certa cautela. Uma das técnicas frequentemente empregadas na para determinar as propriedades mecânicas das nanofibras é o teste de tensão versus deformação.⁶² Para isto, a amostra é cortada em formato padrão, retangular ou formato de halter, colocada na máquina de teste universal e então tensionada lentamente até a fratura. O alongamento do corpo de prova é registrado e usado para calcular a deformação (ϵ) enquanto a força empregada é usada para calcular a tensão (s). Maiores detalhes desta técnica podem ser vistos no capítulo 15. A caracterização das propriedades mecânicas é de grande importância pois elas podem ser afetadas por fatores não associados aos polímeros. Por exemplo, nanofibras obtidas por eletrofição com um mesmo polímero, porém com diferentes solventes, costumam apresentar propriedades mecânicas distintas.⁶⁰ Essa diferença está associada às diversas taxas de evaporação do solvente e, conseqüentemente, diferentes cinéticas de formação das fibras. As propriedades de tensão de uma manta são afetadas por diversos fatores como a densidade de volume das fibras, o grau de fusão das nanofibras individuais, a dispersão do diâmetro das fibras e a ramificação das fibras, mesmo quando o mesmo polímero e solvente são utilizados e outros parâmetros são variados.

Já as características viscoelásticas das nanofibras podem ser determinadas empregando-se a análise dinâmico mecânica (DMA).⁶² Em medidas de DMA, as nanofibras passam por um processo de deformação oscilatória, em sollicitações de tensão, flexão ou compressão, podendo empregar também mudanças de temperatura.

6.6.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA

Características como a ordem a longo alcance (nível de cristalinidade), composição e formação de fase, tamanho de cristalito, parâmetro de rede, e espaçamento d podem ser determinadas por difração de raios X (maiores detalhes disponíveis no Capítulo 15).⁶⁰ Para a realização da análise, uma pequena quantidade de fibra é colocada em um suporte e irradiada com raios X de comprimento de onda fixo, e um detector é usado para registrar a intensidade da radiação refletida. Tal reflexão é avaliada em função do ângulo de difração para determinação do espaçamento interatômico e por correlação o plano cristalino. De modo geral, a difração de raios X indica baixo índice de cristalinidade e um elevado nível de orientação molecular para a maioria das nanofibras.⁶⁰

Por sua vez, a composição química das nanofibras pode ser determinada pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)^{60,63} (maiores detalhes no Capítulo 15). Adicionalmente, medidas de FTIR podem também determinar interações moleculares entre os polímeros e outros materiais orgânicos utilizados na modificação das nanofibras.⁶³ Outra técnica espectroscópica empregada para caracterizar nanofibras poliméricas em relação aos modos de rotação, vibração e outros modos de baixa frequência é a espectroscopia Raman⁶⁰ (maiores detalhes no Capítulo 15). A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de diferentes nanofibras para investigar variações na distribuição e organização dos polímeros, além de avaliar a presença de materiais carbonáceos dentro da matriz polimérica, bem como seus efeitos na morfologia e propriedades físicas das nanofibras.^{64,65}

6.6.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As características térmicas das nanofibras são determinadas em função do comportamento das mesmas quando submetidas a variações de temperatura. Por exemplo, a análise termogravimétrica (TGA) é empregada para determinar a variação na perda de massa do corpo de prova em função do aumento da temperatura a que é submetido.⁶³ Uma outra técnica empregada para avaliação das propriedades térmicas é a calorimetria de varredura diferencial (DSC),⁶³ a qual se baseia nas diferenças de energia necessárias para manter a nanofibra e um material de referência em uma mesma temperatura. Já as diferenças de temperatura entre um material de referência inerte e as nanofibras são determinadas por meio de análise térmica diferencial (DTA), quando ambos são submetidos a mesma quantidade de calor. Tais análises são de grande importância, uma vez que são capazes de fornecer informações acerca da es-

tabilidade térmica, bem como do histórico térmico, pureza dos polímeros e estabilidade de blendas poliméricas. Maiores detalhes dessas técnicas podem ser encontrados no Capítulo 15.

6.6.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A determinação das propriedades elétricas das nanofibras é de grande relevância para aplicações em sensores, células solares e transístores.⁶³ Assim, a caracterização elétrica vai determinar a capacidade que determinada nanofibra, ou conjunto de nanofibras, possui de transferir carga. Para que efeitos geométricos possam ser eliminados, a resistência elétrica do material é medida e usada juntamente com a área e a espessura da amostra para o cálculo da resistividade elétrica.⁶³ Além disso, sabe-se que em nanofibras compósitas ou nanofibras funcionalizadas a condutividade vai ser resultante de um efeito de tunelamento e também do contato direto entre os materiais. O efeito de tunelamento vai ocorrer quando a distância entre as partículas for pequena o suficiente, mas não em contato direto. O tipo de condutividade dominante, se por tunelamento ou por contato direto entre as partículas, pode ser caracterizado por curvas corrente versus tensão (I-V). Uma relação linear de I-V, atendendo a lei de Ohm, indica que o mecanismo de condução dominante é o contato direto entre as partículas da fase secundária. Caso contrário, o efeito de tunelamento é o mecanismo principal e o perfil da curva I-V é caracterizado pela relação com a lei de potência I-V.⁶⁰

6.7 APLICAÇÕES DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

A versatilidade da técnica de eletrofiação tem atraído grande interesse tecnológico e as pesquisas estão avançando rapidamente no sentido de explorar as propriedades das nanofibras (como alta porosidade com elevada interconectividade entre os poros, flexibilidade, alta relação área-superfície e a capacidade de funcionalização e incorporação de outros materiais) em aplicações reais. As nanofibras poliméricas apresentam excelente performance para uma gama de aplicações nos mais diversos setores, com especial destaque para as áreas ambiental, biomédica, energia e sensoriamento. Alguns exemplos de aplicações são apresentados na Figura 6.5 e discutidos em mais detalhes nas próximas seções.

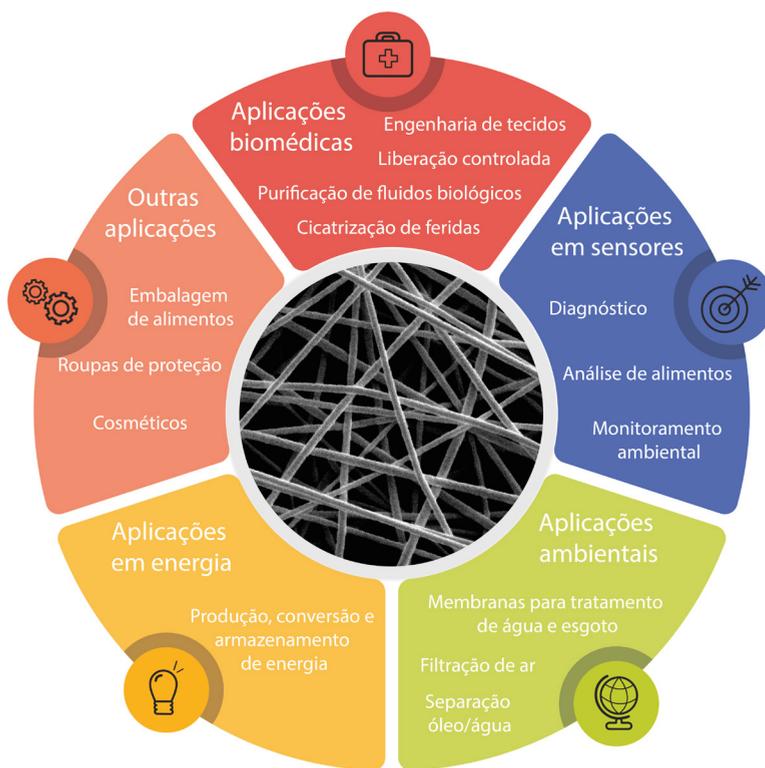


Figura 6.5 – Exemplos de aplicações de nanofibras eletrofiadas.

6.7.1 APLICAÇÕES AMBIENTAIS

A eletrofiliação oferece uma alternativa simples e versátil para produção de membranas poliméricas para aplicações em filtros de alta performance visando à descontaminação de ar e água. A alta porosidade e interconectividade, a alta razão área de superfície-volume e a baixa resistência à transferência de massa permitem que as nanofibras sejam empregadas como membrana para remoção de material particulado,^{13,66} micro-organismos,^{67,68} metais pesados,^{69,70} moléculas orgânicas,^{52,71} entre outros poluentes. Nesse sentido, membranas de nanofibras eletrofiadas vêm sendo exploradas em diferentes processos de separação, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, osmose direta, destilação e adsorção.⁷² Vale destacar que as membranas de nanofibras poliméricas são particularmente adequadas para uso como máscaras faciais por serem leves e permitirem a rápida e eficiente troca de gases. Além disso, polímeros fiáveis com custo relativamente baixo, como a poliácridonitrila (PAN), o poliestireno (PS), a polivinilpirrolidona (PVP) e o poli(álcool vinílico) (PVA), possibilitam a fabricação de máscaras faciais descartáveis.² A performance da membrana pode ainda ser melhorada por meio de modificações da superfície das nanofibras (ver seção 5). Por exemplo, tratamentos químicos podem ser

feitos no intuito de evitar que as membranas sejam danificadas pela exposição à irradiação solar a longo prazo ou pela presença de umidade.² A inserção de grupos funcionais ou de outros materiais funcionais pode ainda ser empregada como estratégia para o aumento da eficiência de remoção e/ou obtenção de membranas seletivas. Grupos funcionais, como -OH, -NH₂, -CHO, -SH, -COOH, -HSO₃, podem, por exemplo, ser adicionados para obtenção de membranas com desempenho notável na eficiência para remoção de metais pesados.⁴⁷ A possibilidade de modular a molhabilidade da superfície das nanofibras faz com que esses materiais sejam excelentes candidatos para separação óleo/água.¹⁶ Nesse caso, dois tipos de membranas podem ser projetadas: membranas hidrofóbicas e membranas hidrofílicas.⁷² Quando funcionalizadas com nanopartículas metálicas, óxidos semicondutores ou enzimas, as nanofibras podem ser empregadas para degradação de contaminantes em produtos não tóxicos.⁷³

6.7.2 APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Nanofibras eletrofiadas têm sido amplamente empregadas na área biomédica. O controle de suas estruturas e propriedades, incluindo diâmetro, porosidade, alinhamento, grupos funcionais de superfície, propriedades mecânicas e biodegradabilidade, tem possibilitado o uso de nanofibras poliméricas como sistemas de liberação controlada de fármacos,^{32,74} curativos para cicatrização de feridas,^{75,76} regeneração de tecidos,^{11,32} bem como na purificação de amostras biológicas² e revestimento de implantes.⁷⁷

A engenharia de tecidos visa à restauração e regeneração da funcionalidade de tecidos e órgãos através da integração de células, fatores de crescimento e materiais de suporte ou andaimes (do inglês, *scaffolds*). Os *scaffolds* baseados em nanofibras biocompatíveis e biodegradáveis são capazes de mimetizar a arquitetura hierárquica e as características da matriz extracelular do tecido nativo, de forma a funcionar como substitutos temporários do tecido alvo, favorecendo assim a proliferação celular e a formação de um novo tecido, ao mesmo tempo que devem ser capazes de se degradarem *in vivo* à medida que o novo tecido vai se formando.¹¹ Nesse contexto, diferentes membranas de nanofibras vêm sendo projetadas e fabricadas com o intuito de controlar a migração celular e/ou diferenciação de células-tronco para reparo ou regeneração de vários tipos de tecidos, incluindo: nervo, pele, coração, vasos sanguíneos, sistema músculo-esquelético, além da interface de tecidos.^{2,11,12} Além disso, a orientação/alinhamento das nanofibras pode ser controlada para guiar a fixação e a orientação das células nos *scaffolds*, o que é benéfico para formação de tecidos com uma matriz extracelular alinhada.²

Nanofibras poliméricas também vêm sendo aplicadas para o tratamento/cicatrização de feridas. Pesquisas vêm demonstrando que o processo de cicatrização é acelerado quando o ferimento é recoberto com membranas de nanofibras de polímeros biodegradáveis. Além de apresentar propriedade mecânica adequada, a alta porosidade e elevada área superficial das membranas de nanofibras eletrofiadas garantem a troca de gases, o transporte de nutrientes, a remoção de exsudados adicionais e a manuten-

ção do equilíbrio da umidade na ferida, ao mesmo tempo que agem como uma barreira contra micro-organismos. Outra vantagem do uso da técnica de eletrofiação é a possibilidade de encapsular agentes bioativos, como mediadores de cicatrização e agentes antibacterianos, que desempenham um papel importante no processo de cicatrização de feridas.^{12,26}

Inúmeros são os exemplos do uso da técnica de eletrofiação para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada, sendo que diferentes estratégias podem ser empregadas para o encapsulamento do fármaco/molécula bioativas de interesse: a incorporação prévia do material na solução a ser eletrofiada, associação após o processo de eletrofiação, obtenção de estruturas do tipo núcleo-casca ou encapsulamento usando nanopartículas ou nanoemulsões.^{78,79} Além disso, a liberação da molécula de interesse pode se dar através da variação de propriedades físico-químicas das nanofibras em função de diferentes estímulos, incluindo pH, temperatura, luz, campo elétrico e campo magnético.²

Estudos também têm demonstrado o potencial uso de membranas de nanofibras eletrofiadas, como material para filtração de sangue, purificação de proteínas e remoção de toxinas de fluidos biológicos.³⁰

6.7.3 APLICAÇÕES EM ENERGIA

Dependendo da composição, nanofibras podem suportar a condução de elétrons e/ou a intercalação de íons, abrindo possibilidades para aplicações em dispositivos de produção, conversão e armazenamento de energia.² Os dispositivos baseados em nanofibras condutoras oferecem diferentes vantagens, como elevada área de contato eletrodo/eletrolito, rápida transferência de elétrons e íons, viabilidade de funcionalização para melhorar a eletroatividade; além de serem leves e apresentarem boa flexibilidade, o que os torna atraentes para aplicações em energia, em especial para a fabricação de células solares,⁸⁰ baterias recarregáveis,⁸¹ supercapacitores⁸² e células a combustível.⁸¹ Nesse contexto, visando melhorar o desempenho, estendendo a vida útil do dispositivo com reversibilidade e reduzindo os custos de produção, os principais esforços vêm sendo direcionados para a obtenção de nanofibras à base de polímeros condutores, como polianilina (PANI)^{83,84} e poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS),^{80,81} nanofibras funcionalizadas com nanomateriais à base de carbono ou óxidos semicondutores^{85,86} e nanofibras de carbono.⁸⁷

6.7.4 APLICAÇÕES EM SENSORES

A estrutura típica em rede com elevada área superficial e alta porosidade fazem das mantas de nanofibras uma ferramenta poderosa para uso em sensores visando à detecção de uma ampla gama de analitos.²⁶ Associado a isso, a possibilidade de funcionalização durante ou após o processo de eletrofiação permite que diferentes métodos de transdução (óptico, elétrico, eletroquímico, gravimétrico) sejam aplicados no

desenvolvimento de plataformas sensoriais baseadas em nanofibras eletrofiadas que apresentem alta sensibilidade e baixo limite de detecção. Adicionalmente, mantas de fibras eletrofiadas têm sido exploradas como plataformas para a imobilização biomoléculas, incluindo proteínas,^{56,88} enzimas,^{53,89} anticorpos,^{55,90} aptâmeros^{91,92} e células,⁹³ visando o desenvolvimento de biossensores. A imobilização dessas macromoléculas nas nanofibras eletrofiadas pode ser realizada por diferentes estratégias, dependendo das características físicas e químicas do elemento de biorreconhecimento e das nanofibras, de sua interação interfacial e do mecanismo de transdução. Os diferentes tipos de plataformas sensoriais que podem ser obtidos vêm sendo empregados principalmente para fins de diagnóstico,^{94,95} monitoramento ambiental^{96,97} e análise de alimentos.⁹⁸ Além disso, devido à notável tolerância a deformações mecânicas, sensores vestíveis (do inglês, *wearable sensores*) baseados em nanofibras poliméricas surgiram nos últimos anos como abordagem promissora para monitoramento em tempo real de sinais fisiológicos e de analitos em fluidos corporais.^{12,26}

6.7.5 OUTRAS APLICAÇÕES

Além disso, nanofibras eletrofiadas de vários polímeros e seus nanocompósitos vêm sendo exploradas para o desenvolvimento de embalagens de alimentos. Dentre os polímeros naturais, destacam-se a zeína, a celulose e a quitosana. Polímeros sintéticos, como poli (ácido láctico) (PLA), poli (álcool vinílico) (PVA) e policaprolactona (PCL) também vêm sendo usados para o desenvolvimento de membranas eletrofiadas para embalagem de alimentos.^{99,100} Cada um desses polímeros apresenta benefícios específicos, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, além de fornecerem propriedades de barreira e mecânicas adequadas para a aplicação pretendida. As propriedades de barreira estão associadas com a capacidade da membrana de impedir a permeação de gases e umidade, cuja presença pode desencadear a deterioração dos alimentos. Particularmente, para materiais de embalagem altamente porosos, como materiais eletrofiados, as propriedades de barreira podem ainda ser melhoradas com a incorporação de agentes ativos para adsorver vapor de água e oxigênio.⁹⁹ Além disso, o encapsulamento de agentes ativos pode fornecer aporte nutracêutico aos alimentos ou proteção antioxidante, antimicrobiana ou antifúngica, prolongando a vida útil dos alimentos.^{100,101} Materiais eletrofiados também podem ser empregados para o desenvolvimento de embalagens inteligentes através da associação de elementos sensoriais ativos aos materiais de embalagem, visando à determinação da qualidade de alimentos e a sua segurança para consumo.⁹⁹

Membranas de nanofibras poliméricas eletrofiadas apresentam potencial para aplicações em roupas de proteção, devido à sua leveza, grande área de superfície, alta porosidade (natureza respirável), eficiência de filtração, resistência química e permeabilidade ao vapor de água. Além disso, as diferentes técnicas de modificação superficial permitem a fixação de grupos reativos que possibilitam a remoção de diferentes moléculas tóxicas.³⁰ Nanofibras poliméricas também vêm sendo empregadas para o desenvolvimento de máscaras cosméticas para tratamentos de cicatrização, limpeza de pele ou outras propriedades terapêuticas.³⁰

6.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentamos alguns métodos de obtenção de nanofibras poliméricas, com especial ênfase para a técnica de eletrofiação. Devido à configuração relativamente simples e versatilidade para obtenção de materiais com propriedades ajustáveis, a eletrofiação é hoje uma técnica de grande importância para a fabricação de nanofibras poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. Ao selecionar o polímero, funcionalidades e os parâmetros de fabricação adequados, nanofibras com propriedades ópticas, biológicas, químicas, mecânicas, magnéticas ou elétricas desejadas podem ser obtidas e empregadas em diferentes setores. Atualmente, muitos esforços estão sendo direcionados para o aumento da escala de produção das fibras eletrofiadas, visando uso comercial em diferentes aplicações. Nesse sentido, para garantir o escalonamento da técnica, algumas demandas, como: (i) questões de segurança devido ao uso de altas tensões e solventes inflamáveis; (ii) custo-benefício durante a produção; e (iii) controle das características e propriedades das nanofibras (incluindo diâmetro, morfologia, grau de alinhamento etc.) e, conseqüentemente, da qualidade do produto comercializado ainda precisam ser melhoradas, pois irão refletir no seu desempenho para as aplicações de interesse. Espera-se, contudo, que o sinergismo entre os setores acadêmico e industrial contribua para superar as limitações ainda existentes, no intuito de reforçar as potencialidades das nanofibras eletrofiadas e popularizar ainda mais suas aplicações industriais e comerciais.

6.9 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Considerando os métodos existentes para a produção de fibras poliméricas, cite e justifique a escolha de um método adequado para a produção de:

a) Fibras de poli(álcool vinílico) (PVA), interconectadas na forma de manta espessa e contendo nanopartículas de prata (Ag^0), para aplicação na superfície de uma ferida, visando atuar como curativo antibacteriano.

b) Fibras individuais de poliuretano (PU) suspensas em substrato rígido formando estruturas fibrilares.

c) Mantas de nanofibras de poliamida 6 (PA6) com diferentes concentrações de polianilina em substrato condutor, visando aplicações em sensores.

Questão 2

Sabe-se que um determinado poli(ácido láctico) (PLA) é solúvel em clorofórmio em concentrações de 1 a 12% (m/v). Sabe-se também que dimetilformamida pode ser usado como um solvente auxiliar, em proporções de 90/10 a 75/25 (clorofórmio/DMF). A primeira tentativa de eletrofiação (**tentativa 1**: tensão de 8 kV, distância agulha-coletor de 10 cm), ao usar um sistema com PLA a 6% em clorofórmio, levou à formação de uma rede de fibras com diâmetros pequenos e com muitos *beads*. Já a segunda tentativa (**tentativa 2**: tensão de 10 kV, distância agulha-coletor de 10 cm) utilizou

PLA dissolvido a 12% em um sistema 75/25 (clorofórmio/DMF), levando à produção de uma rede de fibras de diâmetro mais elevados, contudo, homogênea e livre de defeitos. A terceira tentativa de eletrofição (**tentativa 3**: tensão de 25 kV, distância agulha-coletor de 6 cm) utilizou PLA dissolvido a 9% em um sistema 90/10 (clorofórmio/DMF), gerando uma rede de fibras com diâmetros muito pequenos, porém problemas intermitentes foram observados ao longo do processo (jato polimérico instável, formação de regiões filmogênicas no coletor, e manta com aspecto úmido). Baseado nas 3 tentativas do operador, responda:

a) Como poderia proceder o operador, na tentativa 1, visando gerar uma rede de fibras livre de defeitos? Sugira 2 estratégias e justifique.

b) Como poderia proceder o operador, na tentativa 2, visando diminuir o diâmetro médio das fibras eletrofiadas? Sugira 2 estratégias e justifique.

c) Como poderia proceder o operador, na tentativa 3, para corrigir a instabilidade observada? Sugira 2 estratégias e justifique.

d) Imagine que o operador, empregando um sistema com PLA a 10% em clorofórmio, obtivesse fibras homogêneas e livre de defeitos, porém com grande instabilidade na ponta da agulha, haja vista a rápida evaporação do solvente (entupimento constante e interrupção do processo). Cite uma estratégia válida para o operador buscar normalizar o processo, sem alterar os parâmetros do processo ou ambientais.

Questão 3

Mantas de nanofibras eletrofiadas podem ser aplicadas em diferentes áreas e, para muitas dessas aplicações, é importante controlar sua interação com a água. Cite duas estratégias de funcionalização que poderiam ser empregadas para a modificação superficial de fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) visando o aumento de hidrofobicidade.

Questão 4

Um aluno distraído esqueceu de nomear duas das suas amostras de mantas de nanofibras poliméricas. Sabe-se que uma das mantas é composta por polivinilpirrolidona (PVP) contendo 15% m/m de nanopartículas de óxido de cobre (II) (CuO), enquanto a outra manta é composta por PVP com 15% m/m de acetato de celulose. Ambas as mantas de nanofibras foram modificadas pela estratégia de pré-tratamento.

a) Cite uma técnica de caracterização estrutural/química e uma técnica de caracterização térmica que o aluno poderia empregar para diferenciar e identificar cada uma das amostras. Justifique a sua resposta.

b) Indique e explique como as técnicas de microscopia eletrônica poderiam ser empregadas para diferenciação das amostras.

Questão 5

Em um laboratório de pesquisa encontram-se disponíveis os seguintes polímeros: poliamida 6 (PA6), poliácridonitrila (PAN), polianilina (PANI), policaprolactona

(PCL), poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). Escolha, justificando sua resposta, o(s) polímero(s) mais adequado(s) para cada uma das seguintes situações:

- a) Desenvolvimento de membranas para regeneração de tecido;
- b) Desenvolvimento de membranas para filtração de ar;
- c) Fabricação de membranas para bateria de íon-lítio.

REFERÊNCIAS

1. Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z.; *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 362.
2. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; *Chem. Rev.* 2019, 119, 5298.
3. Barhoum, A.; Pal, K.; Rahier, H.; Uludag, H.; Kim, I. S.; Bechelany, M.; *Appl. Mater. Today* 2019, 17, 1.
4. Kenry; Lim, C. T.; *Prog. Polym. Sci.* 2017, 70, 1.
5. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S.; *Adv. Mater.* 2010, 22, 3906.
6. Roco, M. C.; *J. Nanoparticle Res.* 2011, 13, 427.
7. Hiremath, N.; Mays, J.; Bhat, G.; *Polym. Rev.* 2017, 57, 339.
8. Patra, J. K.; Das, G.; Fraceto, L. F.; Campos, E. V. R.; Rodriguez-Torres, M. del P.; Acosta-Torres, L. S.; Diaz-Torres, L. A.; Grillo, R.; Swamy, M. K.; Sharma, S.; Habtemariam, S.; Shin, H.-S.; *J. Nanobiotechnology* 2018, 16, 71.
9. Wu, C.; Wang, K.; Batmunkh, M.; Bati, A. S. R.; Yang, D.; Jiang, Y.; Hou, Y.; Shapter, J. G.; Priya, S.; *Nano Energy* 2020, 70.
10. Yang, X.; Shi, X.; D'arcy, R.; Tirelli, N.; Zhai, G.; *J. Control. Release* 2018, 272, 114.
11. Xie, X.; Chen, Y.; Wang, X.; Xu, X.; Shen, Y.; Khan, A. ur R.; Aldalbahi, A.; Fetz, A. E.; Bowlin, G. L.; El-Newehy, M.; Mo, X.; *J. Mater. Sci. Technol.* 2020, 59, 243.
12. dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 45673.
13. Song, J.; Zhang, B.; Lu, Z.; Xin, Z.; Liu, T.; Wei, W.; Zia, Q.; Pan, K.; Gong, R. H.; Bian, L.; Li, Y.; Li, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 46261.
14. Roque, A. P.; Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; De Boni, L.; Mendonca, C. R.; Correa, D. S.; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2014, 52, 1388.
15. Gong, L.; Chase, D. B.; Noda, I.; Liu, J.; Martin, D. C.; Ni, C.; Rabolt, J. F.; Ma-

- cromolecules 2015, 48, 6197.
16. Zhang, D.; Jin, X. Z.; Huang, T.; Zhang, N.; Qi, X. D.; Yang, J. H.; Zhou, Z. W.; Wang, Y.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 5073.
 17. Pakravan, M.; Heuzey, M. C.; Ajji, A.; Biomacromolecules 2012, 13, 412.
 18. Dong, H.; Wang, D.; Sun, G.; Hinestroza, J. P.; Chem. Mater. 2008, 20, 6627.
 19. Alghoraibi, I.; Alomari, S. In Handbook of Nanofibers; Barhoum, A.; Bechelany, M.; Makhoulouf, A. S. H., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp. 1–46.
 20. Stojanovska, E.; Canbay, E.; Pampal, E. S.; Calisir, M. D.; Agma, O.; Polat, Y.; Simsek, R.; Gundogdu, N. A. S.; Akgul, Y.; Kilic, A.; RSC Adv. 2016, 6, 83783.
 21. Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. C.; J. Appl. Polym. Sci. 2009, 113, 2322.
 22. Oliveira, J. E.; Moraes, E. A.; Costa, R. G. F.; Afonso, A. S.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Medeiros, E. S.; J. Appl. Polym. Sci. 2011, 122, 3396.
 23. Beachley, V.; Wen, X.; Prog. Polym. Sci. 2010, 35, 868.
 24. Qiu, K.; Netravali, A. N.; Polym. Rev. 2014, 54, 598.
 25. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Polymer (Guildf). 2008, 49, 2387.
 26. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Macedo, J. B.; Pavinatto, A.; Correa, S.; Quim. Nova 2021, 44, 717.
 27. Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y.; Acc. Chem. Res. 2017, 50, 1976.
 28. Teo, W. E.; Ramakrishna, S.; Nanotechnology 2006, 17, R89.
 29. Yan, G.; Niu, H.; Lin, T. In Electrospinning: Nanofabrication and Applications; Elsevier, 2019; 219.
 30. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C.; Biotechnol. Adv. 2010, 28, 325.
 31. Kim, B.; Park, H.; Lee, S.-H.; Sigmund, W. M.; Mater. Lett. 2005, 59, 829.
 32. Sill, T. J.; von Recum, H. A.; Biomaterials 2008, 29, 1989.
 33. Zhang, C.; Yuan, X.; Wu, L.; Han, Y.; Sheng, J.; Eur. Polym. J. 2005, 41, 423.
 34. Baumgarten, P. K.; J. Colloid Interface Sci. 1971, 36, 71.
 35. Reneker, D. H.; Chun, I.; Nanotechnology 1996, 7, 216.
 36. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C.; Polymer (Guildf). 2001, 42, 261.
 37. Suresh, S.; Becker, A.; Glasmacher, B.; Polymers (Basel). 2020, 12, 2448.
 38. Ki, C. S.; Baek, D. H.; Gang, K. D.; Lee, K. H.; Um, I. C.; Park, Y. H.; Polymer

- (Guildf). 2005, 46, 5094.
39. Geng, X.; Kwon, O.; Jang, J.; *Biomaterials* 2005, 26, 5427.
 40. Mehta, P. P.; Pawar, V. S. In *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*; Inamuddin; Asiri, A. M.; Mohammad, A. B. T.-A. of N. M. in D. D., Eds.; Elsevier, 2018; pp. 509–573.
 41. Hekmati, A. H.; Rashidi, A.; Ghazisaeidi, R.; Drean, J.-Y. Y.; *Text. Res. J.* 2013, 83, 1452.
 42. Lee, H.; Woo, J.; Son, D.; Kim, M.; Choi, W. I.; Sung, D.; *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1.
 43. Haider, A.; Haider, S.; Kang, I.-K.; *Arab. J. Chem.* 2018, 11, 1165.
 44. Abutaleb, A.; Lolla, D.; Aljuhani, A.; Shin, H.; Rajala, J.; Chase, G.; *Fibers* 2017, 5, 33.
 45. Pelipenko, J.; Kristl, J.; Janković, B.; Baumgartner, S.; Kocbek, P.; *Int. J. Pharm.* 2013, 456, 125.
 46. De Vrieze, S.; Van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagström, B.; Westbroek, P.; De Clerck, K.; *J. Mater. Sci.* 2009, 44, 1357.
 47. Sagitha, P.; Reshmi, C. R.; Sundaran, S. P.; Sujith, A.; *Eur. Polym. J.* 2018, 105, 227.
 48. Andre, R. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Paris, E. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *RSC Adv.* 2015, 5, 73875.
 49. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Iwaki, L. E. O.; Scagion, V. P.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 4784.
 50. Al-Dhahebi, A. M.; Gopinath, S. C. B.; Saheed, M. S. M.; *Nano Converg.* 2020, 7.
 51. Shangguan, J.; Bai, L.; Li, Y.; Zhang, T.; Liu, Z.; Zhao, G.; Liu, Y.; *RSC Adv.* 2018, 8, 10509.
 52. Khalil, A. M.; Schäfer, A. I.; *J. Memb. Sci.* 2021, 618, 118228.
 53. Wang, Z.-G.; Wan, L.-S.; Liu, Z.-M.; Huang, X.-J.; Xu, Z.-K.; *J. Mol. Catal. B Enzym.* 2009, 56, 189.
 54. Smith, S.; Goodge, K.; Delaney, M.; Struzyk, A.; Tansey, N.; Frey, M.; *Nanomaterials* 2020, 10, 2142.
 55. El-Moghazy, A. Y.; Huo, J.; Amaly, N.; Vasylieva, N.; Hammock, B. D.; Sun, G.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 6159.
 56. Mahmoudifard, M.; Soudi, S.; Soleimani, M.; Hosseinzadeh, S.; Esmacili, E.; Vossoughi, M.; *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 58, 586.

57. Kurusu, R. S.; Demarquette, N. R.; *Int. Mater. Rev.* 2019, 64, 249.
58. Patel, K. D.; Kim, H. W.; Knowles, J. C.; Poma, A.; *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30.
59. Vempati, S.; Ranjith, K. S.; Topuz, F.; Biyikli, N.; Uyar, T.; *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3, 6186.
60. Roodbar Shojaei, T.; Hajalilou, A.; Tabatabaei, M.; Mobli, H.; Aghbashlo, M. In *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp. 491–522.
61. Anovitz, L. M.; Cole, D. R.; *Rev. Mineral. Geochemistry* 2015, 80, 61.
62. Tan, E. P. S.; Lim, C. T.; *Compos. Sci. Technol.* 2006, 66, 1102.
63. Ko, F. K.; Wan, Y. In *Introduction to Nanofiber Materials*; Cambridge University Press: Cambridge, 2014; pp. 101–145.
64. Sfakis, L.; Sharikova, A.; Tuschel, D.; Costa, F. X.; Larsen, M.; Khmaladze, A.; Castracane, J.; *Biomed. Opt. Express* 2017, 8, 1025.
65. Chipara, D. M.; Macossay, J.; Ybarra, A. V. R.; Chipara, A. C.; Eubanks, T. M.; Chipara, M.; *Appl. Surf. Sci.* 2013, 275, 23.
66. Zhu, M.; Han, J.; Wang, F.; Shao, W.; Xiong, R.; Zhang, Q.; Pan, H.; Yang, Y.; Samal, S. K.; Zhang, F.; Huang, C.; *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 302, 1600353.
67. Fahimirad, S.; Fahimirad, Z.; Sillanpää, M.; *Sci. Total Environ.* 2021, 751.
68. Jiang, Z.; Zhang, H.; Zhu, M.; Lv, D.; Yao, J.; Xiong, R.; Huang, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 45766.
69. Huang, Y.; Miao, Y.-E.; Liu, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 40864.
70. Yang, D.; Li, L.; Chen, B.; Shi, S.; Nie, J.; Ma, G.; *Polymer (Guildf)*. 2019, 163, 74.
71. des Ligneris, E.; Dumée, L. F.; Kong, L.; *Appl. Sci.* 2018, 8.
72. Chen, H.; Huang, M.; Liu, Y.; Meng, L.; Ma, M.; *Sci. Total Environ.* 2020, 739, 139944.
73. Zhu, S.; Nie, L.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2021, 93, 28.
74. Sofi, H. S.; Abdal-hay, A.; Ivanovski, S.; Zhang, Y. S.; Sheikh, F. A.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 111, 110756.
75. Juncos Bombin, A. D.; Dunne, N. J.; McCarthy, H. O.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 114, 110994.
76. Ambekar, R. S.; Kandasubramanian, B.; *Eur. Polym. J.* 2019, 117, 304.
77. Shahi, R. G.; Albuquerque, M. T. P.; Münchow, E. A.; Blanchard, S. B.; Gregory, R. L.; Bottino, M. C.; *Odontology* 2017, 105, 354.

78. Nikmaram, N.; Roohinejad, S.; Hashemi, S.; Koubaa, M.; Barba, F. J.; Abbaspourrad, A.; Greiner, R.; *RSC Adv.* 2017, 7, 28951.
79. Torres-Martinez, E. J.; Cornejo Bravo, J. M.; Serrano Medina, A.; Pérez González, G. L.; Villarreal Gómez, L. J.; *Curr. Drug Deliv.* 2018, 15, 1360.
80. Basri, N. A. F.; Mustafa, M. N.; Sulaiman, Y.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019, 30, 8705.
81. Raulo, A.; Bandyopadhyay, S.; Ahamad, S.; Gupta, A.; Srivastava, R.; Formanek, P.; Nandan, B.; *J. Power Sources* 2019, 431, 250.
82. Liang, J.; Zhao, H.; Yue, L.; Fan, G.; Li, T.; Lu, S.; Chen, G.; Gao, S.; Asiri, A. M.; Sun, X.; *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 16747.
83. Liu, S.; Ma, M. G.; *Ionics (Kiel)*. 2020, 26, 4651.
84. Lu, C.; Chen, X.; *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1.
85. Shi, K.; Sun, B.; Huang, X.; Jiang, P.; *Nano Energy* 2018, 52, 153.
86. Abolhasani, M. M.; Shirvanimoghaddam, K.; Naebe, M.; *Compos. Sci. Technol.* 2017, 138, 49.
87. Yanilmaz, M.; Dirican, M.; Asiri, A. M.; Zhang, X.; *J. Energy Storage* 2019, 24, 100766.
88. Deng, Z. X.; Tao, J. W.; Zhao, L. J.; Zhang, W.; Wang, Y. B.; Mu, H. J.; Wu, H. J.; Xu, X. X.; Zheng, W.; *Process Biochem.* 2020, 96, 73.
89. Li, D.; Wang, Q.; Huang, F.; Wei, Q. In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*; Elsevier, 2019; pp. 765–781.
90. Soares, J. C.; Iwaki, L. E. O.; Soares, A. C.; Rodrigues, V. C.; Melendez, M. E.; Fregnani, J. H. T. G.; Reis, R. M.; Carvalho, A. L.; Corrêa, D. S.; Oliveira, O. N.; *ACS Omega* 2017, 2, 6975.
91. Paimard, G.; Shahlaei, M.; Moradipour, P.; Karamali, V.; Arkan, E.; *Microchim. Acta* 2020, 187, 5.
92. Kivrak, E.; Ince-Yardimci, A.; Ilhan, R.; Kirmizibayrak, P. B.; Yilmaz, S.; Kara, P.; *Anal. Bioanal. Chem.* 2020, 412, 7851.
93. Gordegir, M.; Oz, S.; Yezer, I.; Buhur, M.; Unal, B.; Demirkol, D. O.; *Enzyme Microb. Technol.* 2019, 126, 24.
94. Horne, J.; McLoughlin, L.; Bridgers, B.; Wujcik, E. K.; *Sensors and Actuators Reports* 2020, 2, 100005.
95. Mane, P. P.; Ambekar, R. S.; Kandasubramanian, B.; *Int. J. Pharm.* 2020, 583.
96. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2017, 91, 91.

97. Veeramuthu, L.; Venkatesan, M.; Liang, F. C.; Benas, J. S.; Cho, C. J.; Chen, C. W.; Zhou, Y.; Lee, R. H.; Kuo, C. C.; *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1.
98. Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Pavinatto, A.; Correa, D. S. In *Electrospun Polymers and Composites*; Elsevier, 2021; pp. 261–286.
99. Topuz, F.; Uyar, T.; *Food Res. Int.* 2020, 130, 108927.
100. Castro Coelho, S.; Nogueiro Estevinho, B.; Rocha, F.; *Food Chem.* 2021, 339, 127850.
101. Zhang, C.; Li, Y.; Wang, P.; Zhang, H.; *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2020, 19, 479.

SOBRE OS AUTORES



Bruno Vinícius Manzolli Rodrigues: Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) – Universidade de São Paulo (2009). Possui Doutorado em Físico-Química (2014) pelo IQSC – USP, com período sanduíche na *Åbo Akademi University* (Turku, Finlândia). Atualmente, é Professor Titular na Universidade Brasil e Coordenador do Laboratório de Nanociências Aplicadas e Tecnologia de Plasmas. Desde 2015, vem atuando no desenvolvimento, caracterização e aplicação de biomateriais à base de carbono e polímeros biorreabsorvíveis. Tem experiência na área de materiais nanoestruturados a partir de matrizes poliméricas e *quantum dots*, na síntese química de biocerâmicos e em modificações superficiais de biomateriais nanoestruturados com posterior avaliação das interações biomateriais-sistemas biológicos.



Rafaela da Silveira Andre: Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós -Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Connecticut (UConn - Storrs). Atualmente realiza pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. No período de 2019-2020 realizou pós-doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT – Cambridge). Tem experiência na área de química e ciência dos materiais, especialmente em síntese e processamento de nanopartículas e nanofibras poliméricas e cerâmicas para aplicação em sensores.



Luiza Amim Mercante: Graduada em Química Industrial (2008) pela Universidade Federal Fluminense (UFF), com doutorado em Química (2013) pela mesma universidade. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Massachusetts (UMASS – Amherst). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona). Atualmente é professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Desenvolve pesquisa na área de química e ciência dos materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.



Daniel Souza Corrêa: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na *Harvard University* (USA) e durante a graduação na *Friedrich-Schiller-University*, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente chefe de PeD da unidade. É bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq e também atua como professor orientador em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É editor associado e membro do corpo editorial de revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.