

Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Cátia Sofia Neves Braga

**Produção de fibras de base renovável
pela técnica de *electrospinning***

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

Ramo Tecnologia do Ambiente

Trabalho efetuado sob a orientação do

**Professor Doutor João Monteiro Peixoto
e da**

**Engenheira Ana Rute Sampaio
(Investigadora no CeNTI)**

DECLARAÇÃO

Nome

Cátia Sofia Neves Braga _____

Título dissertação /tese

Produção de fibras de base renovável pela técnica de *electrospinning* _____

Orientador(es):

Professor João Monteiro Peixoto e Engenheira Ana Rute Sampaio _____

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado:

Mestrado Integrado em Engenharia Biológica, Ramo Tecnologia do Ambiente _____

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, 10/12/2015

Assinatura: _____

Agradecimentos

Desejo agradecer a todos os que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste projeto, em particular:

À Engenheira Ana Rute Sampaio, por toda a orientação, disponibilidade, simpatia e dedicação, e pelas sugestões dadas ao longo do projeto, bem como pelos conhecimentos transmitidos;

Ao Professor Doutor João Monteiro Peixoto pela orientação, disponibilidade e apoio, e pelos conhecimentos transmitidos;

Ao CeNTI, na pessoa do seu diretor, Engenheiro António Braz Costa, pela oportunidade da realização do estágio, por disponibilizar todos os materiais e equipamentos necessários à execução do projeto, bem como pela verba com carácter de Bolsa de Estudo atribuída para comparticipação de despesas com o estágio curricular;

A toda a equipa do CeNTI, em especial à Anabela Carvalho e ao Nelson Cardoso, pelo acompanhamento, disponibilidade e apoio, e por todos os conhecimentos transmitidos;

Ao grupo de estagiários, pelo bom ambiente de trabalho, pela simpatia e pelo convívio;

Ao João Campos, pelos apontamentos cedidos e por toda a disponibilidade e apoio;

Aos Biológicos, que fizeram deste percurso académico uma etapa especial com eternas recordações, em especial à Ritinha e à Andreia D., pela verdadeira amizade que foi criada ao longo destes 5 anos e que permanece independentemente dos diferentes rumos que seguimos;

Às Amigas de Sempre, por estarem presentes em todas as ocasiões, em especial à Andreia, por toda a amizade, apoio e preocupação, e por todas as aventuras e momentos partilhados;

À minha Família, em especial, à minha querida Mãe, à Cris, à Avó Maria, ao Ricardo, ao Rodriguinho, à Cristina, à Tia Zulmira, à Tia Rita e ao Tio Paulo, por todos os conselhos, apoio, carinho e incentivo;

Ao Sr. José e à D. Glória, pelas palavras de incentivo, pelo apoio e pelo carinho que sempre demonstraram;

Ao Nelson, por ser um namorado dedicado e compreensivo, e pelo carinho e apoio incondicional.

A todos, o meu mais sincero obrigado!

Resumo

Produção de fibras de base renovável pela técnica de *electrospinning*

Atualmente, a produção de nanofibras compósitas à base de matérias-primas renováveis tem atraído um forte interesse nas áreas de investigação devido à crescente preocupação com o meio ambiente. A técnica de *electrospinning* permite a produção de nanofibras a partir de diferentes soluções poliméricas. As nanofibras possuem uma elevada área superficial, tornando-as atrativas, por exemplo, para o desenvolvimento de suportes para Engenharia de Tecidos.

O presente projeto teve como finalidade a incorporação de polímeros de base renovável, nomeadamente a celulose, na produção de nanofibras por *electrospinning*. Além do objetivo global identificado, este projeto visou o estudo e a comparação entre os efeitos de aditivação da matriz com um agente de reforço natural e/ou com um agente de reticulação químico nas propriedades das nanofibras. A partir das melhores formulações desenvolvidas, foram estudados os parâmetros de equipamento: caudal de alimentação, tensão elétrica aplicada, distância entre a agulha e o coletor e tipo de coletor. Os ensaios de caracterização das membranas obtidas contemplaram uma análise da morfologia das nanofibras por Microscopia Eletrónica de Varrimento, análises de comportamento térmico por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento, e uma análise química por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Os resultados do estudo das soluções para a produção de fibras por *electrospinning* demonstraram que a melhor fração mássica de álcool polivinílico testada foi a de 14 % e que a melhor fração volumétrica de nanofibrilas de celulose foi a de 3 %. A partir desta formulação, a melhor produção de fibras ocorreu nas seguintes condições: tensão aplicada igual a 24 kV; caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹; distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm; com o coletor cilindro rotativo. Nestas condições, as fibras apresentaram diâmetros entre 80 nm e 95 nm. De modo geral, verificou-se que a morfologia e o diâmetro das nanofibras foram fortemente afetados pelos parâmetros de solução e pelos parâmetros de equipamento. Em particular, os resultados da Análise Termogravimétrica demonstraram que a utilização do agente de reforço, até aproximadamente 320 °C, permite uma melhoria na estabilidade térmica das membranas superior ao efeito provocado pelo agente reticulante. Assim, em certas condições e aplicações, é possível, e mais vantajoso, a utilização de uma matéria-prima renovável e de baixo custo.

Palavras-chave: *Electrospinning*, nanofibrilas de celulose, nanofibras compósitas

Abstract

Production of renewable base fibers by electrospinning technique

Currently, the production of nanofibers composites based on renewable raw materials has highlighted a strong interest in the research field due to the growing concern for the environment. The electrospinning technique allows the production of nanofibers from different polymeric solutions. The nanofibers present a very high surface area, making them very useful/versatile for different areas, such as the development of scaffolds for Tissue Engineering.

The objective of this project was to incorporate renewable based polymers, namely cellulose, for the production of nanofibers by electrospinning. In addition, it was also objective to study and compare the effects of additive polymeric matrix when using a natural filler and/or a chemical crosslinking agent in the properties of nanofibers. For the best obtained formulations, equipment parameters were studied, such as: feed rate, applied voltage, distance between the needle and the collector and collector type. Ultimately, tests were performed in order to characterize the resultant membranes which contemplated an analysis of the morphology of the nanofibers by Scanning Electron Microscopy, thermal behavior analysis by Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry, and a chemical analysis by Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

The results from the study on solutions for the production of fibers by electrospinning showed that the best mass fraction of polyvinyl alcohol tested was with 14 % and the best volumetric fraction of cellulose nanofibrils was with 3 %. From this formulation, the best production of fibers occurred under the following conditions: applied voltage equal to 24 kV; feed rate equal to 0,2 mL h⁻¹; distance between the needle and the collector equal to 14,5 cm; with the rotating cylinder collector. At these conditions, the fibers showed diameters between 80 nm and 95 nm. In general, it was found that the morphology and the diameter of the nanofibers were strongly affected by the solution parameters and equipment parameters. In particular, the results of Thermogravimetric Analysis showed that the use of a natural reinforcing agent, to about 320 °C, enhanced the thermal properties of nanofibers when compared to the chemical crosslinking agent. So, in certain conditions and applications, it is possible, and more advantageous, to use a renewable raw material at a lower cost.

Keywords: Electrospinning, cellulose nanofibrils, nanofiber composites

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice.....	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e Motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Estrutura da Dissertação.....	4
2. Estado da Arte.....	7
2.1. Técnica de <i>Electrospinning</i>	7
2.1.1. História.....	7
2.1.2. Tecnologia e Fundamentos do Processo.....	9
2.1.3. Tipos de Instabilidades.....	16
2.1.4. Parâmetros de <i>Electrospinning</i> e Morfologia das Fibras.....	19
2.2. Polímeros de base renovável: produção por <i>electrospinning</i> e aplicações.....	26
2.2.1. Produção de compósitos: PVA/NFC.....	29
2.3. Técnicas de caracterização de soluções e de nanofibras.....	38
3. Materiais e Métodos.....	41
3.1. Materiais.....	42
3.2. Preparação das soluções.....	42

3.3.	Caracterização das soluções.....	43
3.4.	<i>Electrospinning</i>	45
3.5.	Microscopia Eletrónica de Varrimento – SEM	48
3.6.	Análise Termogravimétrica – TGA	48
3.7.	Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC	49
3.8.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	50
4.	Resultados e Discussão.....	51
4.1.	Estudos preliminares para seleção das soluções e dos parâmetros de <i>electrospinning</i>	51
4.1.1.	Caracterização das soluções pré-selecionadas.....	56
4.1.2.	Caracterização das membranas por Microscopia Eletrónica de Varrimento – SEM	60
4.2.	Estudo da variação dos parâmetros de <i>electrospinning</i> e influência nas membranas obtidas.....	67
4.3.	Caracterização das membranas obtidas por <i>electrospinning</i>	78
4.3.1.	Análise Termogravimétrica – TGA	79
4.3.2.	Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC	82
4.2.1.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	87
5.	Conclusão.....	91
5.1.	Recomendações para trabalhos futuros	95
	Bibliografia	97
	Anexos	107
	A – Exemplo de cálculo.....	109
	B – Aspeto das membranas obtidas por <i>electrospinning</i>	111
	C – Resultados das análises de caracterização: Gráficos e Valores.....	116

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Siglas

ATR – Refletância total atenuada

DNA – Ácido desoxirribonucleico

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IV – (Radiação) infravermelha

MA – Anidrido maleico

NCC – Nanocristais de celulose

NFC – Nanofibrilas de celulose

PEO – Óxido de polietileno

PMMA – Polimetilmetacrilato

PVA – Álcool polivinílico

SEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento

TGA – Análise Termogravimétrica

UV – (Radiação) ultravioleta

Variáveis com letras gregas

ΔH – Variação de entalpia

δ – Vibração de deformação

μ – Viscosidade dinâmica

ν – Vibração de estiramento

σ – Condutividade elétrica

$\tilde{\nu}$ – Número de onda

Variáveis e constantes

c_f – Concentração final de celulose na solução preparada

c_i – Concentração inicial de celulose

m_{H_2O} – Massa de água destilada (solvente)

m_{MA} – Massa do MA

M_{MA} – Massa molar do MA

m_{PVA} – Massa de PVA (soluto)

M_{PVA} – Massa molar média do PVA

m_{total} – Massa total de solução

n_{MA} – Número de moles do MA

$n_{MA\ te\acute{o}rico}$ – Número de moles teórico de MA

n_{PVA} – Número (real) de moles de PVA

$n_{PVA\ te\acute{o}rico}$ – Número de moles teórico de PVA

T_g – Temperatura de transição vítrea

V_i – Volume inicial de celulose

V_{NFC} – Volume de solução de NFC a ser adicionado à solução final

$V_{solu\c{c}\tilde{a}o}$ – Volume de solução de PVA ou de (PVA/MA)

V_{total} – Volume total de solução

V_f – Volume final da solução preparada

χ_{PVA} – Fração mássica de PVA em solução

χ_{NFC} – Fração volumétrica de NFC

z_{MA} – Proporção molar entre PVA e MA, isto é, a razão entre a quantidade de matéria de PVA e a quantidade de matéria de MA

Índice de Figuras

- Figura 1** – Ilustração esquemática da configuração básica do equipamento de *electrospinning*, usando um coletor estático. O equipamento pode ser montado na horizontal, como se apresenta na imagem da esquerda, ou na vertical como se pode observar na imagem da direita (Imagens adaptadas da referência [19]). 9
- Figura 2** – Ilustração esquemática das possíveis formas que o jato pode adquirir aquando a sua formação. Normalmente, em *electrospinning*, o jato forma-se a partir do cone de Taylor (Imagem adaptada da referência [24]). 10
- Figura 3** – Imagem ilustrativa da presença de *beads* em fibras produzidas por *electrospinning* (Imagem retirada da referência [26]). 11
- Figura 4** – Exemplos de configurações de *electrospinning* para a produção de fibras alinhadas (Imagens adaptadas da referência [15]). 12
- Figura 5** – Representação esquemática das linhas de campo elétrico produzidas numa configuração de *electrospinning* agulha-coletor, utilizando diferentes coletores. O coletor pode ser um prato de alumínio ou um cilindro rotativo como na situação (A) ou um coletor com uma forma afiada como é representado na situação (B). O “Sistema de injeção da solução polimérica” inclui a bomba, a seringa, a agulha e a fonte de alta tensão (Imagem adaptada da referência [26]). . 14
- Figura 6** – Diagramas esquemáticos de configurações de *electrospinning* usando diferentes tipos de fornecimento de solução sem agulha (Imagens adaptadas da referência [15]). 15
- Figura 7** – Diagramas esquemáticos de configurações de *electrospinning* usando vários tipos de fornecimento de solução com modificações na fieira (Imagens adaptadas da referência [15]). . 15
- Figura 8** – Representação da instabilidade de Rayleigh, da instabilidade axissimétrica e da instabilidade de curvatura, respetivamente da esquerda para a direita. Na primeira situação, “A” representa a região estável, “B” a região onde as perturbações começam a afetar o jato e “C” a região onde as perturbações dão origem à formação de gotas. A segunda situação representa uma coluna de fluido condutor, onde “e” corresponde à contribuição eletrostática para a perturbação de fluxo e “u” representa a contribuição da velocidade para a perturbação do fluxo devido à introdução de uma perturbação radial (Imagem retirada da referência [25]). 17
- Figura 9** – Diagrama representativo da trajetória do jato durante o processo de *electrospinning* quando afetado pelas diferentes instabilidades. Esta trajetória é descrita na literatura como um

segmento reto seguido por uma série de curvas sucessivas em espiral, dirigidas eletricamente. Isto contribui para o estiramento do jato e diminuição do seu raio (Imagem adaptada da referência [22]). 18

Figura 10 – Efeito da variação da tensão aplicada na formação do cone de Taylor. Para tensões relativamente baixas, ocorre a formação de uma gota pendente na ponta do capilar, representado na imagem pela cor a cinzento-claro. O cone de Taylor, representado na imagem a cinzento-escuro, forma-se na ponta da gota pendente. Contudo, quando a tensão aplicada é aumentada, da esquerda para a direita da imagem, o volume da gota pendente diminui até ser formado o cone de Taylor na ponta do capilar. Para tensões muito elevadas, ocorre a ejeção de um jato de fibra a partir do capilar com maior tendência ao aparecimento de *beads* na sua estrutura (Imagem adaptada da referência [18])...... 20

Figura 11 – Estrutura da celulose a nível macroscópico e a nível microscópico (Imagem adaptada da referência [8])...... 30

Figura 12 – Estrutura das ligações de hidrogénio na celulose, onde (A) representa as ligações intramoleculares ao longo das cadeias e (B) corresponde às ligações intermoleculares entre cadeias de celulose adjacentes (Imagem retirada da referência [7])...... 32

Figura 13 – Estrutura química do PVA após hidrólise do acetato polivinílico. O PVA é obtido a partir da dissolução do acetato polivinílico num álcool, como o metanol, e tratado com um catalisador alcalino, como o hidróxido de sódio. Como resultado do processo de hidrólise, ocorre a remoção dos grupos acetato a partir do acetato polivinílico, sem ocorrer a quebra da sua estrutura ao longo da cadeia (Imagem retirada da referência [59])...... 34

Figura 14 – Representação esquemática da reação de esterificação entre o PVA e o MA, na qual o ácido sulfúrico foi usado como catalisador (Imagem retirada da referência [57]). 36

Figura 15 – Exemplos de imagens obtidas por diferentes análises de caracterização. A imagem (a) diz respeito à estrutura das nanofibras quando observadas por Microscopia Eletrónica de Varrimento, a imagem (b) foi obtida na análise de uma nanofibra por Microscopia Eletrónica de Transmissão e a imagem (c) corresponde à visualização de nanofibras por Microscopia de Força Atómica (Imagem retirada da referência [14]). 39

Figura 16 – Diferentes tipos de *spindles* para a medição da viscosidade no viscosímetro Fungilab Smart Series Rotational Viscometer. A seleção do *spindle* depende da viscosidade da solução em

análise, pelo que o *spindle* L1 é usado em soluções pouco viscosas e, à medida que a viscosidade das soluções aumenta, utilizam-se os *spindles* seguintes até ao L4, o qual é adequado para soluções de elevada viscosidade (para o L4, por exemplo, a 100 min^{-1} é possível medir viscosidades até $6\,000 \text{ mPa s}$, e quanto menor a frequência de agitação utilizada, maior será o valor de viscosidade lido). 44

Figura 17 – Equipamento de *electrospinning* NF-103 da MECC existente nas instalações do CeNTI e utilizado nos ensaios para a produção de nanofibras. 46

Figura 18 – Fotografias dos coletores utilizados nos ensaios de *electrospinning* para a produção de membranas de nanofibras: as três primeiras imagens à esquerda correspondem ao prato coletor com folha de alumínio e as três imagens à direita correspondem ao cilindro rotativo. A partir da imagem é possível visualizar as diferentes geometrias dos coletores, bem como o aspeto das membranas formadas. 46

Figura 19 – Representação esquemática do gráfico do fluxo de calor em função da temperatura, onde se encontram identificados os possíveis eventos térmicos que podem ocorrer durante um ensaio de DSC (Imagem adaptada da referência [83]). 49

Figura 20 – Fotografias das membranas obtidas por *electrospinning* a partir de soluções com diferentes concentrações de PVA e de NFC. Na imagem da esquerda, a solução usada continha um $X_{\text{PVA}} = 12 \%$ e um $Y_{\text{NFC}} = 10 \%$. Na imagem da direita, a solução utilizada para o ensaio apresentava um $X_{\text{PVA}} = 14 \%$ e um $Y_{\text{NFC}} = 3 \%$. A alteração das concentrações permitiu alcançar parâmetros de *electrospinning* adequados à produção de fibras, cessando o gotejamento da solução durante o ensaio. 54

Figura 21 – Fotografia de uma amostra da solução de nanofibrilas de celulose utilizada na preparação das soluções com agente de reforço. A imagem foi obtida com uma ampliação de $100\times$, à qual corresponde uma escala de $200 \mu\text{m}$. No microscópio ótico com luz polarizada, as estruturas birrefringentes, como a celulose, aparecem como estruturas brilhantes sob um fundo escuro. ^[70] 58

Figura 22 – Fotografia de uma amostra da solução com $X_{\text{PVA}} = 14 \%$ e $Y_{\text{NFC}} = 3 \%$. A imagem foi adquirida com uma ampliação de $100\times$, sendo a escala correspondente igual a $200 \mu\text{m}$. A solução antes da análise foi sujeita a 10 min no banho de ultrassons. No microscópio ótico com luz polarizada, as estruturas birrefringentes, como a celulose, aparecem como estruturas brilhantes sob um fundo escuro. ^[70] 59

Figura 23 – Fotografia de uma amostra da solução de (PVA/MA/NFC), na proporção de 20 mol de PVA para 1 mol de MA, com $x_{PVA} = 14\%$ e $y_{NFC} = 3\%$. A imagem foi capturada com uma ampliação de $100\times$, com uma escala correspondente a $200\ \mu\text{m}$. A solução antes da análise foi sujeita a 10 min no banho de ultrassons. No microscópio ótico com luz polarizada, as estruturas birrefringentes, como a celulose, aparecem como estruturas brilhantes sob um fundo escuro. [70]

..... 59

Figura 24 – Imagens obtidas por SEM das nanofibras produzidas por *electrospinning*, onde o parâmetro estudado foi a variação da concentração de polímero em solução. A imagem (a) corresponde às nanofibras produzidas com $x_{PVA} = 8\%$, a imagem (b) às nanofibras obtidas a partir da solução com $x_{PVA} = 11\%$ e a imagem (c) às nanofibras com $x_{PVA} = 14\%$. As imagens da esquerda encontram-se com uma ampliação de $1\ 000\times$ à qual corresponde uma escala de $20\ \mu\text{m}$, enquanto as imagens da direita apresentam uma ampliação de $10\ 000\times$, com uma escala correspondente de $2\ \mu\text{m}$.

..... 61

Figura 25 – Imagens adquiridas por SEM das nanofibras produzidas por *electrospinning*, onde a variação ocorreu na fração volumétrica de nanofibrilas de celulose adicionadas à solução com $x_{PVA} = 14\%$. As imagens representadas por (d) dizem respeito às nanofibras com $y_{NFC} = 1\%$, enquanto as imagens correspondentes ao (e) mostram as nanofibras com $y_{NFC} = 3\%$. As imagens da esquerda encontram-se com uma ampliação de $1\ 000\times$ à qual corresponde uma escala de $20\ \mu\text{m}$, enquanto as imagens da direita apresentam uma ampliação de $10\ 000\times$, com uma escala correspondente de $2\ \mu\text{m}$.

..... 64

Figura 26 – Imagens capturadas por SEM das nanofibras com $x_{PVA} = 14\%$ e com $z_{MA} = 20:1$, produzidas por *electrospinning* onde se pretende ver a influência do agente reticulante e o efeito da adição simultânea de agente reticulante e de agente de reforço. As imagens representadas por (f) correspondem às nanofibras de PVA reticuladas com MA e as imagens correspondentes ao (g) mostram as nanofibras de PVA e MA com $y_{NFC} = 3\%$. As imagens da esquerda encontram-se com uma ampliação de $1\ 000\times$ à qual corresponde uma escala de $20\ \mu\text{m}$, enquanto as imagens da direita apresentam uma ampliação de $10\ 000\times$, com uma escala correspondente de $2\ \mu\text{m}$

65

Figura 27 – Representação gráfica dos perfis de degradação térmica, variação da massa da amostra (p) em função do aumento de temperatura (T), das melhores membranas produzidas por *electrospinning* para cada formulação.

79

Figura 28 – Representação gráfica das curvas de DSC das diferentes amostras analisadas durante o 1.º ciclo de aquecimento, as quais expressam o fluxo de calor (Q) em função da temperatura (T). A informação “Endo →” indica o sentido endotérmico.	83
Figura 29 – Representação gráfica das curvas de DSC das diferentes amostras analisadas durante o ciclo de arrefecimento, as quais expressam o fluxo de calor (Q) em função da temperatura (T). A informação “Endo →” indica o sentido endotérmico.	84
Figura 30 – Representação gráfica das curvas de DSC das diferentes amostras analisadas durante o 2.º ciclo de aquecimento, as quais expressam o fluxo de calor (Q) em função da temperatura (T). A informação “Endo →” indica o sentido endotérmico.	85
Figura 31 – Espectros FTIR obtidos por análise das membranas produzidas por <i>electrospinning</i> . O espectro é representado pela transmitância (T), em unidades arbitrárias, em função do número de onda ($\tilde{\nu}$). A área a tracejado corresponde à parte do espectro onde se deteta alterações mais significativas entre as diferentes amostras analisadas.	87
Figura C1 – Curva de TGA, perda de massa em função da temperatura, e análise com recurso à primeira derivada para as nanofibras produzidas a partir da solução com $x_{PVA} = 14\%$	116
Figura C2 – Curva de DSC, fluxo de calor em função da temperatura, e primeira derivada, correspondente à amostra de nanofibrilas de celulose puras durante o 1.º ciclo de aquecimento.	117
Figura C3 – Espectro FTIR, transmitância em função do número de onda, com identificação dos picos obtidos para a membrana produzida a partir da solução com $x_{PVA} = 14\%$ e $y_{NFC} = 3\%$	117

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Efeitos dos parâmetros de equipamento, dos parâmetros de solução e das condições ambientais na morfologia das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> ^{[18], [19], [22], [30]}	26
Tabela 2 – Exemplos de polímeros utilizados na produção de nanofibras pela técnica de <i>electrospinning</i> , respetivos solventes (ou misturas) e possíveis aplicações	28
Tabela 3 – Valores relativos à composição da solução, à condutividade elétrica (σ) e à viscosidade dinâmica (μ) de cada uma das soluções submetidas ao processo de <i>electrospinning</i> para a produção de membranas de nanofibras	56
Tabela 4 – Formulações selecionadas para o estudo dos parâmetros de equipamento. A composição da solução é dada em função de X_{PVA} , Y_{NFC} , Z_{MA} , que representam a fração mássica de PVA, a fração volumétrica de NFC e a proporção molar entre PVA e MA, respetivamente, correspondendo aos componentes utilizados na preparação das diferentes soluções (a, b, c e d)	67
Tabela 5 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $X_{PVA} = 14\%$	69
Tabela 6 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $X_{PVA} = 14\%$ e $Y_{NFC} = 3\%$	71
Tabela 7 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $X_{PVA} = 14\%$ e com $Z_{MA} = 20:1$	73
Tabela 8 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $X_{PVA} = 14\%$, $Y_{NFC} = 3\%$ e $Z_{MA} = 20:1$	75
Tabela 9 – Bandas FTIR obtidas para as nanofibras de PVA analisadas e comparação com os resultados reportados na literatura, onde $\tilde{\nu}$ representa o número de onda, ν a vibração de estiramento e δ a vibração de deformação das ligações químicas dos grupos identificados.....	88
Tabela B1 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $X_{PVA} = 14\%$	112
Tabela B2 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $X_{PVA} = 14\%$ e com $Y_{NFC} = 3\%$	113

Tabela B3 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $x_{PVA} = 14\%$ e com $z_{MA} = 20:1$	114
Tabela B4 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $x_{PVA} = 14\%$, $z_{MA} = 20:1$ e $y_{NFC} = 3\%$	115

1. Introdução

No capítulo inicial desta dissertação é descrito o enquadramento e a motivação que estiveram na sua génese, assim como os objetivos do trabalho realizado e a estrutura da dissertação.

1.1. Enquadramento e Motivação

A produção de novos materiais encontra-se cada vez mais guiada pelos conceitos de sustentabilidade, ecologia industrial, ecoeficiência e química verde.^[1] Por sua vez, os mercados encontram-se cada vez mais orientados para a procura desses produtos, uma vez que têm origem em matérias-primas não-tóxicas, biodegradáveis, sustentáveis e renováveis, promovendo assim um consumo mais moderado de recursos não-renováveis, como o petróleo. Além disso, a diminuição da exploração dos recursos não-renováveis contribui para a diminuição da poluição quer a nível atmosférico (diminuição da libertação de gases com efeito de estufa, como o CO₂), quer ao nível dos solos e dos corpos de água naturais (menor produção de resíduos e efluentes passíveis de contaminar o ambiente e destruir ecossistemas).^{[2] a [4]}

Deste modo, a produção de fibras compósitas à base de matérias-primas renováveis tem destacado um forte interesse nas áreas de investigação devido à crescente preocupação com o meio ambiente ao longo dos últimos anos. A possibilidade de incorporar fibras naturais em materiais sintéticos permite melhorar as propriedades do produto final, tornando-o ecologicamente mais benéfico. Além disso, contribui para o desenvolvimento sustentável por parte das indústrias.^[5]

Assim, a preocupação com a proteção do ambiente encontra-se aliada com o desenvolvimento de produtos avançados que satisfazem necessidades específicas de diferentes áreas, como Engenharia de Tecidos, Engenharia Ambiental, Indústria Têxtil, entre outras.^{[2] a [4]}

As recentes investigações na área dos polímeros renováveis revelam que a celulose é um polímero biológico com forte interesse por ser biodegradável, biocompatível e abundante na natureza. Para além destas características, a celulose ainda apresenta elevada estabilidade térmica e resistência mecânica. Assim, as excelentes propriedades deste polímero tornam-se atrativas para a sua aplicação em áreas como a Engenharia Têxtil e a Engenharia Biomédica.^{[4], [6]}

Por outro lado, a celulose à escala nanométrica tem sido alvo de intensa pesquisa nos últimos anos devido à possibilidade de utilização como agente de reforço para a produção de

nanofibras compósitas. Trata-se do polímero renovável mais abundante na natureza, o que se traduz no seu baixo custo como matéria-prima.^[7] A nanocelulose pode ser utilizada na forma de nanofibrilas, nanocristais ou nanoagulhas. Em particular, a celulose nanofibrilar é reportada na literatura como sendo um material promissor como agente de reforço, pois apresenta elevada cristalinidade, rigidez, resistência mecânica, além de ser abundante, biodegradável e renovável.^{[1], [2], [8]}

A produção de nanofibras tem sido foco de investigação e desenvolvimento por parte da nanotecnologia, constituindo um produto inovador. A escala nanométrica à qual são concebidas confere-lhes propriedades especiais como elevada área específica superficial (área por unidade de massa), alta relação de aspeto (razão entre comprimento e diâmetro) e potencial biomimético. Face à relação área superficial/massa muito elevada, as membranas obtidas possuem características estruturais únicas, principalmente a nível mecânico, que as tornam atrativas para várias aplicações, tais como: catálise, nanossensores, cosméticos, sistemas de filtração, suportes de tecidos, vestuário de proteção, sistemas de libertação de fármacos, entre outras.^{[8] a [11]}

O processamento da nanocelulose pela técnica de *electrospinning* para a produção de nanofibras tem sido alvo de particular interesse, devido à potencialidade da tecnologia. A técnica de *electrospinning* permite a produção de nanofibras a partir de diferentes soluções poliméricas por aplicação de um forte campo elétrico. Este método constitui um meio simples e versátil para a produção de nanofibras e apresenta potencial para a produção de suportes para Engenharia de Tecidos, pois os materiais resultantes apresentam dimensões e estruturas nanométricas, boas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e atratividade económica.^{[8], [12], [13]}

Deste modo, o presente projeto contempla a incorporação de polímeros de base renovável, designadamente a celulose, na produção de nanofibras por *electrospinning*, constituindo uma escolha eco sustentada.

O projeto foi desenvolvido em ambiente empresarial, nomeadamente no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes – CeNTI, que se encontra localizado em Vila Nova de Famalicão. Fundado em 2006, o CeNTI é uma entidade privada sem fins lucrativos, cujos membros associados fundadores são o CITEVE, a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro e o CTIC, contando também com a participação do CEIIA no seu capital acionista. É um Instituto de Novas Tecnologias de orientação multisectorial, que desenvolve atividades de Investigação, Desenvolvimento Tecnológico,

Inovação e Engenharia nos domínios dos materiais e sistemas inteligentes e funcionais. O CeNTI dispõe de meios físicos avançados de desenvolvimento, teste, prototipagem e apoio a *scale-up* nas áreas da nanotecnologia, da funcionalização e da smartização de materiais, e ainda de recursos humanos com formação avançada nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (química, polímeros, biológica, materiais, eletrônica, eletrotécnica, *software*, mecânica, entre outras) e das ciências (química, matemática, física).

1.2. Objetivos

O objetivo global deste trabalho baseou-se no estudo da produção de nanofibras de base renovável pela técnica de *electrospinning*, com perspectiva de aplicação em suportes para Engenharia de Tecidos. Além do objetivo global identificado, este projeto visou o estudo e a comparação entre os efeitos de aditivação da matriz polimérica com um agente de reforço natural e com um agente de reticulação químico nas propriedades das nanofibras produzidas, assim como o estudo dos efeitos da utilização de ambos em simultâneo.

Para alcançar o objetivo global proposto, foi delineado um plano de trabalhos coerente e estruturado, como exposto de seguida:

A primeira fase do projeto consistiu no levantamento do estado da arte em relação aos parâmetros e aplicações da técnica de *electrospinning*, bem como na identificação dos polímeros de base renovável, e outros polímeros de interesse, e as suas aplicações a partir desta técnica.

A fase seguinte baseou-se no desenvolvimento de fibras poliméricas de base renovável por *electrospinning*. A primeira etapa compreendeu a preparação e a caracterização de formulações a partir dos polímeros selecionados para a produção de nanofibras compósitas. As formulações desenvolvidas foram caracterizadas ao nível das propriedades que influenciam o processo de *electrospinning*, nomeadamente quanto à viscosidade dinâmica e à condutividade elétrica. O nível de dispersão das nanofibrilas de celulose, usadas como agente de reforço, foi avaliado com recurso à microscopia ótica com luz polarizada.

A etapa seguinte envolveu o estudo dos parâmetros de equipamento quanto ao caudal de alimentação, tensão elétrica aplicada, distância entre a agulha e o coletor e tipo de coletor, para a produção de nanofibras pela técnica de *electrospinning* a partir das melhores formulações desenvolvidas.

A última etapa focou-se na caracterização e na avaliação do desempenho das estruturas produzidas. Os ensaios contemplaram uma análise da morfologia das nanofibras por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), análises de comportamento térmico por Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), e uma análise química por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

1.3. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação foi estruturada em 5 capítulos: o Capítulo 1 inclui uma breve introdução ao tema; o Capítulo 2 abrange o estado da arte em relação à técnica e aos materiais usados no desenvolvimento do projeto; no Capítulo 3, são referidos os materiais e os métodos utilizados; no Capítulo 4, são apresentados os resultados e a discussão dos mesmos; e, no Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões do trabalho desenvolvido bem como algumas recomendações para trabalhos futuros.

No Capítulo 1, foi feito um enquadramento do tema e a apresentação dos objetivos do trabalho proposto, bem como a motivação que levou ao seu desenvolvimento. Este capítulo termina com a apresentação da estrutura da dissertação e um breve resumo do conteúdo de cada um dos capítulos.

No Capítulo 2, foi efetuado um levantamento do estado da arte quanto à técnica de *electrospinning* e aos polímeros de base renovável, e outros polímeros de interesse, utilizados na produção de nanofibras por esta técnica. Assim, primeiramente é apresentada uma breve abordagem histórica sobre o surgimento do processo, a teoria e fundamentos associados ao método, os tipos de instabilidade que ocorrem durante o processo com impacto no produto final, um breve resumo sobre a tecnologia existente, e o levantamento dos parâmetros de solução e de equipamento que afetam a produção de fibras, bem como a influência das condições ambientais. De seguida, é feito um levantamento dos polímeros de base renovável, e outros polímeros de interesse, promissores no desenvolvimento de nanofibras por esta técnica. Além disso, são apresentados com maior detalhe os materiais selecionados para o estudo da produção de nanofibras, as possíveis perspetivas de aplicação e uma abordagem às técnicas de caracterização dos produtos resultantes.

No Capítulo 3, foram apresentados os materiais e os métodos que serviram de base à execução experimental do projeto, sendo referidos os materiais e os equipamentos utilizados na produção e na caracterização das nanofibras.

No Capítulo 4, foi feita a apresentação e a discussão dos resultados obtidos de acordo com os estudos preliminares efetuados para a seleção das melhores soluções e da gama de valores dos parâmetros a serem utilizados nos ensaios de *electrospinning*. Ainda neste capítulo, encontram-se os resultados do estudo da variação dos parâmetros de equipamento para as melhores formulações desenvolvidas e a sua influência nas membranas obtidas. Por último, são apresentados os resultados das análises de caracterização por TGA, DSC e FTIR efetuadas às membranas selecionadas. Os resultados obtidos foram comparados com outros estudos reportados na literatura.

No Capítulo 5, encontram-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e algumas recomendações consideradas importantes para projetos a decorrer no futuro, de modo a tornar viável a produção de nanofibras com vista a sua aplicação em suportes para Engenharia de Tecidos.

2. Estado da Arte

Neste capítulo, será apresentado o levantamento do estado da arte relativo ao processo de *electrospinning*, quanto aos parâmetros que influenciam o processo de produção de fibras, e aos polímeros de base renovável, e outros polímeros de interesse, promissores na produção de nanofibras por esta técnica e as suas possíveis aplicações. Será também efetuada uma breve abordagem às técnicas de caracterização mais comuns para analisar as diferentes propriedades das nanofibras.

2.1. Técnica de *Electrospinning*

O processo de *electrospinning* é um método simples de produção de fibras contínuas, ultrafinas e à escala nanométrica ou micrométrica, a partir de materiais poliméricos em solução. As fibras ultrafinas são geradas por aplicação de um campo elétrico forte à solução de polímero. Existe uma grande variedade de polímeros que podem ser utilizados, tanto sintéticos como naturais. Assim, esta técnica consiste numa tecnologia flexível, versátil e viável do ponto de vista custo-benefício de equipamento e de produção. ^{[8], [14] a [16]}

As nanofibras obtidas por *electrospinning* possuem propriedades com potencial interesse na aplicação de produtos de diversas áreas, uma vez que apresentam uma área específica superficial muito elevada (área por unidade de massa), uma alta relação de aspeto (razão entre comprimento e diâmetro), potencial biomimético, bem como boas propriedades térmicas e mecânicas. Tais características permitem a sua utilização em áreas com necessidades específicas, tais como: na indústria têxtil, por exemplo, para vestuário de proteção militar; em aplicações biomédicas e farmacêuticas, nomeadamente em curativos com libertação de fármacos; em engenharia ambiental para monitorização do ambiente; em engenharia de tecidos para o desenvolvimento de estruturas ou suportes; entre outras. ^{[8], [11], [14], [15]}

2.1.1. História

Antes do surgimento da técnica de *electrospinning* propriamente dita, inicialmente foram feitas várias observações que promoveram a compreensão de conceitos importantes para o seu desenvolvimento. Deste modo, em 1700 foi observado o comportamento da água sob influência eletrostática. Nos finais de 1800, surgiu a eletrodinâmica para explicar a excitação de um líquido

dielétrico sob a influência de uma carga elétrica. Estes estudos sobre o efeito eletrostático num líquido contribuíram para o entendimento do processo de *electrospinning* para a produção de fibras e permitiram a invenção do mesmo no início de 1900 por Cooley e Morton. Numa das primeiras invenções desta técnica, Cooley patenteou uma configuração que utilizava elétrodos auxiliares para dirigir o jato de *electrospinning* para um coletor rotativo. ^{[15], [17]}

No entanto, a origem do *electrospinning* como técnica de fiação viável para a produção de fibras só ocorreu em 1934, a qual foi desenvolvida por Formhals. ^[18] Formhals desenvolveu várias configurações inovadoras para a produção de fibras têxteis artificiais por aplicação de cargas elétricas e patenteou o processo de *electrospinning* pela primeira vez. Esta invenção teve um impacto importante na produção de fibras artificiais por aplicação de um campo elétrico, pois permitiu melhorar algumas das dificuldades técnicas existentes nos métodos anteriores, nomeadamente em relação à secagem e recolha das fibras. O processo de *electrospinning* de Formhals baseia-se num equipamento com um coletor móvel para a recolha dos fios alongados como, por exemplo, um cilindro rotativo. Na sua primeira patente, utilizou a acetona como solvente para a produção de fibras de acetato de celulose. ^{[14], [15], [17], [19]}

Posteriormente, na década de 1960, Taylor iniciou o estudo do processo de formação do jato e, em 1969, estudou a forma da gotícula produzida na ponta da agulha sob ação de um campo elétrico. Taylor demonstrou que a solução polimérica forma um cone e os jatos são ejetados a partir do vértice desse cone, conhecido na literatura como o “cone de Taylor”. A forma cônica do jato é importante, pois define o início dos gradientes de velocidade de estiramento no processo de formação da fibra. A partir de experiências com diferentes fluidos viscosos, conseguiu determinar que seria necessário um ângulo de $49,3^\circ$ para o equilíbrio entre a tensão superficial do polímero e as forças eletrostáticas. ^{[17], [18]}

Até à década de 1990, esta técnica era conhecida como *spinning* eletrostático (ou fiação eletrostática) e desde aí tem surgido um enorme interesse nas nanofibras obtidas pela técnica de *electrospinning*. Este aumento de pesquisas ocorreu devido ao aumento do conhecimento sobre o potencial das nanofibras em diversas aplicações como, por exemplo, em meios de filtragem com alta eficiência, roupas de proteção, substratos catalisadores e materiais adsorventes. Além disso, trata-se de uma técnica simples e versátil de produção de fibras, e com baixo custo associado. A flexibilidade do processo permite que sejam produzidas nanofibras em contínuo a partir de uma enorme variedade de materiais. ^{[14] a [17], [19], [20]}

2.1.2. Tecnologia e Fundamentos do Processo

A técnica de *electrospinning* é descrita na literatura como o processo pelo qual uma solução de polímero pode ser transformada em fibras de diâmetro reduzido através da aplicação de um elevado campo elétrico. Esta descrição genérica é apropriada, pois abrange uma vasta gama de fibras com diâmetros na ordem dos nanómetros ou micrómetros. A formação de nanofibras ou microfibras baseia-se num estiramento uniaxial de uma solução viscoelástica usando forças eletrostáticas, as quais contribuem para a solidificação dessa solução. ^{[15] a [17]}

O equipamento utilizado em *electrospinning* é de construção simples, sendo constituído por uma fonte de alta tensão, uma bomba, uma agulha e uma seringa com capilares ou tubos acoplados (para conduzir a solução a partir da seringa para a feira/agulha), e um coletor condutor metálico. O coletor pode diferir quanto à forma, sendo possível selecionar um coletor estático como uma placa plana, ou um coletor dinâmico como um cilindro rotativo, ou outro tipo, de acordo com o objetivo da produção de fibras. ^{[14] a [17]}

Na Figura 1, encontra-se uma ilustração esquemática da configuração básica do equipamento de *electrospinning*. Muitos investigadores modificam esta configuração para adaptar às condições do processo de produção das nanofibras desejadas, uma vez que se pode obter uma enorme variedade de fibras diferentes consoante o material utilizado e a aplicação pretendida. ^{[15], [17], [21]}

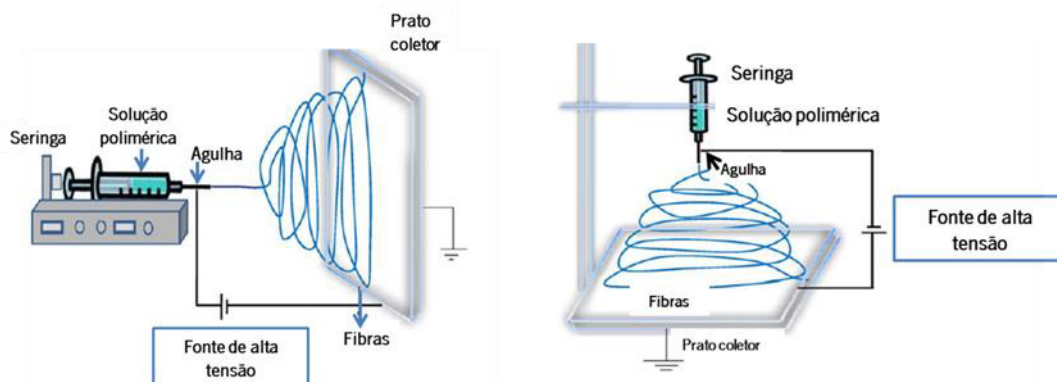


Figura 1 – Ilustração esquemática da configuração básica do equipamento de *electrospinning*, usando um coletor estático. O equipamento pode ser montado na horizontal, como se apresenta na imagem da esquerda, ou na vertical como se pode observar na imagem da direita (Imagens adaptadas da referência [19]).

Estudos reportados na literatura têm demonstrado que o processo de *electrospinning* compreende, geralmente, três etapas: a primeira consiste na iniciação e estiramento do jato carregado numa linha reta; a segunda baseia-se no crescimento da instabilidade de curvatura para

maior estiramento do jato, que pode ou não ser acompanhado com ramificação ou divisão do jato; e a última inclui o processo de solidificação do jato em microfibras ou nanofibras e a sua deposição no coletor. [22], [23]

Quanto à formação do jato, a sua geração ocorre por consequência direta da exposição da solução polimérica, em contacto com um condutor, a uma fonte de campo elétrico. A tensão crítica, isto é, a tensão à qual o fluido é ejetado, é a responsável pela forma cônica da gotícula na ponta da fieira, Figura 2. Isto só ocorre perante a aplicação de uma elevada tensão elétrica à solução, a qual provoca uma acumulação de cargas de tal modo que o jato de *electrospinning* é iniciado. [24]

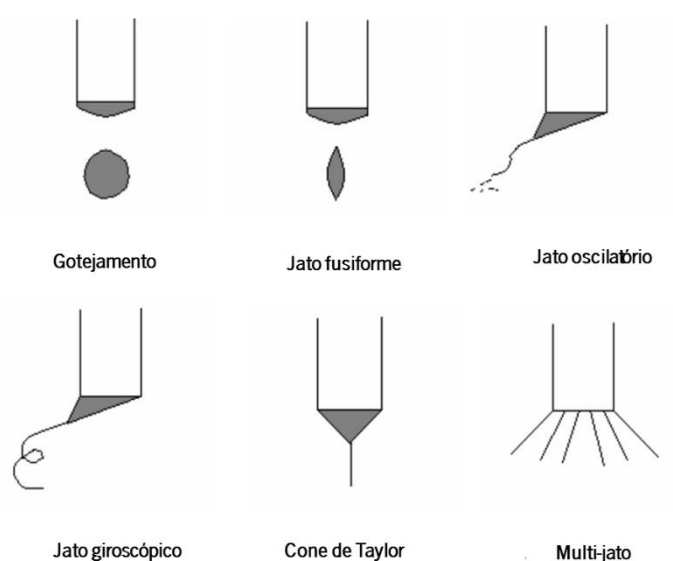


Figura 2 – Ilustração esquemática das possíveis formas que o jato pode adquirir aquando a sua formação. Normalmente, em *electrospinning*, o jato forma-se a partir do cone de Taylor (Imagem adaptada da referência [24]).

A Figura 2 apresenta diferentes modos para a formação do jato polimérico. No modo “gotejamento”, a forma da gota é esférica desde que sai da agulha até atingir o coletor. No modo “jato fusiforme”, a gota apresenta uma forma inicial de cone ou uma forma semiesférica, e, durante o percurso até ao coletor, o jato adquire uma forma mais alongada. No modo “jato oscilatório”, inicialmente o jato apresenta-se como um cone oscilatório, adquirindo posteriormente uma forma linear. No modo “jato giroscópico”, o jato ao ser ejetado forma um cone e, de seguida, uma espiral, rodando à volta do eixo capilar. O modo “cone de Taylor” corresponde à forma de um cone na ponta da agulha, a partir do qual o jato é ejetado de forma simples e linear. No modo “multi-jato”, existem vários jatos a ser ejetados ao mesmo tempo com forma linear. [24]

No processo de *electrospinning*, para que ocorra a iniciação do jato no vértice do cone de Taylor, a força eletrostática tem de superar a tensão superficial. Após a formação do jato, a tensão superficial é suprimida pela elevada força viscoelástica do jato polimérico, resultando num diâmetro uniforme do jato. A tensão superficial volta a ser relevante quando o raio do jato sofre uma grande diminuição ao dirigir-se ao coletor. Caso a tensão superficial ultrapasse as forças viscoelásticas ocorre a formação de *beads* nas fibras, Figura 3. Os *beads* são locais de aumento no diâmetro do jato por acumulação de solução polimérica, que resulta da influência da instabilidade não-condutora axissimétrica, mais conhecida como instabilidade de Rayleigh, a qual será abordada mais a frente. Estas estruturas são consideradas defeitos, pois são responsáveis pela redução da área superficial das nanofibras produzidas por *electrospinning*.^{[16], [17], [22], [23], [25], [26]}

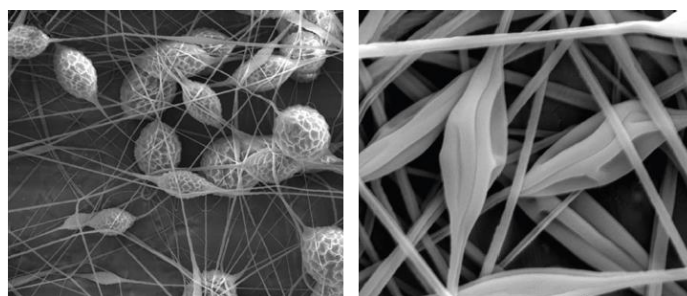


Figura 3 – Imagem ilustrativa da presença de *beads* em fibras produzidas por *electrospinning* (Imagem retirada da referência [26]).

Contudo, existem estudos a demonstrar que as condições iniciais de formação do jato de *electrospinning* encontradas por Taylor não se aplicam a todas as soluções. Segundo Taylor, a forma inicial das gotículas é aproximadamente esferoidal e a forma cônica é formada com um ângulo de 49,3°. Outros estudos reportados na literatura demonstraram que soluções diferentes das usadas por Taylor podem originar formas hiperboloides, e que o cone formado, antes do início do jato, seria mais acentuado, com um ângulo de 33,5°. ^[17]

A configuração básica do equipamento de *electrospinning* é muito simples, Figura 1, existindo em muitas instalações de laboratórios de pesquisa. Quanto às soluções, inicialmente eram apenas utilizadas soluções à base de um único polímero, sendo esta configuração limitativa para diversos polímeros. Assim, para expandir a universalidade de aplicação da técnica e adequar a estrutura das fibras resultantes, foram feitas modificações ao equipamento de *electrospinning*.^[21]

Durante o processo de *electrospinning*, as nanofibras depositam-se continuamente na forma de não-tecidos sobre o coletor. Dependendo do dispositivo de recolha, é possível produzir membranas sem qualquer tipo de orientação (as fibras são depositadas aleatoriamente devido à

instabilidade do jato que se encontra carregado) ou, pelo contrário, podem ser formadas estruturas altamente alinhadas. A capacidade de criar estruturas ordenadas tem muitas implicações no desempenho de uma membrana fibrosa. ^{[14] a [16], [21], [22]}

De acordo com a literatura, a maior parte da modificação foi feita à agulha e ao coletor. O coletor pode variar em termos de composição e geometria, pelo que a seleção é feita de acordo com o que melhor se adequa ao objetivo da produção de fibras. ^[21]

A produção de membranas fibrosas alinhadas pode ser conseguida com diferentes configurações de *electrospinning*, tendo cada uma delas vantagens e desvantagens, e, por isso, a escolha adequada depende do objetivo e da aplicação das fibras. A Figura 4 mostra alguns exemplos de configurações, em relação ao tipo de coletor, que podem ser utilizadas para a produção de membranas alinhadas. ^{[14] a [16], [21], [26]}

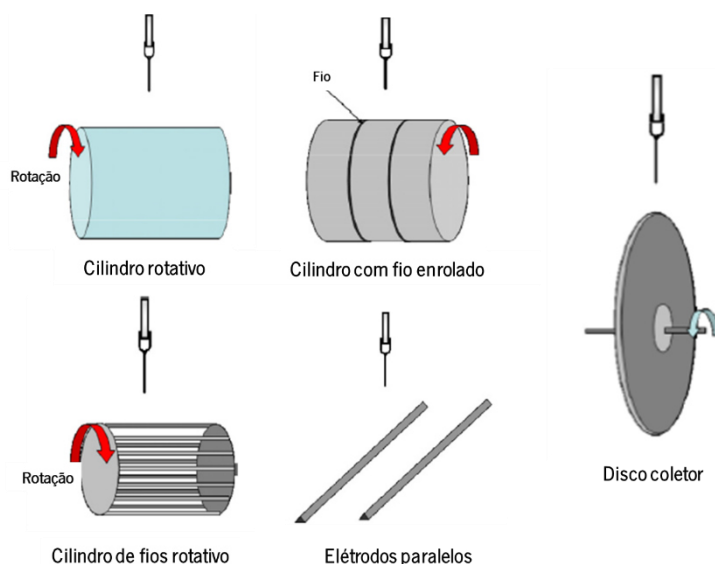


Figura 4 – Exemplos de configurações de *electrospinning* para a produção de fibras alinhadas (Imagens adaptadas da referência [15]).

Por exemplo, o cilindro rotativo permite a obtenção de fibras alinhadas com uma grande área de recolha, mas, devido a isso, existe alguma dificuldade em garantir o alinhamento de todas as fibras depositadas, além de existir a possibilidade de rutura das fibras caso a rotação seja muito elevada. No caso das restantes configurações (eléttodos paralelos, cilindro de fios rotativo, disco coletor, cilindro com fio enrolado ou tubo rotativo com fios enrolados por baixo), apesar de permitirem o alinhamento das fibras, algumas configurações podem impedir a obtenção de camadas com elevada espessura ou minimizar a área de recolha de fibras. ^{[14] a [16], [21], [26]}

Por outro lado, a obtenção de estruturas ordenadas ou padronizadas também é possível com um dispositivo de recolha estático como, por exemplo, o prato coletor. Os coletores estáticos permitem que sejam obtidas fibras com estruturas bidimensionais e tridimensionais padronizadas. Para tal, seleciona-se um coletor com padrões na forma de saliências ou recortes ou uma rede com poros. Assim, a deposição das fibras será feita de acordo com o padrão adotado. ^[15]

Geralmente, a deposição das fibras obtidas por *electrospinning* ocorre sobre um coletor sólido. Contudo, existem estudos que indicam que esta deposição pode ser feita utilizando um meio líquido, designadamente um banho coagulante, onde as fibras depositadas adquirem a sua forma sólida por reação com o líquido contido nesse banho. ^{[15], [26]}

Existem ainda outras configurações do processo de *electrospinning* que se baseiam na manipulação do campo elétrico. Como o perfil do campo elétrico entre a ponta da fiação e o coletor influencia o jato de *electrospinning*, este pode ser manipulado para a obtenção de fibras alinhadas ou com algum padrão desejado. O coletor ligado à terra permite exercer um certo controlo sobre o local onde as fibras irão ser depositadas. Por outro lado, podem ser utilizados elétrodos auxiliares (um ou mais) com a mesma carga do jato de *electrospinning* ou oposta, dependendo do controlo pretendido. Deste modo, o campo elétrico externo pode ser manipulado tendo em conta a forma, a posição e as polaridades das cargas aplicadas aos elétrodos auxiliares, de modo a que o jato de *electrospinning* esteja sob controlo. ^{[14] a [16], [21], [26]}

A Figura 5 apresenta um esquema das linhas de campo elétrico criado quando se utiliza, por exemplo, um prato de alumínio ou um cilindro rotativo como coletor, representado na imagem (A), e as linhas de campo elétrico quando há manipulação de campo elétrico por utilização de um coletor com uma forma afiada, representado pela imagem (B). A forma afiada do coletor concentra as linhas de campo elétrico e altera a trajetória do jato. Se por um lado, permite limitar a área de deposição das nanofibras, por outro impede que o jato tenha um trajeto curvilíneo de grande amplitude, o qual é responsável pelo estiramento da fibra e diminuição do seu diâmetro. ^[26]

As configurações até agora referidas dizem respeito a métodos para a obtenção de membranas fibrosas. Contudo, existem alguns projetos cujo objetivo é superar as limitações da configuração tradicional de *electrospinning* e outros que procuram melhorar o processo de fiação e o desempenho da malha fibrosa resultante. ^{[15], [21]}

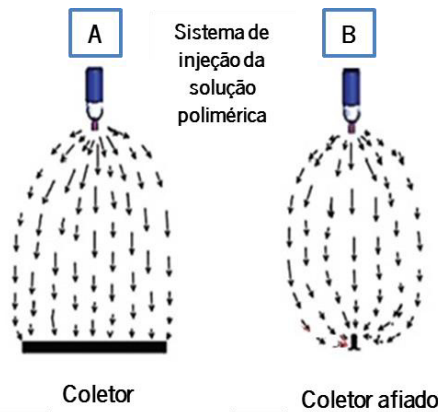


Figura 5 – Representação esquemática das linhas de campo elétrico produzidas numa configuração de *electrospinning* agulha-coletor, utilizando diferentes coletores. O coletor pode ser um prato de alumínio ou um cilindro rotativo como na situação (A) ou um coletor com uma forma afiada como é representado na situação (B). O “Sistema de injeção da solução polimérica” inclui a bomba, a seringa, a agulha e a fonte de alta tensão (Imagem adaptada da referência [26]).

O processo de *electrospinning* apresenta uma baixa produção em relação à obtida pela tecnologia atual de fiação de fibras. Deste modo, uma solução para o aumento da produtividade passa por aumentar o número de fieiras utilizadas no processo. Este tipo de configuração tem a vantagem de possibilitar a produção de malhas constituídas por fibras de materiais diferentes. Porém, a existência de várias fieiras pode provocar uma influência indesejável sobre os jatos de *electrospinning*, nomeadamente quanto à deposição das fibras. Pode também ocorrer uma grande distribuição em relação ao diâmetro das fibras como resultado da flutuação do campo elétrico entre as fieiras e o coletor. [15], [21], [26]

A Figura 6 e a Figura 7 apresentam alguns exemplos de configurações com diferentes formas de fornecimento de solução para abordar diferentes questões do processo de *electrospinning* e incorporar uma maior versatilidade nas nanofibras produzidas. Na Figura 6, encontram-se exemplos de configurações do processo para um fornecimento de solução sem agulha. [15], [26]

Com as configurações de *electrospinning* sem agulha, Figura 6, é possível eliminar o problema de entupimentos dos poros durante a ejeção de múltiplos jatos. Isto é possível pela formação de picos que facilitam o processo de fiação, substituindo a ejeção da solução através de uma agulha. [15], [21], [26]

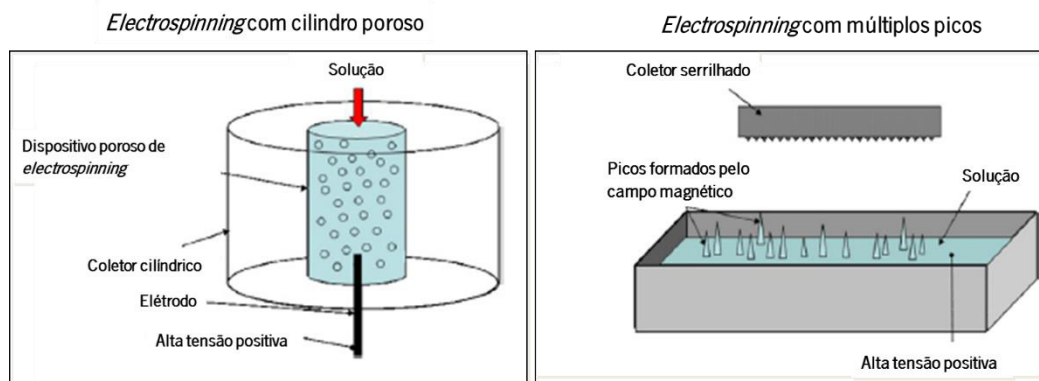


Figura 6 – Diagramas esquemáticos de configurações de *electrospinning* usando diferentes tipos de fornecimento de solução sem agulha (Imagens adaptadas da referência [15]).

A Figura 7 possui as configurações de *electrospinning* com modificações na feira. Através das modificações efetuadas à feira, é possível introduzir diferentes propriedades nas nanofibras. Estas modificações permitem a utilização de soluções que não poderiam ser utilizadas num *electrospinning* convencional (devido à elevada tensão superficial ou à baixa condutividade do solvente). Assim, com uma feira coaxial, essas soluções poliméricas podem ser expelidas através do capilar interno, enquanto a solução a ser fiada será expelida através do capilar exterior durante o processo de *electrospinning*. Deste modo, à medida que decorre o processo de fição, a solução do capilar exterior recobre a do capilar interior (núcleo). Desta forma, quando o polímero exterior é removido, obtém-se a nanofibra polimérica interior desejada. Por outro lado, de forma semelhante, pode pretender-se que seja a solução interior a ser removida, em vez do polímero exterior, dando origem a nanofibras ocas. ^{[15], [21], [25] a [27]}



Figura 7 – Diagramas esquemáticos de configurações de *electrospinning* usando vários tipos de fornecimento de solução com modificações na feira (Imagens adaptadas da referência [15]).

No equipamento de *electrospinning* coaxial com revestimento de gás, a solução polimérica é colocada no capilar interno, enquanto o capilar externo contém um gás inerte em torno do orifício que ejeta o polímero, de modo a influenciar o movimento do jato. Assim, ao ser proporcionada uma atmosfera gasosa saturada pelo solvente utilizado na solução, evita-se a sua evaporação

precoce (no momento em que o jato sai do orifício e antes de ocorrer *electrospinning*). Deste modo, é possível controlar a morfologia das fibras sem alteração da tensão aplicada, pelo que, por exemplo, em vez de fibras lisas obter-se-iam fibras com *beads* na sua estrutura. ^{[15], [21], [25] a [27]}

Na configuração de fieira com dois componentes, a existência de uma fieira com dois capilares, um ao lado do outro, permite a produção de fibras constituídas por dois materiais diferentes. ^[15]

Assim, existem dois métodos para superar o problema do entupimento da fieira durante o processo: utilizar uma fieira sem agulha, Figura 6, ou usar um revestimento de gás coaxial, Figura 7. ^{[15], [25], [26]}

Atualmente, os grupos de investigação ainda se deparam com a dificuldade de passar a tecnologia de *electrospinning* da escala laboratorial para a escala industrial. Deste modo, o aumento da produtividade de nanofibras para fins comerciais está sob investigação ativa, com principal foco nos projetos de fieiras múltiplas e configurações alternativas para o caudal de alimentação. Para que o aumento de escala seja bem-sucedido, será necessário alcançar uma compreensão total do processo e um controlo da instabilidade que afeta o comportamento dos jatos (e, conseqüentemente, o diâmetro das fibras). ^[17]

2.1.3. Tipos de Instabilidades

À medida que a solução vai sendo expelida da seringa e saindo da agulha, o jato sofre processos de instabilidade e estiramento, sendo depositado aleatoriamente no coletor sob a forma de fibras ultrafinas. No caso de soluções de baixa viscosidade, o jato divide-se em gotas, enquanto para as soluções de alta viscosidade, o jato deposita-se no coletor na forma de fibras. ^{[14], [15], [17], [21]}

Alguns estudos e observações relatados na literatura sugerem que, durante o processo de *electrospinning*, o jato sofre três tipos de instabilidades: duas instabilidades axissimétricas e outra de natureza não-axissimétrica. ^{[22], [26]}

O primeiro modo axissimétrico é associado à instabilidade de Rayleigh, onde a tensão superficial é dominante. Este tipo de instabilidade desaparece quando é aplicado um elevado campo elétrico, não sendo, por isso, relevante durante o processo de *electrospinning*. Os outros dois modos são classificados como “modos condutores”, pelo que, na presença de um forte campo elétrico, são sensíveis à condutividade do fluido e insensíveis à tensão superficial. Uma dessas instabilidades é axissimétrica e a outra não-axissimétrica. Durante o processo de

electrospinning, sob ação de um elevado campo elétrico, a competição entre estes dois modos é importante. O modo dominante depende da densidade de carga de superfície e do raio do jato, tendo em conta que o raio diminui à medida que o jato se afasta da ponta da agulha. [22], [26]

As instabilidades do jato podem ocorrer devido às interações dos iões carregados da solução com o campo elétrico, podendo causar a quebra do jato e inviabilizar a obtenção da fibra. Deste modo, as instabilidades, que variam ao longo do caminho do jato dependendo dos parâmetros e condições de funcionamento, são classificadas em três tipos diferentes: instabilidade de Rayleigh (simetria de rotação clássica); simetria de rotação idêntica causada por existir um jato condutor; e instabilidade de curvatura. Os três tipos de instabilidades encontram-se representados na Figura 8. [15], [17], [21], [25]

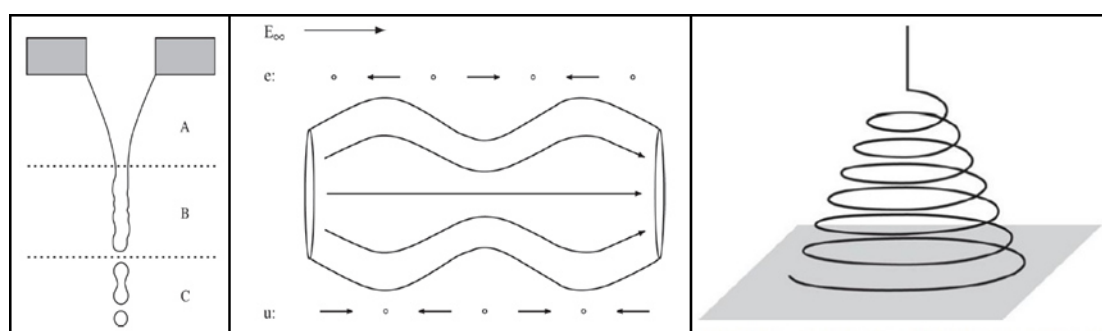


Figura 8 – Representação da instabilidade de Rayleigh, da instabilidade axissimétrica e da instabilidade de curvatura, respetivamente da esquerda para a direita. Na primeira situação, “A” representa a região estável, “B” a região onde as perturbações começam a afetar o jato e “C” a região onde as perturbações dão origem à formação de gotas. A segunda situação representa uma coluna de fluido condutor, onde “e” corresponde à contribuição eletrostática para a perturbação de fluxo e “u” representa a contribuição da velocidade para a perturbação do fluxo devido à introdução de uma perturbação radial (Imagem retirada da referência [25]).

A instabilidade clássica de Rayleigh é um fenómeno axissimétrico dependente da tensão superficial, a qual conduz o jato a uma forma com área superficial mínima para um determinado volume. Tal ocorre quando um jato contínuo é quebrado em gotas sucessivas, pelo que essa quebra reduz significativamente a sua área superficial. Este tipo de instabilidade ocorre na presença de um baixo campo elétrico. [25], [26]

A segunda instabilidade axissimétrica substitui a instabilidade de Rayleigh quando as forças do campo elétrico são mais elevadas, devido ao facto do jato possuir uma condutividade finita e ter inicialmente uma carga superficial. Neste caso, as tensões elétricas, como resultado de ondas de perturbações na superfície do jato, provocam mudanças na carga superficial de modo a manter um fluxo do campo elétrico constante na coluna do jato. Como consequência, a perturbação é intensificada e eventualmente ocorrerá a quebra do jato em gotas. [22], [25]

O terceiro tipo de instabilidade corresponde à instabilidade de curvatura, de natureza não-axissimétrica, a qual é definida como uma série de curvas que se expandem ordenadamente, quando é aplicado um elevado campo elétrico. O jato é rapidamente “chicoteado”, formando muitas curvas que se expandem até se depositarem no coletor. É considerada a “verdadeira” forma de instabilidade, pois permite um maior estiramento do jato durante o voo. Como resultado, o jato sofre uma redução no seu diâmetro da ordem dos micrómetros para nanômetros, Figura 9. [22], [25]

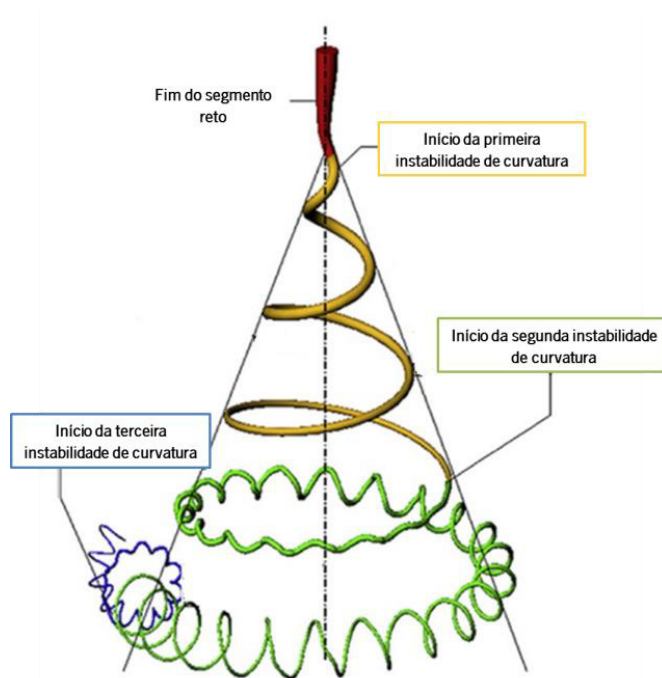


Figura 9 – Diagrama representativo da trajetória do jato durante o processo de *electrospinning* quando afetado pelas diferentes instabilidades. Esta trajetória é descrita na literatura como um segmento reto seguido por uma série de curvas sucessivas em espiral, dirigidas eletricamente. Isto contribui para o estiramento do jato e diminuição do seu raio (Imagem adaptada da referência [22]).

Foi reportado na literatura que, globalmente, a instabilidade de curvatura domina sobre as restantes, quando o jato possui elevada densidade de carga. Por outro lado, a instabilidade axissimétrica domina quando há menor densidade de carga. [17]

O jato primário pode ser dividido ou ramificado, uma vez que o jato de fluido é conduzido por forças elétricas, as quais o tornam instável durante o seu trajeto em direção ao coletor. A ramificação do jato ocorre com mais frequência em soluções de maior concentração e viscosidade, sendo necessária a aplicação de um campo elétrico mais elevado. [22]

A deposição das fibras produzidas ocorre sob influência da força elétrica, não tendo as forças gravitacionais um papel relevante no processo de *electrospinning*. [23]

2.1.4. Parâmetros de *Electrospinning* e Morfologia das Fibras

O tamanho e a morfologia das fibras obtidas por *electrospinning* dependem de vários parâmetros que podem ser classificados em:

- (1) Parâmetros de processo/equipamento, tais como: caudal de alimentação, distância entre o injetor e o coletor, tensão elétrica aplicada e tipo de coletor;
- (2) Parâmetros de solução, por exemplo: viscosidade, concentração, massa molar, condutividade e tensão superficial;
- (3) Condições ambientais, nomeadamente: temperatura e humidade do ar. ^{[22], [28]}

Os efeitos dos vários parâmetros de processo/equipamento, dos parâmetros de solução, e das condições ambientais têm sido explorados em grande detalhe para diferentes materiais poliméricos. ^[21]

De seguida, será apresentado cada parâmetro que pode ser controlado durante o ensaio de *electrospinning*, bem como a sua influência na morfologia das nanofibras resultantes.

2.1.4.1. Parâmetros de Equipamento

Os parâmetros de equipamento com maior impacto na produção de nanofibras por *electrospinning* correspondem à tensão aplicada, à distância entre o injetor e o coletor e ao caudal de alimentação da solução polimérica.

Tensão Aplicada

No processo de *electrospinning*, a tensão aplicada à solução polimérica é um elemento crucial, uma vez que induz cargas na solução, as quais serão transportadas pelo fluxo do jato a partir da ponta do injetor até ao coletor. Ensaio experimentais já comprovaram que a forma da gotícula inicial muda consoante as condições de fiação em relação à tensão, à viscosidade e ao caudal de alimentação. ^{[17] a [19]}

Na Figura 10, pode-se observar o efeito da tensão aplicada na formação do cone de Taylor. Com o aumento do campo elétrico, verifica-se que o volume da gota decresce até se formar o cone de Taylor na ponta do capilar. ^[18]

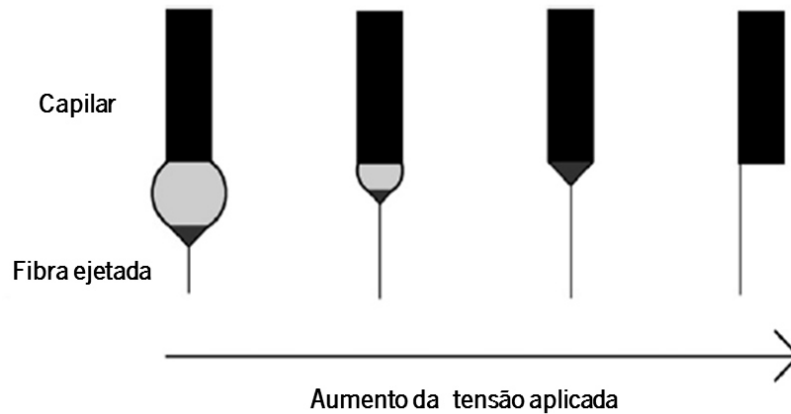


Figura 10 – Efeito da variação da tensão aplicada na formação do cone de Taylor. Para tensões relativamente baixas, ocorre a formação de uma gota pendente na ponta do capilar, representado na imagem pela cor a cinzento-claro. O cone de Taylor, representado na imagem a cinzento-escuro, forma-se na ponta da gota pendente. Contudo, quando a tensão aplicada é aumentada, da esquerda para a direita da imagem, o volume da gota pendente diminui até ser formado o cone de Taylor na ponta do capilar. Para tensões muito elevadas, ocorre a ejeção de um jato de fibra a partir do capilar com maior tendência ao aparecimento de *beads* na sua estrutura (Imagem adaptada da referência [18]).

Em grande parte dos casos, uma tensão mais elevada provoca um maior estiramento do jato, devido à atuação de forças de Coloumb mais fortes, e conseqüentemente o diâmetro da fibra é reduzido, ao passo que o processo de evaporação do solvente pode ser incompleto. A aplicação de uma tensão elevada pode evitar a formação de *beads*, mas pode causar a dispersão das fibras principais e originar fibras com diâmetros não-uniformes. Por outro lado, se a tensão for muito baixa, o cone de Taylor não será corretamente formado na ponta do capilar, dando lugar a uma gota pendente. ^{[14], [17] a [19], [28]}

As várias formas de instabilidade que ocorrem durante o processo de formação de fibras resultam da ação combinada do campo elétrico e das propriedades da solução polimérica. A forma inicial da superfície do jato e o grau e o tipo de instabilidade durante o processo de *electrospinning* provocam mudanças na estrutura e na morfologia das fibras produzidas. Deste modo, a tensão aplicada à solução é importante, uma vez que a uma determinada tensão é possível obter fibras livres de defeitos, enquanto um aumento acentuado da tensão pode provocar a formação de *beads* na estrutura das fibras resultantes. Os *beads* reduzem a área de superfície, podendo ter influência na capacidade de filtração das nanofibras. ^[17]

Uma alternativa para o aumento do campo elétrico, sem recorrer ao aumento da tensão aplicada, é aumentar a densidade total de cargas na solução polimérica. Isto é possível, porque o campo elétrico total pode ser aumentado tanto pelo aumento do campo elétrico aplicado externo

ou pelo aumento da densidade total de carga. A adição de sais, como o cloreto de sódio (NaCl), permite aumentar a densidade de carga da solução polimérica. Outros aditivos utilizados para este efeito são os tensoativos, os quais têm uma ação dupla: aumentam a condutividade e diminuem a tensão superficial da solução polimérica. Contudo, este aumento de densidade de carga irá agravar a instabilidade não-axissimétrica, mais conhecida como instabilidade de curvatura, tornando difícil controlar a trajetória do jato. [26]

Distância entre o Injetor e o Coletor

A distância do injetor ao coletor afeta a estrutura e a morfologia das fibras, uma vez que influencia o tempo de deposição, a taxa de evaporação do solvente e o grau de instabilidade do jato. Deste modo, deverá ser encontrada uma distância mínima entre a ponta do injetor e o coletor, a qual permita a correta secagem das fibras antes de atingirem o coletor, de modo a evitar a formação de fibras com defeitos. No entanto, a distância dependerá da concentração da solução polimérica e da tensão aplicada. [14], [17], [19], [28]

O tipo de coletor utilizado também influencia a morfologia das fibras, podendo diferir tanto na composição como na geometria, pelo que a escolha deve ser adequada ao objetivo de produção das nanofibras. Por exemplo, o coletor utilizado para a obtenção de estruturas alinhadas é diferente do dispositivo de recolha no caso de estruturas não-alinhadas. No primeiro caso pode ser utilizado um coletor dinâmico, como um cilindro rotativo, enquanto no segundo caso pode ser usado um coletor estático, como um prato de alumínio. [19], [28]

Caudal de Alimentação

O caudal de alimentação da solução polimérica é um parâmetro importante de processo, pois tem influência na velocidade do jato e na taxa de transferência do material. Assim, o caudal terá de ser definido para um determinado intervalo de valores para que sejam produzidas as fibras pretendidas, garantindo o tempo necessário para a evaporação do solvente. [18], [19], [28]

Quando o caudal é muito elevado, o jato não tem uma secagem adequada, resultando no aparecimento de gotas juntamente com as fibras produzidas, na forma de *beads* na sua estrutura. Também já foi observado que ocorre um aumento do diâmetro da fibra e dos poros. Por outro lado, quando o caudal é baixo podem ocorrer interrupções no jato, devido à indisponibilidade da solução, por exemplo, por secagem da mesma na ponta da agulha. [17], [18], [28]

Deste modo, este parâmetro terá uma influência no tamanho da fibra, bem como na sua porosidade e estrutura. Contudo, o caudal de alimentação da solução polimérica encontra-se correlacionado com o campo elétrico aplicado e depende do sistema polímero-solvente utilizado. ^{[18], [28]}

2.1.4.2. Parâmetros de Solução

A viscosidade, a concentração, a massa molar, a condutividade, a tensão superficial da solução e a volatilidade do solvente são parâmetros importantes a considerar na escolha dos componentes da solução, pois em conjunto determinam o tamanho e a morfologia das fibras produzidas por *electrospinning*. ^{[19], [28]}

Concentração, Viscosidade e Massa molar

A concentração da solução determina os limites de fronteira para a formação das fibras devido a variações na viscosidade e na tensão superficial, existindo uma concentração mínima necessária. ^{[14], [17], [19], [28]}

Uma baixa concentração de polímero em solução provoca a formação de gotas e, conseqüentemente, o aparecimento de *beads* na estrutura das fibras produzidas, devido à influência na tensão superficial. Por outro lado, uma maior concentração inibe a formação da fibra devido à maior viscosidade, que torna difícil o controlo do caudal da solução polimérica através do capilar. Assim, deverá ser encontrada a concentração ótima da solução que permita a correta produção de fibras por *electrospinning*. Na sequência de vários estudos, foi concluído que o diâmetro médio das fibras produzidas pela técnica de *electrospinning* aumenta com o aumento da concentração de polímero na solução, enquanto ocorre uma redução do tamanho do poro. Foi observado que o aumento no diâmetro das fibras está diretamente relacionado com a diminuição da área superficial das fibras depositadas. ^{[14], [17] e [19], [28]}

A fração mássica do polímero em solução para processos de fiação através desta técnica está normalmente compreendida entre 1 % e 30 %, podendo em alguns casos mais específicos ser usada uma fração mássica de 40 %. ^[23]

Analisando a produção de fibras quanto à viscosidade da solução polimérica, foi verificado em alguns estudos que baixas viscosidades impedem a formação contínua da fibra, podendo mesmo formar-se gotas, e elevadas viscosidades dificultam a ejeção do jato a partir do capilar. ^{[19], [26]}

O aumento das forças viscoelásticas, por aumento da viscosidade da solução polimérica, é outro modo de superar a formação de *beads*. A viscosidade da solução polimérica pode ser aumentada tanto pelo aumento da massa molar como pela concentração da solução polimérica. No entanto, nos casos em que se misturam polímeros diferentes, dada a interação entre esses componentes, o perfil de viscosidade é variável, podendo refletir-se na produção de nanofibras com *beads* na sua estrutura quando se aumenta a concentração de um polímero. ^[26]

Do mesmo modo, a massa molar do polímero afeta outras propriedades da solução, nomeadamente a viscosidade, a tensão superficial e a condutividade, e conseqüentemente tem efeitos na morfologia das nanofibras obtidas por *electrospinning*. Geralmente, no processo de *electrospinning* são utilizados polímeros com elevada massa molar, uma vez que fornecem a viscosidade desejada para a formação da fibra. Tem sido referido, em alguns estudos, que soluções com polímeros de baixa massa molar tendem a formar mais *beads* nas fibras, enquanto os polímeros de elevada massa molar produzem fibras com um diâmetro médio maior. ^{[19], [28]}

Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica da solução é determinada pelo tipo de polímero, de solvente e pela disponibilidade de sais ionizáveis. As soluções com alta condutividade terão uma maior capacidade de transporte de carga do que as soluções com baixa condutividade. Foi verificado que existe uma relação de proporcionalidade inversa entre a condutividade elétrica e o diâmetro das fibras produzidas pela técnica de *electrospinning*. Isto é, um aumento na condutividade provoca uma diminuição no diâmetro das fibras, enquanto uma baixa condutividade da solução resulta num menor estiramento do jato e, por isso, em fibras de maior diâmetro. ^{[18], [19]}

O aumento da condutividade de uma solução é possível através da adição de sais inorgânicos, tais como cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂) e cloreto de ferro (FeCl₃). O incremento da condutividade da solução favorece a formação de fibras homogêneas, sem defeitos. A natureza do sal dirige o incremento na condutividade, ou seja, sais com diâmetro iónico menor possuem melhor densidade de carga e maior mobilidade iónica sob ação do campo elétrico, resultando numa maior força de estiramento e numa fibra mais fina. Além de sais inorgânicos, também podem ser adicionados biomoléculas (como o DNA) ou tensoativos. ^[28]

Volatilidade do Solvente e Tensão Superficial

A primeira etapa no processo de *electrospinning* corresponde à preparação da solução polimérica, a qual é realizada a partir da dissolução do polímero de interesse num solvente adequado. A solução polimérica a ser usada em *electrospinning* deve ser preparada com cuidado em relação à composição de solventes e solutos, de modo a assegurar uma viscosidade ideal e ao mesmo tempo uma elevada elasticidade. ^{[19], [25], [29]}

Os solventes usados nas soluções que são sujeitas a *electrospinning* devem possuir algumas propriedades adequadas, nomeadamente no que respeita à volatilidade, à pressão de vapor e ao ponto de ebulição. Inicialmente, os solventes permitem uma dissolução completa do polímero e, de seguida, são responsáveis pelo transporte das moléculas dissolvidas de polímero no trajeto do jato em direção ao coletor. Adicionalmente, o processo de *electrospinning* requer uma evaporação rápida do solvente, de modo a ocorrer a deposição de fibras poliméricas sólidas. Deste modo, a pressão de vapor do solvente determina a taxa de evaporação e o tempo de secagem. ^{[17], [19]}

Assim, o solvente a ser utilizado deverá ser volátil, de modo a permitir a sua evaporação durante o trajeto do jato entre a ponta do capilar e o coletor. A escolha do solvente tem influência na porosidade das fibras obtidas. ^[18]

A morfologia e o tamanho das nanofibras produzidas por *electrospinning* são fortemente dependentes das propriedades de solução, como a viscosidade e a tensão superficial. A viscosidade da solução é determinada pela concentração do polímero, mas o valor da tensão superficial depende tanto do polímero como do solvente. ^[19]

Contudo, a natureza do solvente tem mais impacto na tensão superficial do que a natureza do polímero. Assim, a tensão superficial de uma solução polimérica pode variar de acordo com as interações estabelecidas entre o polímero e o solvente e com a quantidade de solvente utilizada. A adição de solvente contribui para a diminuição da tensão superficial da solução, sendo possível aplicar campos elétricos mais baixos durante os ensaios de *electrospinning*. ^[28]

De modo geral, o processo de *electrospinning* é inibido quando uma solução possui uma elevada tensão superficial devido à instabilidade do jato e à formação de gotas. No entanto, o efeito da tensão superficial pode ser desprezado na maioria das soluções, uma vez que as forças viscoelásticas têm um papel dominante na produção de nanofibras pelo processo de *electrospinning*. ^{[19], [22]}

2.1.4.3. Condições ambientais

A estrutura e a morfologia das fibras são também influenciadas pelas condições ambientais, das quais se destacam a temperatura e a humidade relativa do ar. ^[17]

No caso da temperatura, a maior influência é observada ao nível da viscosidade, na medida em que um aumento na temperatura induz uma diminuição no valor da viscosidade da solução. Deste modo, o diâmetro das fibras obtidas pode também variar, uma vez que depende da viscosidade da solução polimérica. Assim, um aumento da temperatura promove uma diminuição da viscosidade da solução e, conseqüentemente, uma diminuição no diâmetro médio das nanofibras obtidas, ou o oposto caso a temperatura desça. ^{[19], [23]}

Quanto à humidade relativa do ar, alguns estudos indicam que, quando o valor da humidade é muito baixo, pode haver a evaporação precoce do solvente, em particular quando o solvente do sistema é água. Isto constitui um problema durante o processo de *electrospinning*, pois a solução pode secar na ponta do injetor. Por outro lado, uma elevada humidade relativa durante o ensaio pode promover o desenvolvimento de poros nas nanofibras. ^{[19], [22], [23]}

Na Tabela 1, encontra-se um resumo dos efeitos dos parâmetros de equipamento e de solução, bem como os efeitos das condições ambientais na morfologia das fibras produzidas pela técnica de *electrospinning*. ^[21]

Os parâmetros de equipamento são importantes pois, em conjunto com os parâmetros de solução, afetam a formação e a estrutura das fibras. Todos estes fatores em conjunto podem originar fibras com diferentes diâmetros e até provocar uma evaporação precoce do solvente. ^[21]

Tabela 1 – Efeitos dos parâmetros de equipamento, dos parâmetros de solução e das condições ambientais na morfologia das fibras obtidas por *electrospinning* ^{[18], [19], [22], [30]}

Parâmetros	Efeito no diâmetro e na morfologia da fibra
Tensão aplicada	Normalmente, um grande aumento da tensão elétrica resulta num aumento do diâmetro da fibra.
Distância entre o injetor e o coletor	O diâmetro médio das fibras tende a diminuir com o aumento da distância de fiação.
Caudal de alimentação	O aumento deste parâmetro resulta num aumento do diâmetro da fibra. Caudais muito elevados promovem a formação de <i>beads</i> na estrutura das fibras.
Concentração do polímero, viscosidade e massa molar	O aumento da concentração/viscosidade promove o aumento do diâmetro médio das fibras. O aumento da massa molar leva à redução de gotas e do número de <i>beads</i> .
Condutividade elétrica	O aumento da condutividade provoca uma diminuição no diâmetro da fibra.
Volatilidade do solvente	Quando a volatilidade aumenta, as fibras exibem poros na sua superfície, com aumento da área superficial.
Tensão superficial	Este efeito é desprezável para a maioria das soluções de <i>electrospinning</i> . Uma elevada tensão superficial provoca a instabilidade do jato.
Humidade relativa	Quando a humidade aumenta, o diâmetro da fibra diminui e ocorre o aparecimento de poros circulares nas fibras.
Temperatura	O aumento de temperatura resulta numa diminuição do diâmetro da fibra.

2.2. Polímeros de base renovável: produção por *electrospinning* e aplicações

A produção de nanofibras a partir de soluções poliméricas pelo processo de *electrospinning* tem sido um foco de investigação, dadas as suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas atrativas e as possíveis e variadas áreas de aplicação. As propriedades das fibras podem diferir dada a grande variedade de materiais poliméricos, sendo que a escolha de cada material depende da aplicação a que se destina. ^{[17], [29]}

Os polímeros são macromoléculas compostas por unidades estruturais que se repetem, designadas por monómeros. Uma macromolécula pode conter até milhares destas unidades estruturais repetidas, proporcionando a capacidade de formar fibras. Tipicamente, as cadeias dos polímeros são lineares, ramificadas ou reticuladas. Num polímero reticulado, as diferentes cadeias

encontram-se unidas por ligações covalentes e a sua massa molar é muito elevada, uma vez que o processo de reticulação consiste em ligações químicas entre moléculas poliméricas adjacentes. Este processo pode ocorrer naturalmente, por proximidade das cadeias, ou por adição de agentes de reticulação (moléculas com duas ou mais ligações duplas). A reticulação de polímeros de cadeia linear provoca o seu endurecimento, mantendo a sua forma, e torna-os insolúveis em solventes que dissolvem o polímero de cadeia linear. ^{[29], [31]}

Os polímeros podem ser de origem natural ou sintética, sendo ambos utilizados em soluções fiadas pela técnica de *electrospinning* (isolados ou como mistura dos dois). Com o aumento da consciência ambiental, a utilização de materiais à base de polímeros naturais e biodegradáveis é cada vez mais frequente em substituição dos materiais sintéticos comumente usados. ^{[3], [29]}

Os polímeros naturais provêm de fontes renováveis como plantas, animais e microrganismos. A disponibilidade de biopolímeros é abundante na natureza e alguns apresentam custos relativamente baixos. A celulose, a hemicelulose, a lenhina, a pectina, a quitina, e a queratina são os polímeros mais abundantes na Terra. Nos últimos anos, a utilização de polímeros naturais, isoladamente ou em combinação com polímeros sintéticos, atraiu muito interesse em relação à produção de nanofibras por *electrospinning*. ^{[6], [29]}

Atualmente, a literatura científica refere mais de cinquenta polímeros diferentes utilizados com sucesso na produção de fibras ultrafinas pela técnica de *electrospinning*. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de polímeros, renováveis e outros de interesse, reportados na literatura com vista a produção de nanofibras pelo método referido. Alguns polímeros renováveis são utilizados diretamente na produção de fibras, enquanto outros precisam de outro polímero, o qual terá a função de matriz, para a fição ser possível. Um dos critérios importantes para ser possível a obtenção de nanofibras por *electrospinning*, a partir de um dado polímero, é a seleção adequada do solvente. ^{[6], [14], [19]}

Observando os exemplos da Tabela 2, verifica-se que a maioria dos solventes, necessários para a dissolução dos polímeros, é perigosa tanto para o ambiente, quando descartados ou por libertação de vapores para a atmosfera, como para o próprio operador, aquando da manipulação do produto. Dos polímeros identificados, apenas o álcool polivinílico (PVA) tem a capacidade de se dissolver em água.

Tabela 2 – Exemplos de polímeros utilizados na produção de nanofibras pela técnica de *electrospinning*, respetivos solventes (ou misturas) e possíveis aplicações

Polímeros	Solvente/Mistura de solventes	Perspetiva de Aplicação	Referência
Poliuretano	Dimetilformamida	Roupas de proteção	[14]
PVA	Água destilada	Suportes para engenharia de tecidos; filtros	[14], [32] a [34]
Acetato de celulose	Ácido acético/água Acetona/Dimetilacetamida	Membranas de afinidade; sensores; roupas de proteção; reforço para nanocompósitos	[14], [35]
Celulose	N-óxido de N-metilmorfolina Cloreto de lítio Líquidos iónicos com ou sem co-solventes, como a dimetilformamida, a dimetilacetamida ou o dimetil sulfóxido	Suportes para engenharia de tecidos; curativos; membranas de filtração; engenharia alimentar; engenharia têxtil	[35] a [38]
Etilcelulose	2, 2, 2 – trifluoretanol	Libertação controlada de fármacos	[39]
Hidroxiopropil metilcelulose	2, 2, 2 – trifluoretanol	Aplicações biomédicas: curativos ou sistemas de administração de medicamentos	[39]
Quitosano	Ácido acético/água	Membranas para cicatrização; regeneração de nervos e ossos	[40] a [42]
PVA/NFC	Água	Produção de materiais compósitos	[33], [43]
PEO/ Colagénio	Ácido clorídrico	Cicatrização de feridas, engenharia de tecidos e agentes hemostáticos	[14]
Colagénio	Hexafluoro-2-propanol	Suportes para engenharia de tecidos	[14]
PMMA/NCC	N, N – Dimetilformamida	–	[44]
PMMA	Tetrahidrofurano; Acetona; Clorofórmio	–	[33]

Deste modo, a produção de compósitos de PVA com um polímero natural, como a celulose, torna-se atrativa, uma vez que: a celulose é a matéria-prima mais abundante e de baixo custo; a celulose pode ser usada como agente de reforço sem recorrer a derivados, a solventes poluentes e/ou a solventes pouco adequados ao processo de *electrospinning* (em relação a volatilidade do solvente); o produto final é biodegradável; o solvente usado para dissolver o

polímero da matriz é “amigo” do ambiente; as nanofibras resultantes apresentam potencial de aplicação em diversas áreas, incluindo na Engenharia de Tecidos.

2.2.1. Produção de compósitos: PVA/NFC

Um compósito pode ser definido como um material estrutural constituído por, pelo menos, dois materiais distintos: uma matriz (ou fase contínua) e um reforço (ou fase dispersa). A matriz é responsável pela estrutura principal e atua como suporte para o agente de reforço. Por outro lado, a fase dispersa provoca uma melhoria das propriedades globais da matriz (maior força e rigidez; maior estabilidade térmica; entre outras melhorias). Deste modo, esta interação permite a preparação de materiais com excelentes propriedades que não são exibidas pelos constituintes individuais e que resulta da combinação de ambos. ^{[7], [45]}

Em materiais compósitos poliméricos, o material de reforço é retido pela matriz e determina as propriedades globais. Os materiais de reforço dos compósitos podem ser fibras ou partículas, enquanto a matriz pode ser constituída por diversos polímeros dependendo da aplicação pretendida. Nos compósitos poliméricos reforçados com fibras, as fibras utilizadas como agente de reforço podem ser de origem natural ou sintética ou uma combinação de ambas. No caso dos compósitos poliméricos reforçados com partículas, o reforço consiste em partículas de diferentes dimensões. Existe também a possibilidade de usar os dois tipos de reforço simultaneamente, partículas e fibras, dependendo da aplicação. ^{[3], [45]}

Os biocompósitos correspondem a uma combinação de uma fase dispersa (por exemplo: fibras, partículas ou biomoléculas) com uma matriz polimérica, em que, pelo menos, um destes componentes é proveniente de uma fonte renovável. ^[7] Os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais oferecem muitas vantagens sobre os seus homólogos sintéticos e materiais tradicionais à base de metal, tais como: maior resistência, flexibilidade, facilidade de processamento, reciclagem e preocupação ecológica. ^{[3], [45]}

De acordo com o reportado na literatura, a produção de compósitos de PVA e de nanofibrilas de celulose é viável, tanto na forma de nanofibras produzidas por *electrospinning* como por formação de filmes. ^[8]

2.2.1.1. Celulose

A celulose é um polímero natural e abundante na natureza, constituindo uma matéria-prima de baixo custo. Este polímero é considerado um potencial candidato para substituir os polímeros à base de petróleo, devido às suas propriedades ecológicas, tais como: biodegradabilidade, biocompatibilidade e capacidade de renovação. Estas características tornam a celulose atrativa, em várias aplicações de muitos setores da indústria moderna, para a produção de produtos tecnológicos biocompatíveis e ambientalmente sustentáveis. [4], [8], [39], [46], [47]

Este polímero pode ser encontrado em diversas fontes de plantas (existindo na forma quase pura nas fibras de algodão) e algas, animais marinhos (como tunicados) e alguns microrganismos (como bactérias). [48], [49]

A celulose encontra-se presente em diferentes partes da planta: madeira, sementes, folhas, frutos, caules e raízes. Contudo, nas plantas, a celulose encontra-se associada a outros materiais, como a lenhina e a hemicelulose. Normalmente, as fibras celulósicas naturais contêm entre 60 % e 70 % de celulose. [3], [48]

As paredes das células das plantas, Figura 11, como um exemplo de compósitos biológicos, consistem em fibrilas de celulose semicristalinas que servem como elemento estrutural, enquanto a hemicelulose, a lenhina e a pectina atuam como matriz. Todas as fibras naturais são, em diferentes graus, de natureza hidrofílica. Isto é atribuído principalmente à presença de lenhina e celulose na sua estrutura, que contêm grupos hidroxilo fortemente polarizados. Dependendo da disposição das fibrilas de celulose e da composição química das paredes celulares da planta, estes compósitos podem ser muito flexíveis e apresentar maior força e rigidez. [6], [48]

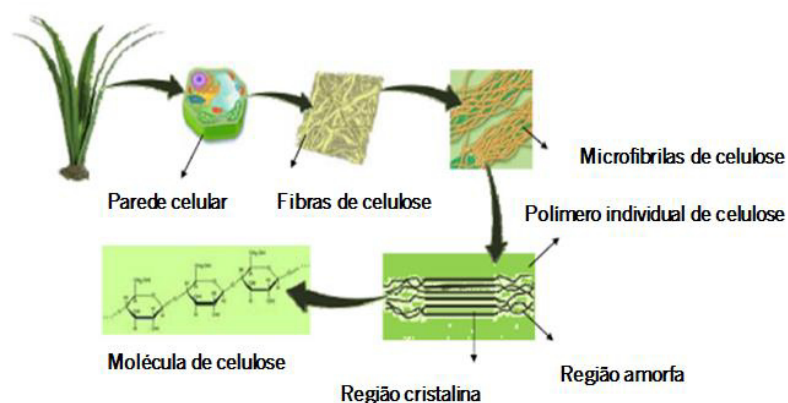


Figura 11 – Estrutura da celulose a nível macroscópico e a nível microscópico (Imagem adaptada da referência [8]).

Deste modo, a celulose é um componente importante em todas as fibras naturais, além de ser o principal constituinte da biomassa, representando anualmente cerca de $1,5 \times 10^{12}$ t da produção total de biomassa. As fibras naturais celulósicas e os seus respetivos compósitos poliméricos proporcionam muitas vantagens em relação aos materiais convencionais, como elevada resistência, flexibilidade, facilidade de processamento, reciclagem e consciência ecológica. ^{[6], [46], [50]}

Ao longo dos últimos anos, a utilização de nanomateriais à base de celulose, na forma de nanofibrilas, nanoagulhas ou nanocristais, tem atraído muito interesse na área da nanotecnologia, em particular, a celulose nanofibrilar devido às suas excelentes propriedades associadas à sua dimensão nanométrica. A nível estrutural, as nanofibrilas celulósicas consistem em agregados de cadeias paralelas e longas de macromoléculas de celulose, com diferentes microestruturas hierárquicas. As cadeias encontram-se estabilizadas lateralmente por ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo, dando origem a uma elevada rigidez e resistência estrutural. A região cristalina da celulose contribui para a sua força mecânica. ^{[46], [47], [51]}

Quimicamente, a celulose apresenta a seguinte fórmula química: $(C_6H_{10}O_5)_n$. ^[49] Trata-se de um polímero linear de cadeia longa constituído por unidades repetidas de D-glicopiranoses unidas por ligações glicosídicas β -1,4. A cadeia polimérica apresenta grupos hidroxilo livres nos carbonos C-2, C-3 e C-6. Com base nestes grupos e nos átomos de oxigénio dos anéis de piranose e das ligações glicosídicas, podem ser estabelecidas ligações de hidrogénio intramoleculares e intermoleculares, dando origem a estruturas ordenadas. ^{[7], [52]}

A disposição equatorial dos grupos hidroxilo na cadeia de celulose, projetados lateralmente ao longo da molécula, promove ligações de hidrogénio, as quais provocam o agrupamento das cadeias numa estrutura altamente alinhada, Figura 12. Nas regiões cristalinas são estabelecidas fortes ligações de hidrogénio, pelo que a fibra de celulose resultante possui características como boa resistência e insolubilidade na maioria dos solventes. O grau de ordem das moléculas pode diferir dando origem a zonas cristalinas diferentes. Nas regiões menos ordenadas, as cadeias encontram-se mais afastadas e mais disponíveis para o estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio com outras moléculas como, por exemplo, a água. Deste modo, a celulose possui uma estrutura capaz de absorver grandes quantidades de água, propriedade conhecida como higroscopia, promovendo o seu inchaço, mas não a sua dissolução. A cadeia de celulose possui

duas extremidades: uma redutora (unidade hemiacetal) e uma não-redutora (um grupo hidroxilo). [3], [8], [48]

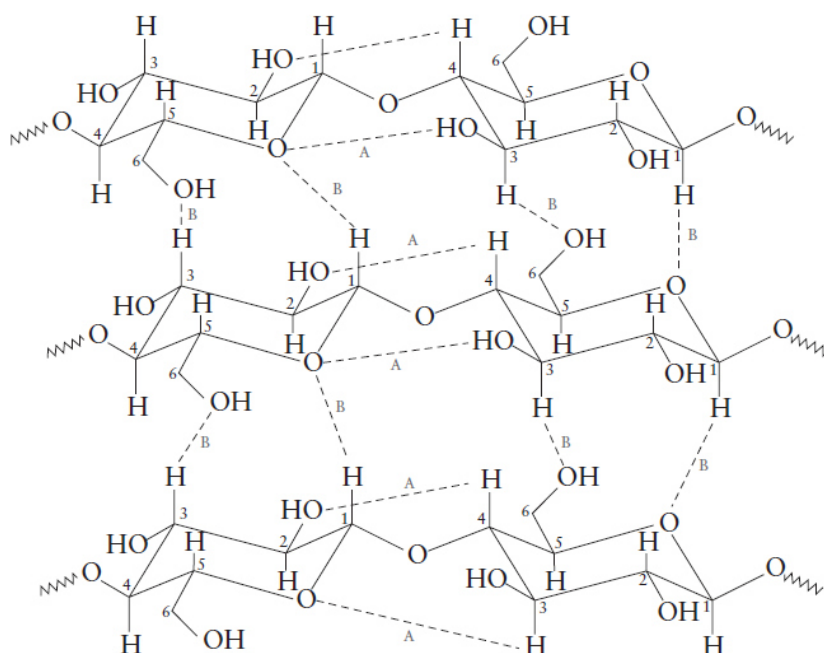


Figura 12 – Estrutura das ligações de hidrogênio na celulose, onde (A) representa as ligações intramoleculares ao longo das cadeias e (B) corresponde às ligações intermoleculares entre cadeias de celulose adjacentes (Imagem retirada da referência [7]).

A estrutura cristalina da celulose, devida às suas fortes ligações de hidrogênio a nível intermolecular e intramolecular, origina um polímero termicamente estável, com uma temperatura de fusão igual a 400 °C. [8], [53]

Quanto às dimensões da celulose, o diâmetro e o comprimento variam de acordo com a estrutura: a celulose microfibrilada pode apresentar um diâmetro entre 10 nm e 40 nm e um comprimento superior a 1 000 nm; as nanoagulhas de celulose podem ter diâmetros entre 2 nm e 20 nm e comprimento entre 100 nm e 600 nm; e a celulose microcristalina pode possuir diâmetros e comprimentos superiores a 1 000 nm. [46]

As nanofibrilas de celulose podem ser obtidas, por exemplo, por tratamento enzimático. A hidrólise enzimática pode ser aplicada consoante o objetivo:

- Para o tratamento da biomassa, utilizam-se enzimas como a pectinase, a hemicelulase e a ligninase para degradar os materiais não-celulósicos;
- Para a obtenção de nanofibras, podem ser usadas celulasas industriais, as quais correspondem a enzimas capazes de hidrolisar a celulose em elementos

estruturais menores: oligossacarídeos, celobiose e, por último, glucose, dependendo da atividade da enzima. ^[54]

Para o tratamento da biomassa, a hidrólise enzimática pode ser usada em combinação com um tratamento mecânico, permitindo a separação das fibrilas em nanofibrilas com menores diâmetros do que as que seriam obtidas por aplicação apenas do método mecânico. Assim, aplicam-se preparações multi-enzimáticas, as quais contêm enzimas capazes de degradar a celulose e outros polímeros que estejam presentes, tais como a pectina, a hemicelulose e a lenhina. Além disso, os processos enzimáticos evitam problemas de bloqueio durante o tratamento de homogeneização. ^{[54], [55]}

Por outro lado, para a obtenção de nanocelulose, uma das enzimas mais importantes é a endoglucanase. Esta enzima hidrolisa seletivamente as áreas amorfas da celulose, embora de modo aleatório nessas zonas, causando a quebra das fibras em fragmentos menores com diferentes frações do produto. Conseqüentemente, estas microfibrilas quebram em partes cristalinas de menores dimensões, as quais apresentam alto grau de cristalinidade. Assim, formam-se os nanocristais ou as nanofibrilas de celulose, podendo conter domínios alternados de regiões cristalinas e regiões amorfas, que não tenham sido completamente removidas. As áreas cristalinas da celulose, em contraste com as regiões amorfas, apresentam um grande número de ligações de hidrogénio, o que as torna mais resistentes à ação enzimática. ^{[49], [54], [55]}

Os pré-tratamentos têm sido desenvolvidos por alguns investigadores para resolver o problema do consumo de energia durante o processo. A hidrólise enzimática aplicada antes da moagem ou da homogeneização permite a redução do consumo de energia nestes processos, com conseqüente redução nos custos de produção de nanofibras. Os métodos enzimáticos são considerados “limpos”, ou seja, “amigos” do ambiente desde que não envolvam solventes ou reagentes químicos, ao contrário dos métodos convencionais de hidrólise ácida. ^{[54], [55]}

A utilização da celulose como material de reforço em nanofibras é cada vez mais atraente, devido às propriedades já referidas: elevada rigidez, alto grau de cristalinidade, resistência à tensão, baixo peso, biodegradabilidade, renovabilidade, não-toxicidade; além de apresentar baixo custo. Deste modo, as nanofibrilas de celulose podem ser utilizadas como material de reforço em nanocompósitos, de modo a melhorar as propriedades mecânicas da matriz polimérica e manter a biodegradabilidade e a biocompatibilidade das fibras produzidas. Por outro lado, as fibras celulósicas também podem apresentar desvantagens, tais como: absorção de humidade, baixa

compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas e variações na sua qualidade de acordo com o método de obtenção da nanocelulose. [6], [46] a [48], [50]

2.2.1.2. Álcool Polivinílico – PVA

O álcool polivinílico (do inglês *Poly(Vinyl Alcohol)* – PVA) é um polímero semicristalino, o qual apresenta biocompatibilidade, não-toxicidade e uma elevada hidrofiliçidade. Este polímero possui excelentes propriedades, das quais se destacam a solubilidade em água e a permeabilidade a gases. Trata-se de um polímero polihidroxiolo muito estudado por ser um bom formador de filmes e apresentar estabilidade térmica, resistência química e boa capacidade de processamento. [32], [56] a [58]

A dissolução deste polímero depende da natureza do solvente, da temperatura e do grau de hidrólise. Na literatura é ainda referido que a morfologia e o diâmetro das nanofibras de PVA obtidas por *electrospinning* variam de acordo com vários parâmetros, tais como: concentração da solução, massa molar, pH, adição de sais ou tensoativos, entre outros. [32]

A nível industrial, o PVA é obtido através da hidrólise do acetato polivinílico (remoção dos grupos acetato), pelo que se encontra disponível comercialmente com diferentes graus de hidrólise. A estrutura química resultante do PVA baseia-se na repetição das unidades representadas na Figura 13. O PVA possui a fórmula química $(C_2H_4O)_n$ e a presença e a quantidade de grupos acetato depende do seu grau de hidrólise. [32], [56]

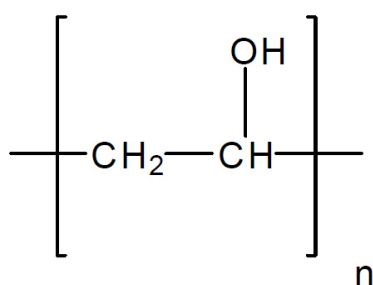


Figura 13 – Estrutura química do PVA após hidrólise do acetato polivinílico. O PVA é obtido a partir da dissolução do acetato polivinílico num álcool, como o metanol, e tratado com um catalisador alcalino, como o hidróxido de sódio. Como resultado do processo de hidrólise, ocorre a remoção dos grupos acetato a partir do acetato polivinílico, sem ocorrer a quebra da sua estrutura ao longo da cadeia (Imagem retirada da referência [59]).

De acordo com alguns estudos referidos na literatura, o grau de hidrólise interfere nas propriedades do PVA, pelo que este polímero com grau de hidrólise entre 87,0 % e 89,0 %

apresenta menor resistência mecânica e menor resistência à água do que o PVA com grau de hidrólise entre 98,0 % e 99,9 %. A interação do PVA com outros polímeros polares pode variar em função do grau de hidrólise, uma vez que a quantidade de grupos hidroxilo também varia. Além disso, foi reportado que as nanofibras produzidas por *electrospinning* a partir de PVA com grau de hidrólise entre 88,0 % e 96,0 % apresentaram um diâmetro muito menor (aproximadamente entre 190 nm e 220 nm) do que as nanofibras produzidas a partir de PVA com grau de hidrólise igual a 99,9 % (as quais apresentaram um diâmetro igual a 470 nm). Foi ainda verificado que o PVA com grau de hidrólise igual a 99,9 % apresenta uma baixa capacidade de fiação no processo de *electrospinning*, devido à maior tensão superficial e à tendência do PVA de sofrer gelificação através de ligações fortes de hidrogénio. ^{[32], [56]}

Deste modo, o aumento do grau de hidrólise do PVA promove a obtenção de fibras com maiores diâmetros. Por outro lado, o aumento da concentração de PVA em água, a partir de um determinado valor (cerca de 10 %, em fração mássica), provoca um grande aumento no valor da viscosidade das soluções. ^[32]

Apesar de o PVA permitir uma boa produção de nanofibras por *electrospinning*, a sua aplicação encontra-se limitada dada a sua elevada hidrofiliçidade, visto que ocorre a dissolução imediata da membrana fibrosa quando em contato com a água. De modo a melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à água das membranas obtidas, geralmente, recorre-se à modificação das fibras de PVA por reticulação física ou química. ^{[32], [43]} A reticulação de polímeros é muito usada na engenharia de materiais, uma vez que promove uma excelente estabilidade térmica e mecânica dos produtos finais. ^[60] A utilização de um agente de reticulação químico permite a formação de moléculas com uma estrutura tridimensional que pode evitar a dissolução do polímero em água, devido ainda à diminuição dos grupos hidroxilo (hidrofilicos). De acordo com o reportado na literatura, o anidrido maleico é o agente de reticulação mais eficaz na reticulação do álcool polivinílico durante o processo de *electrospinning*. ^[57]

O anidrido maleico (do inglês *Maleic Anhydride* – MA) é um composto orgânico com a seguinte fórmula química: $C_4H_2O_3$. ^[61] De acordo com a Figura 14, o PVA e o MA reagem, formando tanto mono-ésteres como (bis)-ésteres durante o ensaio de *electrospinning*. A reação de esterificação do PVA com o agente reticulante é um processo lento, o qual pode ocorrer por tratamento térmico ou por radiação UV. No entanto, de acordo com a literatura, o MA reticula eficazmente o PVA durante o processo de *electrospinning*. Os resultados indicaram que a rápida

evaporação da água (usada como solvente) aliada à aplicação de um elevado campo elétrico durante o processo promovem a reação de esterificação. Por um lado, o campo elétrico pode aumentar a atividade química das moléculas e, por outro lado, a evaporação rápida da água pode também aumentar a constante de equilíbrio, de modo a que a reação de esterificação do PVA e MA seja eficiente durante o processo de *electrospinning*.^[57]

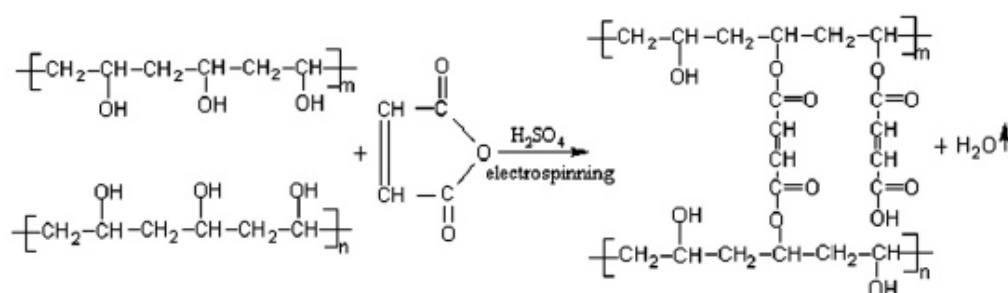


Figura 14 – Representação esquemática da reação de esterificação entre o PVA e o MA, na qual o ácido sulfúrico foi usado como catalisador (Imagem retirada da referência [57]).

Por outro lado, o *electrospinning* constitui um método promissor na produção de fibras compósitas de celulose com outro polímero. A produção de nanocompósitos, a partir de polímeros sintéticos como o PVA, é uma estratégia eficaz que permite uma melhoria das propriedades estruturais e funcionais das nanofibras, mantendo a biodegradabilidade e a biocompatibilidade do produto final.^{[43], [62]} O PVA pode ser reforçado com celulose nanofibrilar para melhorar as suas propriedades térmicas e mecânicas e reduzir a absorção de água, uma vez que ambos possuem uma grande quantidade de grupos hidroxilo, assegurando uma satisfatória interação interfacial por ligações de hidrogénio.^{[43], [56], [63]}

Deste modo, é possível distinguir dois métodos para melhorar as propriedades mecânicas das nanofibras de PVA produzidas por *electrospinning* e, consequentemente, o seu desempenho nas respetivas aplicações: métodos de reticulação química ou produção de nanocompósitos de base natural.^[43]

2.2.1.3. Exemplos de aplicação de nanofibras de PVA produzidas por *electrospinning*

As nanofibras à base de PVA podem ser usadas em materiais de filtração, aplicações biomédicas, sistemas de libertação de fármacos, cosméticos, produtos alimentares, membranas de filtração e roupas protetoras.^{[34], [56], [58]} O *electrospinning* de soluções de PVA tem sido muito estudado para a preparação de filtros ultrafinos de separação, membranas biodegradáveis e fibras inorgânicas.^[32]

Um exemplo de aplicação é a produção de filtros à base de PVA para aplicações em tratamentos de água. Estes filtros são eficazes, dada a natureza altamente polar do PVA que minimiza o *fouling* provocado por contaminantes hidrofóbicos contidos no efluente, o qual é um problema recorrente em superfícies não-polares. Assim, os contaminantes são retidos na membrana de filtração, mas não ficam adsorvidos no filtro, não diminuindo a sua eficiência por um período maior de tempo. Contudo, devido à natureza hidrofílica do PVA, as membranas devem ser modificadas para minimizar a sua dissolução em água, quando o destino é este tipo de aplicações. Existem vários métodos para melhorar a integridade mecânica do PVA como, por exemplo, tratamentos térmicos, tratamento por radiação UV ou reticulação química. ^{[64], [65]}

Outra aplicação das nanofibras produzidas por *electrospinning* à base de PVA é a sua utilização na produção de suportes para engenharia de tecidos. O processo de *electrospinning* permite a produção de uma fibra contínua, de reduzido diâmetro e altamente porosa, o que torna as membranas obtidas muito semelhantes à matriz extracelular natural. ^{[36], [66]} Estas características promovem as interações celulares e, conseqüentemente, a formação de novos tecidos. ^[36] Por outro lado, o PVA pode ser utilizado para formar um suporte principal fibroso, enquanto a adição de componentes naturais, como o ácido hialurônico ou o quitosano, garantem uma melhor adesão ao suporte e facilitam o crescimento celular. ^[12]

Assim, a produção de suportes para engenharia de tecidos é possível, uma vez que através do método de *electrospinning* são produzidas nanofibras capazes de imitar com sucesso a estrutura e os componentes da matriz extracelular presente no corpo humano, bem como outras propriedades de tecidos nativos. ^{[12], [36]} A matriz extracelular consiste numa rede reticulada de colagénio e de fibrilas de elastina, as quais constituem a estrutura mecânica, intercaladas com glicosaminoglicanos, os quais interagem bioquimicamente com os outros componentes. As proteínas estruturais (colagénio e fibrilas de elastina) apresentam diâmetros a partir dos 10 nm e podem ultrapassar os 100 nm, encontrando-se retorcidos de modo a formarem uma rede de não-tecido, a qual será responsável pela suficiente resistência e elasticidade dos tecidos. Esta matriz pode apresentar uma diversidade notável, uma vez que podem estar presentes vários tipos de biomacromoléculas, com diferentes níveis de organização. No entanto, a característica fundamental da matriz extracelular nativa baseia-se no facto de os seus componentes internos e das estruturas da membrana base da matriz porosa apresentarem dimensões à escala nanométrica. ^[12] Contudo, as membranas obtidas por *electrospinning* exibem um pobre desempenho mecânico, representando uma das limitações para a sua aplicação. ^[36]

Posto isto, o processamento de polímeros biocompatíveis na forma de nanofibras constitui a etapa inicial para a produção de um suporte capaz de imitar algumas características estruturais da matriz extracelular nativa, tendo em conta as propriedades mecânicas e biológicas. As propriedades já mencionadas do PVA constituem um bom ponto de partida para a sua aplicação neste tipo de suportes. O PVA apresenta também a capacidade de auto-reticulação, a qual corresponde a uma capacidade de carga/transporte essencial ao processo de *electrospinning*. Foi reportado na literatura que as nanofibras de PVA apresentam boas propriedades elásticas, permitindo a sua aplicação em suportes direcionados para a pele e regeneração de tecidos. Estas propriedades promovem a diferenciação celular, a qual é essencial ao processo de regeneração de tecidos. ^[12]

2.3. Técnicas de caracterização de soluções e de nanofibras

As nanofibras podem ser caracterizadas ao nível das suas propriedades morfológicas, químicas, térmicas, físicas e mecânicas com recurso a diferentes análises. ^{[14],[17]}

As propriedades morfológicas das nanofibras como o diâmetro, a distribuição de diâmetro, a orientação e a morfologia das fibras (por exemplo, forma de corte transversal e rugosidade de superfície) podem ser caracterizadas por Microscopia Eletrónica de Varrimento, Microscopia Eletrónica de Transmissão e Microscopia de Força Atómica. A Figura 15 apresenta exemplos de estruturas de nanofibras observadas através de cada uma destas técnicas. A Microscopia de Força Atómica pode também ser usada para caracterizar a rugosidade das fibras e não requer que a amostra se encontre em estado seco, como a Microscopia Eletrónica de Varrimento. Outro parâmetro é a porosidade: o tamanho do poro e a porosidade das membranas de nanofibras são importantes, por exemplo, para aplicações em filtros ou vestuário de proteção. A medição do tamanho do poro pode ser realizada, por exemplo, por um porómetro de fluxo capilar. ^{[14],[17]}

Por outro lado, a composição química e a estrutura molecular das nanofibras podem ser caracterizadas pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e de Ressonância Magnética Nuclear. Deste modo, em nanofibras produzidas a partir de dois materiais diferentes é possível detetar a estrutura de cada um deles, bem como a interação intermolecular. ^{[14],[17]}

O comportamento térmico das membranas pode ser investigado por Análise Termogravimétrica e por Calorimetria Diferencial de Varrimento. ^{[14],[17]}

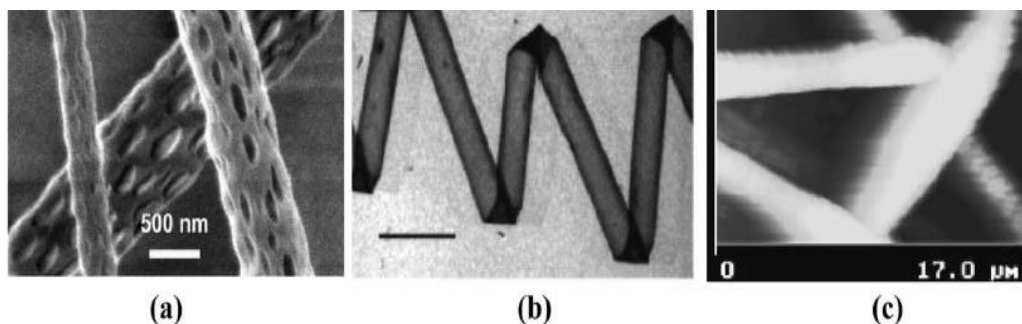


Figura 15 – Exemplos de imagens obtidas por diferentes análises de caracterização. A imagem (a) diz respeito à estrutura das nanofibras quando observadas por Microscopia Eletrônica de Varrimento, a imagem (b) foi obtida na análise de uma nanofibra por Microscopia Eletrônica de Transmissão e a imagem (c) corresponde à visualização de nanofibras por Microscopia de Força Atômica (Imagem retirada da referência [14]).

Na caracterização física, as propriedades de transporte de vapor e de permeabilidade ao ar das nanofibras são medidas através de um aparelho designado por Célula de Permeação Dinâmica de Vapor de Água. ^{[14], [17]}

Quanto à caracterização mecânica, esta é normalmente feita por Análise Mecânica Dinâmica, a qual permite avaliar o comportamento viscoelástico das membranas obtidas. ^{[14], [17]}

Quanto às soluções com celulose, é reportado na literatura que uma forma de avaliar a presença e a dispersão das nanofibrilas é por visualização de uma amostra da solução com recurso à Microscopia Ótica com luz polarizada. O uso do microscópio ótico com luz polarizada permite detetar e visualizar a presença da celulose na amostra, por ser um material birrefringente. ^{[67] a [69]}

No presente projeto, serão utilizadas as técnicas seguintes: Microscopia Eletrônica de Varrimento, Análise Termogravimétrica, Calorimetria Diferencial de Varrimento, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Microscopia Ótica com luz polarizada. Estas técnicas permitem uma caracterização e avaliação global das nanofibras produzidas por *electrospinning*, bem como uma avaliação da dispersão das nanofibrilas de celulose nas soluções preparadas.

3. Materiais e Métodos

Nesta secção, serão apresentados os materiais utilizados na execução do trabalho experimental, bem como as condições em que decorreram os métodos utilizados para a produção e caracterização das nanofibras obtidas.

Os materiais para a produção das nanofibras compósitas parcialmente renováveis foram selecionados após uma pesquisa alargada dos polímeros utilizados normalmente em *electrospinning* e dos respetivos solventes. A partir dos exemplos da Tabela 2, verificou-se que existe uma diversidade de polímeros com potencial de utilização por via desta técnica para a produção de fibras de base renovável. Contudo, a maioria só se dissolve em solventes considerados agressivos, perigosos e poluentes, pelo que os resíduos requerem tratamento e deve ser efetuada a extração dos vapores libertados. Deste modo, a seleção do polímero para a matriz das nanofibras foi feita com base no impacto do solvente no meio ambiente. Assim, de todos os polímeros apresentados, o PVA foi o polímero mais apelativo pelo facto de ser solúvel em água e, de acordo com a literatura, apresenta uma boa produção de fibras por *electrospinning*. A água é um solvente universal, natural e não-polvente. Também foi reportado que o PVA apresenta uma boa interação com as nanofibrilas de celulose, usadas como agente de reforço para a produção de nanofibras compósitas.

A dissolução do PVA depende da natureza do solvente, da temperatura, bem como do grau de hidrólise do polímero. A água destilada como solvente é favorável na sua dissolução, uma vez que a presença de grupos polares no PVA (grupos hidroxilo) permite a formação de ligações de hidrogénio com as moléculas de água. Por outro lado, como o PVA é um polímero semicristalino, a sua solubilidade aumenta na presença de elevadas temperaturas, as quais são capazes de romper as fortes ligações de hidrogénio intermoleculares e intramoleculares existentes nas cadeias do polímero. No ensaio de *electrospinning*, durante o trajeto do jato em direção ao coletor, tais ligações podem ser reestabelecidas por evaporação do solvente. ^{[32], [58]}

Deste modo, o estudo do presente projeto baseou-se na produção de membranas compósitas por *electrospinning* a partir de PVA (matriz) com nanofibrilas de celulose (agente de reforço), para ultrapassar a dificuldade de fiação da celulose pura e evitar o uso de derivados e solventes não voláteis. O estudo incidiu ainda na comparação de nanofibras produzidas a partir de PVA reticulado com MA com as nanofibras compósitas de PVA/NFC, para averiguar se o agente

de reforço natural teria o mesmo efeito que um agente reticulante químico nas propriedades finais das membranas. Foi ainda adicionado em simultâneo MA e NFC para averiguar os efeitos resultantes da mistura nas propriedades das nanofibras.

3.1. Materiais

O polímero utilizado como matriz nas nanofibras compósitas foi o álcool polivinílico – PVA – com grau de hidrólise entre 87,0 % e 90,0 % e massa molar entre 30 kg mol^{-1} e 70 kg mol^{-1} , da Sigma-Aldrich. A escolha do grau de hidrólise do PVA teve em conta o que foi mencionado na literatura sobre o estudo deste parâmetro (grau de hidrólise) para a fição deste tipo de soluções por *electrospinning*, uma vez que um grau de hidrólise superior poderia condicionar ou mesmo impedir a realização dos ensaios. ^[32]

O agente reticulante utilizado foi o anidrido maleico – MA – com massa molar igual a $98,06 \text{ g mol}^{-1}$ da Sigma-Aldrich. O anidrido maleico foi o agente de reticulação selecionado, uma vez que foi referido na literatura como sendo o mais eficaz na reticulação do PVA durante o processo de *electrospinning*.^[57] O ácido sulfúrico (H_2SO_4), com concentração entre 95 % e 97 %, foi adquirido a partir da Sigma-Aldrich e foi usado como catalisador na reação entre o PVA e o MA.

As nanofibrilas utilizadas como agente de reforço foram provenientes de uma solução previamente preparada, com concentração mássica igual a 2 %, a qual foi disponibilizada pelo CeNTI. As NFC foram obtidas pelo método enzimático.

3.2. Preparação das soluções

As soluções com PVA foram preparadas por dissolução do PVA (em pó) em água destilada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, sob forte agitação magnética (a $1\ 000 \text{ min}^{-1}$), durante aproximadamente 8 h. A adição de PVA foi feita lentamente e, após a sua dissolução completa, cada solução foi mantida em agitação até atingir a temperatura ambiente.

Para a preparação das soluções de PVA com MA, começou-se por preparar uma solução de PVA, como descrito anteriormente, à qual é posteriormente adicionada uma quantidade adequada de ácido sulfúrico para manter o pH da solução entre 2 e 3. Depois, foi adicionado o MA e a solução permaneceu sob agitação magnética (a 800 min^{-1}) para homogeneizar completamente a mistura.

Quanto à preparação das soluções com o agente de reforço, estas foram preparadas a partir de soluções de PVA ou a partir da solução de PVA e MA, às quais foram adicionados diferentes volumes da solução com nanofibrilas de celulose, de acordo com o μ_{NFC} pretendido. Após a adição do agente de reforço à solução pretendida, a mistura foi mantida em agitação magnética (a 800 min^{-1}) durante 1 h para garantir uma boa homogeneização da mistura. Antes dos ensaios de *electrospinning*, as soluções foram submetidas a 10 min de ultrassons, com recurso ao equipamento ULTRASONS H-D, para uma melhor dispersão das NFC. As soluções preparadas foram conservadas no frigorífico.

Para os estudos preliminares dos ensaios de *electrospinning*, foram preparadas soluções com fração mássica de PVA igual a 8 %, 11 %, 12 %, 14 % e 20 %. Face às observações registadas no decorrer destes estudos, expostas no capítulo seguinte, optou-se posteriormente por estudar com maior detalhe as soluções de PVA com frações mássicas de 8 %, 11 % e 14 %. Quanto às soluções de PVA com MA, os estudos preliminares incidiram nas soluções com fração mássica de PVA igual a 8 % e a 14 %, com $z_{MA} = 20:1$. O estudo prosseguiu com a solução com $x_{PVA} = 14 \%$ e $z_{MA} = 20:1$. As soluções com agente de reforço foram testadas com frações volumétricas de NFC iguais a 1 %, 3 %, 5 %, 10 % e 20 %. Esta gama de valores consistiu também num estudo preliminar, onde se pretendeu avaliar o máximo de celulose que era possível adicionar à solução e o seu impacto no ensaio de *electrospinning*. Com base nas observações feitas durante os ensaios preliminares, os estudos seguintes foram feitos com $\mu_{NFC} = 1 \%$ e 3 %.

Os valores das massas e dos volumes utilizados na preparação das soluções, bem como os respetivos cálculos, encontram-se no Anexo A.

3.3. Caracterização das soluções

As soluções preparadas foram caracterizadas quanto à viscosidade dinâmica e à condutividade elétrica. Para cada uma das análises, as medições foram efetuadas em triplicado, como forma de determinar o erro associado. Para a medição da viscosidade dinâmica, foi utilizado um viscosímetro Brookfield, o Fungilab Smart Series Rotational Viscometer, e, para a medição da condutividade elétrica das soluções, utilizou-se o condutivímetro Thermo Scientific ORION 4 STAR.

Na determinação da viscosidade, utilizou-se inicialmente o *spindle* L1, Figura 16, para avaliar a viscosidade das soluções. O *spindle* L1 permite medir viscosidades desde 60 mPa s , a 100 min^{-1} , até $20\,000 \text{ mPa s}$, a $0,3 \text{ min}^{-1}$. À medida que a frequência de agitação diminui, é

possível a leitura de valores de viscosidade mais altos. Verificou-se que, para as soluções com $x_{PVA} = 14\%$, apenas era possível a leitura da viscosidade a 12 min^{-1} . Contudo, a baixas frequências de agitação, a medição não é tão rigorosa e o processo torna-se mais lento. Assim, para as soluções mais viscosas, alterou-se o *spindle* para o L2, Figura 16, o qual permite leituras de viscosidade desde 300 mPa s , a 100 min^{-1} , até $100\,000\text{ mPa s}$, a $0,3\text{ min}^{-1}$, pelo que os valores são obtidos muito mais rapidamente dadas as frequências de agitação mais elevadas. O *spindle* L2 foi o utilizado para as medições de viscosidade das soluções com $x_{PVA} = 14\%$, enquanto as soluções com $x_{PVA} = 8\%$ e $x_{PVA} = 11\%$ foram avaliadas com o *spindle* L1, uma vez que os valores de viscosidade destas últimas eram muito mais baixos, não sendo necessária a troca de *spindle*.

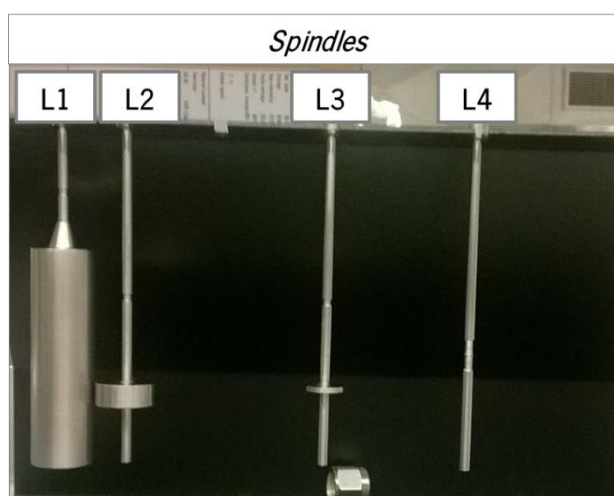


Figura 16 – Diferentes tipos de *spindles* para a medição da viscosidade no viscosímetro Fungilab Smart Series Rotational Viscometer. A seleção do *spindle* depende da viscosidade da solução em análise, pelo que o *spindle* L1 é usado em soluções pouco viscosas e, à medida que a viscosidade das soluções aumenta, utilizam-se os *spindles* seguintes até ao L4, o qual é adequado para soluções de elevada viscosidade (para o L4, por exemplo, a 100 min^{-1} é possível medir viscosidades até $6\,000\text{ mPa s}$, e quanto menor a frequência de agitação utilizada, maior será o valor de viscosidade lido).

A dispersão das nanofibrilas de celulose em solução foi avaliada por microscopia ótica com luz polarizada. O equipamento utilizado foi o Microscópio Ótico Leica DM 2500M, existente nas instalações do CeNTI. Para observar as amostras com luz polarizada foram adicionados dois filtros polarizadores ao microscópio ótico. A observação das amostras foi feita a partir de uma gota, de cada solução com NFC, numa lâmina de vidro coberta por uma lamela. As imagens da celulose nas soluções foram obtidas por um sistema digital de imagem.

Num microscópio de polarização, a formação da imagem baseia-se na capacidade de interação da luz polarizada com as ligações polarizáveis de moléculas ordenadas. As estruturas bem alinhadas apresentam-se normalmente brilhantes sob um fundo escuro. ^[70]

Os materiais birrefringentes apresentam uma estrutura molecular altamente alinhada e possuem a capacidade de dividir os raios individuais da luz em dois raios por refração. A birrefringência pode ser usada em microscopia com luz polarizada para alcançar a interferência dos dois raios, o que pode resultar em efeitos de cor e iluminação de estruturas, permitindo detectar a presença de fibras e de cristais numa amostra. Como exemplos de materiais birrefringentes destacam-se as amostras biológicas, como a celulose. ^{[71] a [73]}

Deste modo, um microscópio ótico normal precisa de dois componentes adicionais para efetuar a microscopia de luz polarizada para a detecção de birrefringência. Portanto, é necessário inserir dois filtros de polarização no trajeto do feixe de luz do microscópio. O primeiro filtro de polarização produz a luz polarizada para iluminar a amostra e o segundo filtro de polarização, o analisador, restringe a luz detectada para luz refratada. Os filtros de polarização posicionam-se em planos paralelos para se conseguir a chamada "posição escura". Assim, garante-se que apenas a luz que atravessa a amostra será visível. ^{[71], [72], [74]}

3.4. *Electrospinning*

Os ensaios de *electrospinning* foram realizados num equipamento de *electrospinning* NF-103 da MECC, Figura 17, à temperatura ambiente. Para alimentação da solução ao processo de fiação, foi utilizada uma seringa de 10 mL e agulhas de precisão, elencadas no texto abaixo.

Antes de terem sido estabelecidos os valores para os diferentes parâmetros de equipamento avaliados, e construção da respetiva matriz de resultados, foi feito inicialmente um estudo para averiguar quais os potenciais valores que proporcionariam a obtenção de uma membrana de fibras visualmente uniforme para cada uma das soluções, com 2 h de deposição, e para os quais o gotejamento durante o ensaio fosse o mínimo possível. As soluções testadas foram as já mencionadas anteriormente no subcapítulo 3.2.

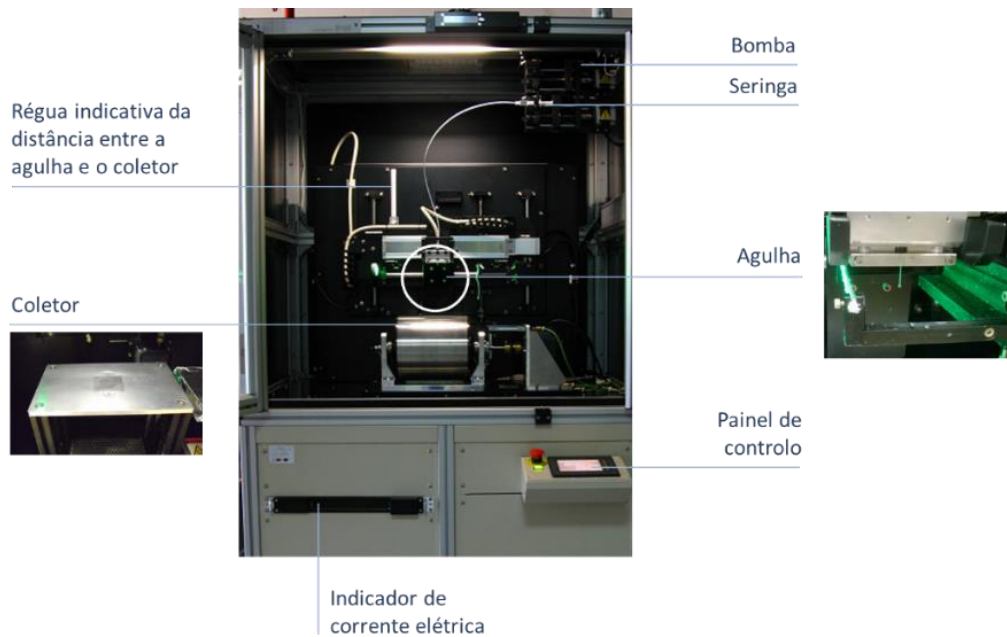


Figura 17 – Equipamento de *electrospinning* NF-103 da MECC existente nas instalações do CeNTI e utilizado nos ensaios para a produção de nanofibras.

Assim, a tensão aplicada foi testada entre 12 kV e 26 kV, o caudal de alimentação entre 0,1 mL h⁻¹ e 0,5 mL h⁻¹ e a distância entre a agulha e o coletor entre 11,0 cm e 18,5 cm. Estes parâmetros foram avaliados utilizando duas agulhas diferentes: uma de menor diâmetro, 22 GA GP.0.16x1.0, e outra de maior diâmetro, 20 GA GP.023x1.0. Observou-se melhores resultados com a agulha de menor diâmetro, pelo que esta foi mantida nos ensaios seguintes. Os coletores utilizados no estudo foram o prato com folha de alumínio e o cilindro rotativo, Figura 18.

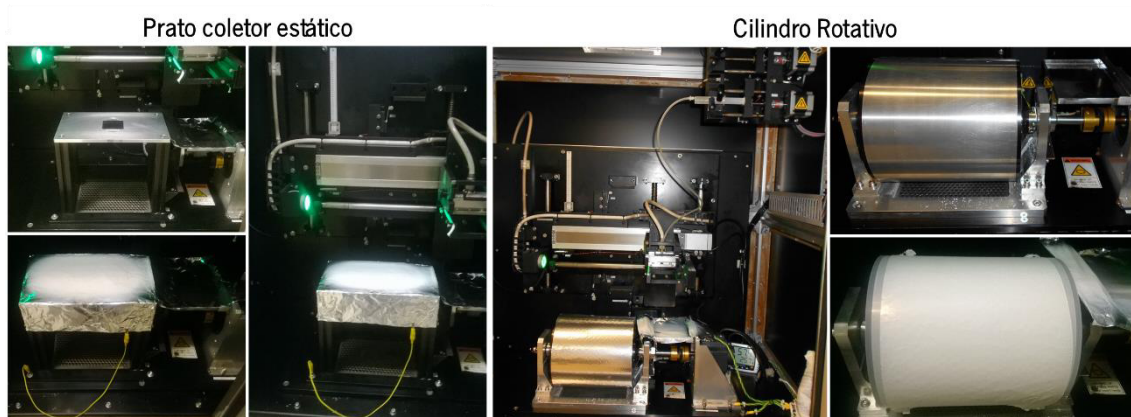


Figura 18 – Fotografias dos coletores utilizados nos ensaios de *electrospinning* para a produção de membranas de nanofibras: as três primeiras imagens à esquerda correspondem ao prato coletor com folha de alumínio e as três imagens à direita correspondem ao cilindro rotativo. A partir da imagem é possível visualizar as diferentes geometrias dos coletores, bem como o aspeto das membranas formadas.

Com base nas observações dos estudos preliminares, foi estabelecida uma matriz alvo de resultados para posteriores comparações e conclusões. Assim, após otimização da concentração da solução de PVA e de NFC, as soluções foram submetidas a *electrospinning* nas seguintes condições:

- Para avaliar o impacto da variação da tensão aplicada, foram obtidas membranas com tensão aplicada igual a 18 kV e a 24 kV, enquanto permaneciam fixos os restantes valores: caudal igual a 0,2 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm e o prato de alumínio como coletor.
- No caso da variação da distância entre a agulha e o coletor, foram obtidas membranas com distâncias iguais a 11,5 cm e 14,5 cm, enquanto permaneciam fixos os restantes valores: caudal igual a 0,2 mL h⁻¹, tensão aplicada igual a 24 kV e o prato de alumínio como coletor.
- Para estudar o efeito da variação do caudal de alimentação da solução polimérica na obtenção das nanofibras, foram obtidas membranas com caudais iguais a 0,2 mL h⁻¹ e 0,3 mL h⁻¹, enquanto permaneciam fixos os restantes valores: distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, tensão aplicada igual a 24 kV e o prato de alumínio como coletor.
- Por fim, a geometria do coletor foi alterada para verificar se ocorria algum tipo de modificação na estrutura das nanofibras obtidas pelo que foi utilizado um cilindro rotativo, enquanto permaneciam fixos os restantes valores: distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, tensão aplicada igual a 24 kV e o caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹. A comparação dos resultados foi feita com o coletor estático, prato de alumínio, nas mesmas condições.

O tempo de deposição das nanofibras foi de 8 h, de modo a obter membranas com uma espessura maior. Com os resultados obtidos, a partir destas condições, foi observada a influência da variação de cada parâmetro de equipamento para cada solução, por caracterização das membranas por SEM. Com os resultados obtidos por SEM, foi feita a seleção das melhores condições de produção de nanofibras para cada uma das soluções estudadas e essas membranas foram posteriormente analisadas por TGA, DSC e FTIR.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento – SEM

A Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy* – SEM) é um método usado para a obtenção de imagens de superfícies com elevada resolução, sendo utilizada eficazmente em microanálises e análises de falhas de materiais sólidos. Assim, é possível caracterizar amostras quanto à sua microestrutura, as quais podem ser compósitos, biomateriais, fibras, metais, ou outros. ^{[75] a [77]}

A análise da morfologia das nanofibras obtidas foi feita num equipamento SEM – XL Series, XL 30 ESEM Philips, existente nas instalações do CITEVE. As imagens captadas por eletrões secundários foram realizadas com uma tensão de aceleração de 25 kV. As amostras foram colocadas em *stubs*, previamente preparados com fita de carbono, e pulverizadas com ouro durante 5 ciclos, cada ciclo com a duração de 60 s, de modo a torná-las condutoras.

3.6. Análise Termogravimétrica – TGA

A Análise Termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis* – TGA) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estabilidade térmica de um material, ou a fração de componentes voláteis e a fração de componentes inorgânicos, por monitorização da alteração de massa que ocorre durante o aquecimento da amostra. O ensaio decorre na presença de uma atmosfera controlada, a qual pode ser constituída por um gás inerte, como o azoto, ou por um gás reativo, como o ar. Deste modo, a massa da amostra pode ser monitorizada como função da temperatura ou do tempo, sendo o resultado representado graficamente por uma curva térmica de TGA, a qual apresenta a perda de massa em função do tempo ou da temperatura. ^{[78] a [81]}

O estudo do comportamento térmico das membranas selecionadas, por análise Termogravimétrica, foi executado num equipamento Perkin-Elmer Pyris 1 TGA. Além disso, foi ainda avaliado o comportamento térmico das nanofibrilas de celulose puras. Estas foram obtidas por secagem da solução com NFC numa placa de Petri durante 2 dias, à temperatura ambiente, formando um filme.

Os ensaios de caracterização foram realizados em atmosfera de azoto, com um fluxo de 20 mL min⁻¹, à taxa de aquecimento igual a 10 °C min⁻¹, com temperatura inicial igual à temperatura ambiente até serem atingidos os 900 °C. Para efetuar a análise, a amostra foi colocada num pequeno cadinho ligado a uma microbalança (termobalança), o qual foi posteriormente aquecido de maneira controlada. A massa de cada membrana analisada foi,

aproximadamente, igual a 3,5 mg. O gráfico com os resultados obtidos corresponde à perda de massa, dada em percentagem, em função da temperatura.

3.7. Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (do inglês *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) também é uma ferramenta fundamental em análise térmica. O DSC permite a medição do fluxo de calor que passa para a amostra ou que por ela é libertado, como uma função da temperatura ou do tempo. A amostra é colocada num porta-amostras de alumínio, o qual sofre um aquecimento e/ou arrefecimento de forma controlada. De igual modo, simultaneamente o mesmo acontece com um material de referência (porta-amostras de alumínio vazio). Assim, uma amostra de massa conhecida é aquecida e/ou arrefecida e os eventos térmicos são monitorizados como alterações no fluxo de calor. ^{[78], [82]}

O DSC, através da monitorização do fluxo de calor e da temperatura, permite a deteção de transições, Figura 19, as quais permitem retirar informações sobre os materiais em análise, tais como: temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura de cura, temperatura de cristalização, história térmica, entre outros. ^{[78], [82]}

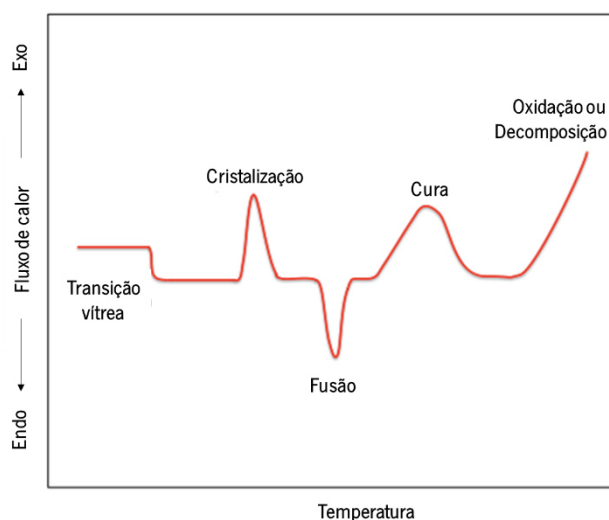


Figura 19 – Representação esquemática do gráfico do fluxo de calor em função da temperatura, onde se encontram identificados os possíveis eventos térmicos que podem ocorrer durante um ensaio de DSC (Imagem adaptada da referência [83]).

A análise de DSC foi realizada num equipamento Perkin-Elmer precisely Diamond DSC. A análise decorreu em atmosfera de azoto com um fluxo de 20 mL min⁻¹ e uma taxa de aquecimento igual a 20 °C min⁻¹. Os termogramas foram obtidos na gama de temperaturas entre -50 °C e

200 °C. O limite máximo de temperatura para estes ensaios de caracterização foi selecionado de acordo com a temperatura de decomposição do PVA, visto que é referido na ficha técnica do produto que o PVA rapidamente se degrada a temperaturas superiores a 200 °C. ^[84] O gráfico obtido apresenta o fluxo de calor em função da temperatura. Foram feitos dois ciclos de aquecimento (o primeiro elimina a história térmica da amostra, como a humidade, e o segundo confirma as transições dos polímeros em estudo) e um de arrefecimento.

3.8. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform InfraRed* – FTIR) é uma técnica que permite a medição da absorção da radiação infravermelha (IV) pelo material de uma amostra em função do comprimento de onda. As bandas de absorção de infravermelho permitem a identificação dos componentes de acordo com as suas estruturas moleculares. ^{[85], [86]}

Os espectros de FTIR são geralmente apresentados como gráficos de intensidade em função do número de onda (expresso com cm^{-1}). O número de onda corresponde ao inverso do comprimento de onda. A intensidade pode ser representada graficamente como a percentagem da luz transmitida ou a absorvância em função do número de onda. ^{[85], [86]}

As bandas de absorção entre os números de onda 4000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} são tipicamente devidas aos grupos funcionais, como por exemplo: -OH, C=O, N-H, CH_3 , entre outros. A região entre os números de onda 1500 cm^{-1} e 400 cm^{-1} corresponde à região *fingerprint* (“impressão digital”), característica do material. As bandas de absorção nesta região são geralmente devidas a fenómenos intramoleculares e são altamente específicos para cada material. A especificidade destas bandas permite identificar o material, por análise qualitativa, recorrendo à pesquisa em bases de dados informatizadas. ^[85]

A análise química das membranas selecionadas foi efetuada num espectrofotómetro, Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR, equipado com um acessório de refletância total atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance* – ATR) universal, que possui um cristal de seleneto de zinco. O equipamento foi programado para ler a transmitância das amostras num espectro compreendido entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} e o branco das amostras consistiu na leitura do espectro de transmitância do ar. Os espectros foram recolhidos com uma resolução de 4 cm^{-1} e com 16 ciclos de varrimento por amostra.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo, inicialmente, apresentam-se os estudos preliminares que contribuíram para a seleção das soluções e dos parâmetros mais apropriados para os ensaios de produção de fibras. Os efeitos dos parâmetros de equipamento foram estudados para as melhores formulações desenvolvidas. Seguidamente, encontram-se apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente, de acordo com os ensaios de caracterização efetuados às membranas produzidas por *electrospinning*, nomeadamente as caracterizações efetuadas por SEM, TGA, DSC e FTIR.

4.1. Estudos preliminares para seleção das soluções e dos parâmetros de *electrospinning*

O estudo iniciou-se com a preparação de soluções com diferentes frações mássicas de PVA: 8 %, 11 %, 12 %, 14 % e 20 %. Alguns destes valores foram selecionados com base em estudos encontrados na literatura e referidos como sendo aptos para a obtenção de nanofibras por *electrospinning*.^{[10], [34], [43], [56]} É de notar que estes valores podem proporcionar diferentes resultados quando comparados com os da literatura, uma vez que há outras variantes que influenciam as propriedades finais da solução, como a massa molar do polímero e o seu grau de hidrólise. Deste modo, estes parâmetros podem alterar a concentração e, conseqüentemente, a viscosidade da solução independentemente da fração mássica utilizada e, por isso, a solução terá um comportamento diferente durante o ensaio. Além disso, o tipo de equipamento também pode variar e interferir na morfologia das nanofibras obtidas. Assim, estas soluções e os respetivos ensaios por *electrospinning* constituíram um estudo preliminar para averiguar quais as concentrações mais promissoras para a obtenção de nanofibras. A avaliação foi feita de acordo com o observado durante os ensaios e de acordo com o aspeto das membranas obtidas, de modo a estabelecer-se uma gama de concentrações para prosseguir com uma análise mais detalhada da estrutura das nanofibras por Microscopia Eletrónica de Varrimento.

A primeira solução testada foi a solução de PVA com fração mássica igual a 12 %. Esta solução foi ainda estudada com diferentes frações volumétricas de nanofibrilas de celulose (NFC): 5 %, 10 % e 20 %. Durante os ensaios, verificou-se que a alteração dos parâmetros de equipamento não foi suficiente para resolver o problema de gotejamento, nem para melhorar a qualidade dos produtos depositados sob o prato coletor na forma de gotas. Assim, as observações revelaram

que, nas soluções com fração volumétrica de NFC superiores a 5 %, a alteração dos parâmetros de equipamento não contribuía eficazmente para a paragem do gotejamento da solução. Observou-se ainda que ocorria a formação de agregados de celulose ao longo do tubo que faz ligação entre a seringa e a agulha, durante o ensaio de *electrospinning*.

Face a estas observações, e com base na informação retirada da literatura, foi introduzida uma etapa prévia de sonicação ao processo de *electrospinning*, onde as soluções são colocadas num banho de ultrassons para promover uma melhor dispersão das NFC. As nanofibrilas de celulose apresentam muitos grupos OH à sua superfície, tal como o PVA, pelo que é esperado que ocorra o estabelecimento de interações por pontes de hidrogénio entre eles e, conseqüentemente, que ocorra uma boa dispersão das NFC na matriz. Quanto maior o grau de hidrólise do PVA, maior será a quantidade de grupos OH ao longo da cadeia. A interação de NFC com matrizes polares promove a formação de uma estrutura com maior rigidez. Contudo, as NFC podem interagir entre cadeias de celulose adjacentes, por ligações fracas de hidrogénio, reduzindo a interação com a matriz. A sonicação é, assim, uma alternativa simples para melhorar a dispersão da celulose, sendo já utilizada em vários estudos para dispersar as NFC em matrizes poliméricas polares. ^{[49], [67]}

A ultrassonicação baseia-se na conversão da força hidrodinâmica das ondas ultrassónicas em energia de ultrassons através do processo de formação, de crescimento e de colapso de bolhas na suspensão. Assim, a energia potencial das bolhas expandidas transforma-se em energia cinética na forma de jatos de líquido que impõe *stress* físico na superfície das NFC, causando a quebra de ligações fracas entre os agregados sólidos de NFC na suspensão. Com o aumento da potência e do tempo de sonicação, espera-se a obtenção de uma boa dispersão das nanofibrilas de celulose devido ao processo de desagregação, o qual é desejável para a produção de compósitos com uma melhor uniformidade de NFC. Desta forma, ao sujeitar uma suspensão de NFC ao tratamento ultrassónico em banho de água, promove-se o rompimento dos agregados formados entre as cadeias de celulose na suspensão devido ao impacto das forças hidrodinâmicas a partir das ondas ultrassónicas. Como consequência, a suspensão torna-se homogénea e estável, com uma dispersão uniforme de NFC. ^[67]

Deste modo, foram testados diferentes tempos de sonicação antes dos ensaios de produção de fibras: 10 min, 30 min e 45 min. Contudo, não foram observadas diferenças significativas no comportamento da solução durante os ensaios pelo que se fixou o tempo de 10 min. Com μ_{NFC} elevados, foi observado que a formação de aglomerados continuava a ocorrer

mas após um maior período de tempo de ensaio, com conseqüente gotejamento da solução. Assim, para as soluções de PVA com uma grande quantidade de NFC, não foi possível encontrar condições sustentáveis para a produção de fibras pelo processo de *electrospinning*. Portanto, surgiu a necessidade de testar novas concentrações, por aumento da concentração de polímero e por redução do volume de NFC, na tentativa de alcançar a concentração ótima da solução de PVA e de NFC. As novas soluções foram preparadas deste modo, uma vez que a causa do gotejamento durante os ensaios poderia ser devida a uma baixa concentração de polímero e/ou a um volume muito elevado de nanofibrilas de celulose. No entanto, foram testadas outras concentrações mais baixas de polímero para posteriores observações por SEM, as quais permitiriam concluir eficazmente se ocorreria ou não a formação de fibras.

Com base nas observações registadas nestes estudos preliminares, foram selecionadas as soluções que visualmente apresentaram melhores resultados, quanto ao aspeto das membranas produzidas e ao comportamento das soluções durante os ensaios, pelo que ao longo do estudo foram adaptados alguns valores de χ_{PVA} e χ_{NFC} . Um exemplo desta seleção visual é apresentado na Figura 20, o qual permite observar as diferenças entre uma membrana obtida a partir de uma solução com $\chi_{PVA} = 12\%$ e $\chi_{NFC} = 10\%$ e uma membrana com uma com $\chi_{PVA} = 14\%$ e $\chi_{NFC} = 3\%$. A inspeção visual também ajudou a determinar a tensão crítica para o início da formação do cone de Taylor e, posteriormente, para a formação de fibras, por ação do campo elétrico aplicado entre a agulha e o coletor.

A partir da solução com $\chi_{PVA} = 20\%$, verificou-se que, durante o ensaio de *electrospinning*, a solução secava e acumulava-se na ponta da agulha, provocando a deposição indesejada de gotas, pelo que a membrana obtida não era totalmente uniforme. Isto pode dever-se à elevada concentração de PVA em solução, responsável pelo aumento do valor da viscosidade. As soluções com elevada viscosidade requerem um maior campo elétrico aplicado para estirar as gotas de modo a formar fibras.^[43] Se a viscosidade for muito alta, o campo elétrico aplicado pode não ser suficiente para atrair as gotas formadas na ponta da agulha, resultando na produção de membranas sem boa qualidade, isto é, com deposição de *beads* juntamente com as fibras.^[43] Face ao exposto, não se prosseguiu os estudos com a solução com $\chi_{PVA} = 20\%$.



Figura 20 – Fotografias das membranas obtidas por *electrospinning* a partir de soluções com diferentes concentrações de PVA e de NFC. Na imagem da esquerda, a solução usada continha um $x_{\text{PVA}} = 12\%$ e um $y_{\text{NFC}} = 10\%$. Na imagem da direita, a solução utilizada para o ensaio apresentava um $x_{\text{PVA}} = 14\%$ e um $y_{\text{NFC}} = 3\%$. A alteração das concentrações permitiu alcançar parâmetros de *electrospinning* adequados à produção de fibras, cessando o gotejamento da solução durante o ensaio.

Quanto às soluções de PVA reticulado com anidrido maleico, a solução com $x_{\text{PVA}} = 8\%$ e na proporção de 20 mol de PVA para 1 mol de MA é referida na literatura como a solução otimizada para a produção de nanofibras com estes componentes. ^[64] Contudo, de acordo com o observado nos estudos preliminares, verificou-se que a solução com $x_{\text{PVA}} = 14\%$ apresentava melhores condições de fiação que a solução com $x_{\text{PVA}} = 8\%$, pelo que se decidiu testar a proporção anterior nesta concentração de PVA e avaliar o processo de reticulação. Das membranas produzidas a partir das diferentes soluções com $z_{\text{MA}} = 20:1$, a membrana obtida a partir da solução com $x_{\text{PVA}} = 14\%$ foi a que visualmente se encontrava mais uniforme para diferentes parâmetros de *electrospinning*. Por outro lado, a produção de membranas a partir da solução com $x_{\text{PVA}} = 8\%$ requeria limites mais apertados dos parâmetros de equipamento para cessar o gotejamento (por exemplo, curta distância entre a agulha e o coletor – 11,5 cm – e elevada tensão aplicada – 24 kV). Os desvios ao reportado na literatura podem ser devidos, como já referido, a diferenças na massa molar do polímero bem como no seu grau de hidrólise, os quais alteram as propriedades viscoelásticas da solução e, conseqüentemente, a sua fiação por *electrospinning*. ^{[32], [58]} Por exemplo, é reportado o uso de PVA com uma massa molar superior à utilizada neste estudo, originando soluções com maior viscosidade, para a mesma fração mássica, o que favorece o processo de fiação. ^{[57], [58]} Assim, a solução escolhida para os ensaios seguintes foi a solução com

$x_{PVA} = 14 \%$, à qual foi adicionada uma quantidade adequada de ácido sulfúrico, o qual é mencionado na literatura como um catalisador que acelera o processo de reticulação. ^{[57], [65]}

Desta análise preliminar, verificou-se ainda que o gotejamento e a formação de aglomerados era praticamente inexistente quando utilizadas soluções com $J_{NFC} = 1 \%$ e 3% e com $x_{PVA} = 14 \%$, submetidas a 10 min em banho de ultrassons antes do ensaio de *electrospinning*.

Assim, de acordo com os resultados dos ensaios de *electrospinning*, optou-se por fazer a caracterização das soluções e a análise das membranas por SEM às formulações com $x_{PVA} \in \{8 \%, 11 \%, 14 \%\}$, para averiguar se efetivamente ocorria a formação de fibras a baixas concentrações de polímero e se a de maior concentração seria a solução mais indicada para a produção de fibras. A solução com $x_{PVA} = 14 \%$ e $z_{MA} = 20:1$, por apresentar melhores condições de fiação, foi a escolhida para dar seguimento aos estudos de produção de nanofibras. As membranas produzidas a partir das soluções de PVA e de PVA/MA, com $x_{PVA} = 14 \%$ e $J_{NFC} = 1 \%$ e 3% , foram também alvo de análise SEM e as respetivas soluções devidamente caracterizadas.

Quanto aos ensaios de *electrospinning*, à medida que foram estudadas as soluções com diferentes concentrações e diferentes componentes, foi feito um estudo para averiguar qual o diâmetro da agulha que permitiria a obtenção de melhores resultados. De acordo com o observado, para os mesmos valores de parâmetros e para a mesma solução, a agulha 22 GA GP.0.16x1.0 (menor diâmetro) permitiu a obtenção de membranas visualmente mais uniformes e uma diminuição significativa do gotejamento quando comparado com a agulha 20 GA GP.023x1.0 (maior diâmetro). Assim, a agulha com menor diâmetro foi utilizada nos ensaios seguintes. No que diz respeito à distância entre a agulha e o coletor, verificou-se que valores acima de 15,0 cm implicavam um grande aumento na tensão aplicada, não sendo suficiente para cessar o gotejamento da solução. Por outro lado, distâncias muito pequenas, como 11,0 cm, promoveram a obtenção de membranas pouco secas visualmente, devido à incompleta evaporação do solvente. Quanto ao caudal de alimentação, acima de $0,3 \text{ mL h}^{-1}$ o gotejamento da solução polimérica foi constante durante o ensaio, provocando a destruição das camadas de fibras formadas. Face a esta observação, optou-se por utilizar caudais de valor igual ou inferior a $0,3 \text{ mL h}^{-1}$ nos estudos subsequentes.

4.1.1. Caracterização das soluções pré-selecionadas

As soluções pré-selecionadas foram devidamente caracterizadas quanto aos parâmetros de solução que afetam a produção de nanofibras pelo processo de *electrospinning*, nomeadamente quanto à viscosidade dinâmica e à condutividade elétrica. De modo a avaliar a dispersão das NFC nas soluções, também foi efetuada uma análise por microscopia ótica com luz polarizada. As membranas produzidas foram analisadas por SEM para avaliar e selecionar as melhores formulações desenvolvidas, de modo a prosseguir com os estudos de variação dos parâmetros de equipamento. De seguida, encontram-se apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto aos ensaios de caracterização efetuados.

4.1.1.1. Determinação da viscosidade dinâmica e da condutividade elétrica

Os diferentes parâmetros de solução – concentração, viscosidade, tensão superficial e condutividade – têm influência na forma e no tamanho das nanofibras produzidas a partir de uma solução polimérica pelo método de *electrospinning*. No entanto, a viscosidade e a condutividade são os principais parâmetros que afetam as características finais das fibras. ^[10] Assim, as soluções testadas por *electrospinning* foram previamente caracterizadas, quanto à sua viscosidade dinâmica e à condutividade elétrica, na tentativa de otimizar estes parâmetros.

Na Tabela 3 são apresentados os valores correspondentes à medição da viscosidade dinâmica (μ) e da condutividade elétrica (σ) das soluções usadas nos ensaios de *electrospinning*. A composição da solução é dada em função de X_{PVA} , Y_{NFC} e Z_{MA} , que representam a fração mássica de PVA, a fração volumétrica de NFC e a proporção molar entre PVA e MA, respetivamente, correspondendo aos componentes utilizados na preparação das soluções.

Tabela 3 – Valores relativos à composição da solução, à condutividade elétrica (σ) e à viscosidade dinâmica (μ) de cada uma das soluções submetidas ao processo de *electrospinning* para a produção de membranas de nanofibras

Composição da solução							
$X_{PVA} / \%$	8	11	14	14	14	14	14
$Y_{NFC} / \%$	-	-	-	1	3	-	3
Z_{MA}	-	-	-	-	-	20:1	20:1
Valores dos parâmetros de solução							
$\sigma / (\mu\text{S cm}^{-1})$	741 ± 2	863 ± 1	1 020 ± 2	1 008 ± 3	987 ± 4	1 941 ± 3	1 889 ± 8
$\mu / (\text{mPa s})$	31,1 ± 0,1	84,5 ± 0,2	163,4 ± 1,1	160,2 ± 2,2	157,6 ± 2,3	178,0 ± 2,1	173,4 ± 1,8

Deste modo, a otimização das soluções de PVA foi o foco inicial do presente estudo. Para tal, foram testadas diferentes concentrações de polímero e misturas do PVA com outros componentes, visto que também é mencionado na literatura que o processo de mistura é importante dadas as propriedades plastificantes deste polímero. ^[10]

Por observação dos valores da Tabela 3, verificou-se que o aumento da concentração de polímero em solução (por aumento da fração mássica) promoveu um aumento tanto no valor da condutividade elétrica como no valor da viscosidade dinâmica. Verificou-se ainda que o aumento de viscosidade da solução de $x_{\text{PVA}} = 11\%$ para $x_{\text{PVA}} = 14\%$ foi superior ao aumento de viscosidade de $x_{\text{PVA}} = 8\%$ para $x_{\text{PVA}} = 11\%$.

Por outro lado, quando é adicionado o agente de reforço, nanofibrilas de celulose (NFC), observou-se uma diminuição tanto nos valores da condutividade elétrica como nos valores da viscosidade dinâmica da solução, embora na viscosidade o impacto não tenha sido significativo. É de notar que foi utilizada uma suspensão aquosa de NFC para a preparação das soluções usadas no processo de *electrospinning*, pelo que o conteúdo de água aumenta, uma vez que é adicionada à solução juntamente com as NFC. Assim, ocorre alguma diluição da solução, o que se reflete nos valores dos parâmetros medidos. Deste modo, é esperado que a viscosidade da solução de PVA/NFC influencie a qualidade das fibras produzidas por *electrospinning*. ^[47] No presente estudo, o facto de a adição de NFC não apresentar um maior impacto na viscosidade das soluções pode dever-se ao facto de se ter utilizado volumes muito pequenos de celulose em relação ao volume total de solução.

A viscosidade da solução polimérica pode ser aumentada tanto pelo aumento da concentração de polímero como pelo aumento da sua massa molar, já que polímeros com elevadas massas molares favorecem a produção de nanofibras pelo processo de *electrospinning*. Durante os ensaios, optou-se por manter o polímero com a mesma massa molar, de modo a ser possível avaliar apenas o impacto do aumento da concentração de polímero na viscosidade da solução. Assim, de modo a evitar a formação de *beads* nas fibras, as forças viscoelásticas foram aumentadas pelo aumento da viscosidade da solução polimérica recorrendo ao aumento da concentração de polímero para o efeito. ^{[19], [28]}

No caso da adição do agente reticulante, observou-se um grande aumento no valor da condutividade elétrica da solução, pelo que é de esperar que esta solução possua uma maior capacidade de transporte de carga. De acordo com a literatura, a condutividade elétrica encontra-

se associada ao número de cargas em solução, as quais são responsáveis pelos diferentes tipos de instabilidade que ocorrem no processo de *electrospinning*. As soluções com alta condutividade terão uma maior capacidade de transporte de carga do que as soluções com baixa condutividade, favorecendo a instabilidade de curvatura, a qual é a principal responsável pelo estiramento das fibras. ^[18]

4.1.1.2. Caracterização das soluções por Microscopia Ótica com luz polarizada

De modo a avaliar a dispersão das nanofibrilas de celulose nas soluções, foi utilizado o Microscópio Ótico com luz polarizada, no modo de campo escuro e luz transmitida. Através de um sistema digital de imagem foram capturadas fotografias, as quais mostram a presença de celulose. De acordo com a literatura, esta técnica permite avaliar a presença e a dispersão das nanofibrilas de celulose numa amostra da suspensão, uma vez que se trata de um polímero birrefringente. ^[67] a ^[69] As Figuras seguintes mostram os resultados dessa análise.

Na Figura 21, é possível observar a distribuição da celulose na solução de NFC utilizada para a preparação das soluções, posteriormente usadas nos ensaios de *electrospinning*. Esta solução tem uma concentração mássica de 2 %.

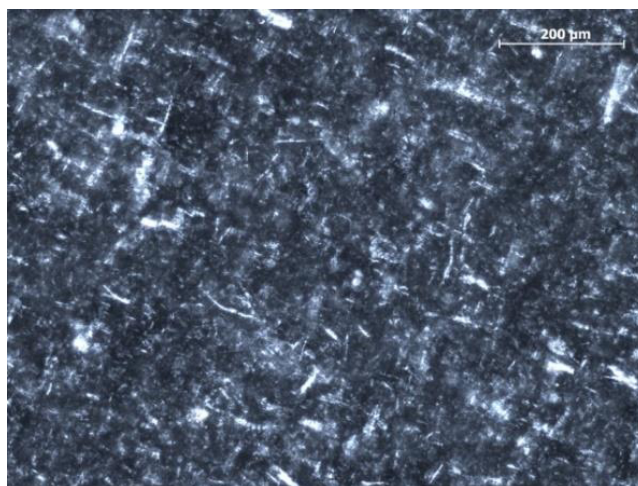


Figura 21 – Fotografia de uma amostra da solução de nanofibrilas de celulose utilizada na preparação das soluções com agente de reforço. A imagem foi obtida com uma ampliação de 100×, à qual corresponde uma escala de 200 μm . No microscópio ótico com luz polarizada, as estruturas birrefringentes, como a celulose, aparecem como estruturas brilhantes sob um fundo escuro. ^[70]

Na Figura 22, encontra-se uma fotografia da dispersão das nanofibrilas de celulose na solução preparada com PVA. Esta solução possui uma concentração mássica final de celulose igual a 0,06 %.



Figura 22 – Fotografia de uma amostra da solução com $X_{PVA} = 14\%$ e $Y_{NFC} = 3\%$. A imagem foi adquirida com uma ampliação de $100\times$, sendo a escala correspondente igual a $200\ \mu\text{m}$. A solução antes da análise foi sujeita a 10 min no banho de ultrassons. No microscópio ótico com luz polarizada, as estruturas birrefringentes, como a celulose, aparecem como estruturas brilhantes sob um fundo escuro. [70]

Na Figura 23, pode-se visualizar a imagem da dispersão das nanofibrilas de celulose na solução preparada com PVA e MA. Esta solução possui uma concentração mássica final de celulose igual a $0,06\%$.



Figura 23 – Fotografia de uma amostra da solução de (PVA/MA/NFC), na proporção de 20 mol de PVA para 1 mol de MA, com $X_{PVA} = 14\%$ e $Y_{NFC} = 3\%$. A imagem foi capturada com uma ampliação de $100\times$, com uma escala correspondente a $200\ \mu\text{m}$. A solução antes da análise foi sujeita a 10 min no banho de ultrassons. No microscópio ótico com luz polarizada, as estruturas birrefringentes, como a celulose, aparecem como estruturas brilhantes sob um fundo escuro. [70]

Por comparação das Figuras, verificou-se que existe uma diferença notória de concentração de celulose na solução observada na Figura 21 em relação à observada na Figura 22 e na Figura 23. Embora as soluções tenham sido submetidas ao banho de ultrassons, a imagem sugere a existência de alguma celulose agregada. No entanto, globalmente, a celulose parece

encontrar-se com uma dispersão aceitável para os ensaios de *electrospinning*, visto que não provocam o gotejamento da solução nem a formação de agregados ao longo do tubo que une a seringa à agulha. O facto de a celulose não apresentar uma boa dispersão poderia provocar problemas nas propriedades mecânicas finais dos compósitos resultantes, pelo que é importante submeter a solução ao processo de sonicação antes dos ensaios de produção de compósitos. [87]

4.1.2. Caracterização das membranas por Microscopia Eletrónica de Varrimento – SEM

De seguida, encontram-se apresentados os resultados das caracterizações efetuadas por Microscopia Eletrónica de Varrimento, os quais contribuíram para a identificação das melhores formulações para a produção de nanofibras por *electrospinning*. Os ensaios decorreram nas seguintes condições: tensão elétrica aplicada igual a 24 kV; distância entre a agulha e o prato coletor igual a 14,5 cm; e caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹. Quanto às medições dos diâmetros das nanofibras obtidas, os valores indicados nas imagens constituem apenas um ponto de referência, visto que o equipamento utilizado apresenta algumas limitações com ampliações elevadas.

Na Figura 24, encontram-se as imagens obtidas por SEM das nanofibras de PVA, produzidas por *electrospinning*, com o intuito de observar o efeito da concentração de polímero na estrutura das nanofibras obtidas. O tempo de deposição das membranas foi de 2 h. Na imagem à esquerda de cada Figura, apresenta-se a amostra observada com uma ampliação mais baixa, sendo possível avaliar o aspeto do produto depositado numa maior área com nanofibras depositadas. Na imagem à direita, com maior ampliação, foi possível observar com maior detalhe a estrutura do produto obtido.

Na imagem (a) da Figura 24, é possível observar que foram depositadas maioritariamente gotas de solução, em vez de fibras, que originaram *beads* na estrutura final das nanofibras obtidas. Os *beads* são considerados defeitos formados a partir da acumulação de solução durante o processo de formação de fibra, isto é, não ocorre corretamente o estiramento da fibra. Além disso, verificou-se que as nanofibras obtidas se encontram muito quebradas, não se observando a formação de fibras contínuas. Quanto aos diâmetros, observaram-se nanofibras com diâmetros entre os 60 nm e os 80 nm. Assim, a partir desta solução com $x_{PVA} = 8 \%$ só foi possível obter praticamente filmes constituídos por inúmeras gotículas à escala micrométrica e/ou nanométrica, em vez de membranas nanofibrosas.

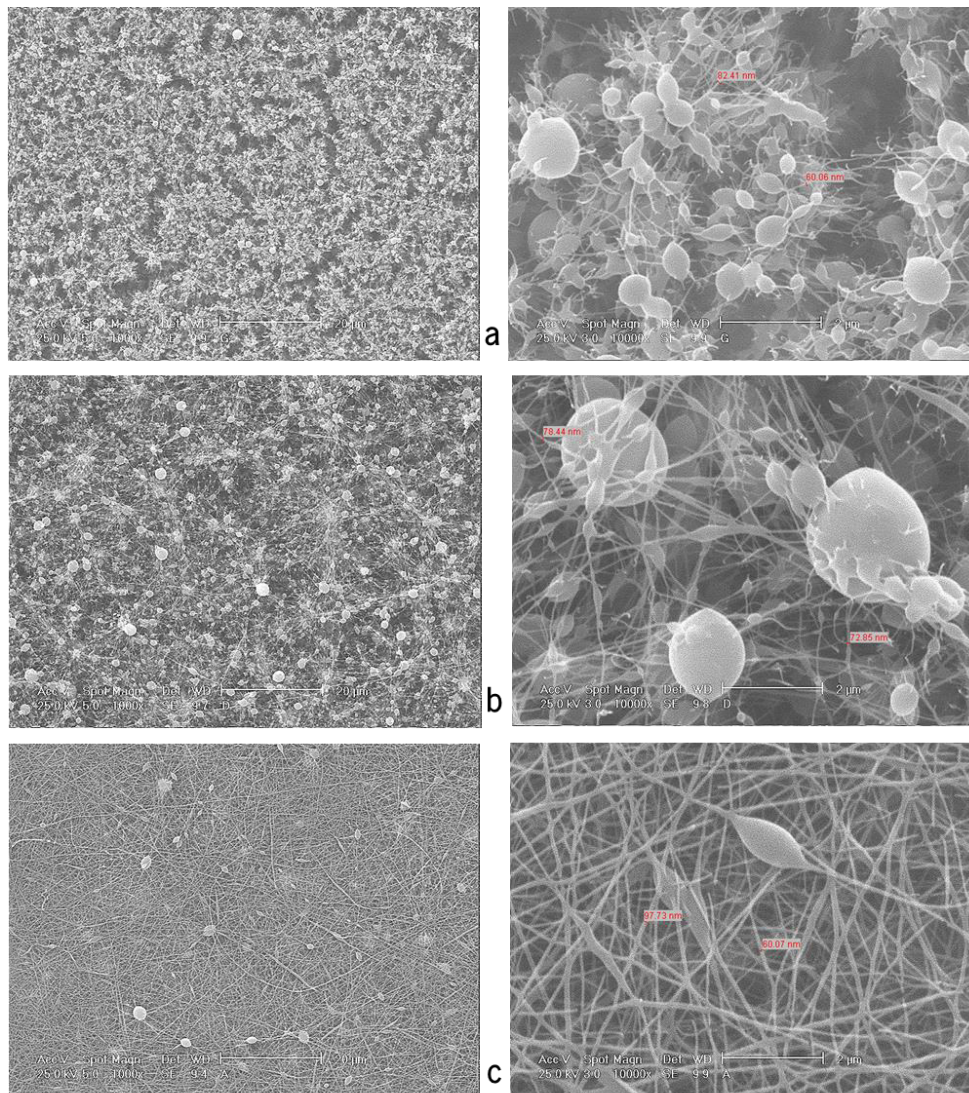


Figura 24 – Imagens obtidas por SEM das nanofibras produzidas por *electrospinning*, onde o parâmetro estudado foi a variação da concentração de polímero em solução. A imagem (a) corresponde às nanofibras produzidas com $x_{PVA} = 8\%$, a imagem (b) às nanofibras obtidas a partir da solução com $x_{PVA} = 11\%$ e a imagem (c) às nanofibras com $x_{PVA} = 14\%$. As imagens da esquerda encontram-se com uma ampliação de 1 000× à qual corresponde uma escala de 20 μm , enquanto as imagens da direita apresentam uma ampliação de 10 000×, com uma escala correspondente de 2 μm .

Com o aumento da concentração de PVA em solução, verificou-se que o número de nanofibras contínuas obtidas aumentou, apesar de ainda existirem *beads* na sua estrutura. Com a formulação usada na produção de nanofibras representadas na imagem (b), da Figura 24, observou-se a obtenção de nanofibras com diâmetros entre 70 nm e 80 nm.

Na imagem (c) do lado esquerdo, da Figura 24, verificou-se que ocorreu a deposição de algumas gotas juntamente com as fibras, as quais podem aparecer na estrutura das nanofibras como *beads*, resultantes da acumulação de polímero. Na imagem da direita, com maior ampliação, observou-se que as fibras obtidas apresentaram diâmetros entre 60 nm e 100 nm.

Comparando com as imagens anteriores, (a) e (b), verificou-se uma grande diminuição no número de *beads* obtidos na estrutura das nanofibras, bem como uma maior obtenção de nanofibras contínuas. Os diâmetros médios das nanofibras depositadas sofreram um ligeiro aumento com o aumento da concentração de polímero em solução.

Verificou-se que apenas a solução com $x_{PVA} = 14\%$ permitiu obter nanofibras, possivelmente devido às suas propriedades viscoelásticas e condutoras. Como indicado na literatura, alterações na concentração de polímero conduzem a modificações nas propriedades morfológicas das nanofibras. Se a concentração for muito baixa, o sistema irá desempenhar o processo de *electrospraying*, pelo que não ocorre a correta formação de nanofibras, como aconteceu com a formulação da imagem (a), Figura 24. Este processo é similar ao *electrospinning*, visto que em ambas as técnicas o equipamento utilizado é semelhante e é aplicada uma alta tensão à solução polimérica para promover a formação de um jato. Contudo, enquanto no *electrospinning* se forma um jato de fibra, no *electrospraying* o jato quebra-se em pequenas gotas, devido à utilização de uma concentração polimérica mais baixa. Por outro lado, pode haver a formação de *beads* na estrutura das nanofibras, quer a baixas concentrações de polímero, por não ter uma viscosidade adequada ao processo de *electrospinning*, quer a altas concentrações de polímero, pela ação insuficiente do campo elétrico para estirar corretamente as fibras. ^{[8], [10]} Neste estudo, o aumento da viscosidade acima de um valor crítico permitiu que o jato carregado fosse corretamente estirado sob ação das forças elétricas, pelo que a instabilidade de curvatura foi dominante, resultando em fibras mais uniformes e com a menor presença de defeitos.

De acordo com os valores de viscosidade dinâmica das soluções de PVA apresentados na Tabela 3, verificou-se que a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de polímero. Assim, tal como referido na literatura, baixos valores de viscosidade impedem a formação contínua de nanofibras, podendo mesmo ocorrer a formação de gotas em vez de fibras, como é bem visível na estrutura obtida com $x_{PVA} = 8\%$, imagem (a) da Figura 24. A formação de pequenas gotas durante o processo de *electrospinning* é favorecida na presença de baixas concentrações de polímero, resultando no aparecimento de *beads* na estrutura das fibras produzidas devido à influência da tensão superficial. ^{[19], [22], [28]}

As forças viscoelásticas e as forças eletrostáticas são muito importantes no processo de *electrospinning*. As forças eletrostáticas quando superam a tensão superficial da solução permitem a formação do jato de *electrospinning*. Após a iniciação do jato, a tensão superficial é suprimida

pela elevada força viscoelástica do jato polimérico, resultando num diâmetro uniforme do jato. A tensão superficial volta a ser relevante quando o raio do jato sofre uma grande diminuição ao dirigir-se ao coletor. Caso a tensão superficial ultrapasse as forças viscoelásticas, ocorre a formação de *beads* nas fibras. Estes *beads* correspondem a locais de aumento no diâmetro do jato, que resulta da influência da instabilidade não-condutora axissimétrica, mais conhecida como instabilidade de Rayleigh. Estas estruturas são consideradas defeitos, pois são responsáveis pela redução da área superficial das nanofibras produzidas por *electrospinning*.^{[22], [23], [25], [26]}

Em suma, esta análise preliminar por SEM permitiu determinar a melhor concentração de PVA para a produção de nanofibras pela técnica de *electrospinning*. Deste modo, concluiu-se que a fração mássica de PVA em solução que originou nanofibras com uma estrutura mais uniforme e com menor presença de defeitos foi a de 14 %. Esta foi, por isso, a fração mássica utilizada nos estudos seguintes. Verificou-se que, diminuindo a concentração de PVA em solução, ocorre um aumento no número de *beads* na estrutura das nanofibras e uma diminuição do número de fibras contínuas obtidas. Assim, confirmou-se que existe uma concentração crítica a partir da qual é possível a produção de fibras, pois abaixo desta, a aplicação da tensão resulta no *electrospraying* ou formação de *beads*, primeiramente devido à instabilidade de Rayleigh. Os resultados obtidos vão ao encontro dos referidos na literatura, pelo que é esperado que a concentração da solução polimérica seja um parâmetro importante na produção de nanofibras por *electrospinning*, devendo ser otimizada, uma vez que afeta a tensão superficial e a viscosidade da solução.^{[28], [32]}

Na Figura 25 são apresentadas imagens obtidas por SEM das nanofibras produzidas por *electrospinning* a partir da solução com PVA e com o agente de reforço (nanofibrilas de celulose – NFC). O tempo de deposição para obtenção das membranas para análise foi de 2 h. Esta análise serviu para decidir qual a fração volumétrica de NFC a ser usada nos ensaios seguintes.

Na imagem (d) da Figura 25, observou-se um ligeiro aumento no diâmetro das nanofibras obtidas relativamente às fibras só com PVA. Os diâmetros obtidos das nanofibras com NFC encontram-se entre 70 nm e 110 nm. Assim, comparando a imagem (c) da Figura 24 com a imagem (d) da Figura 25, verificou-se que a adição do agente de reforço sugere não afetar significativamente a morfologia das nanofibras obtidas quanto ao número de defeitos. Isto pode dever-se ao facto da concentração de celulose em solução ser muito baixa, nomeadamente 0,02 %.

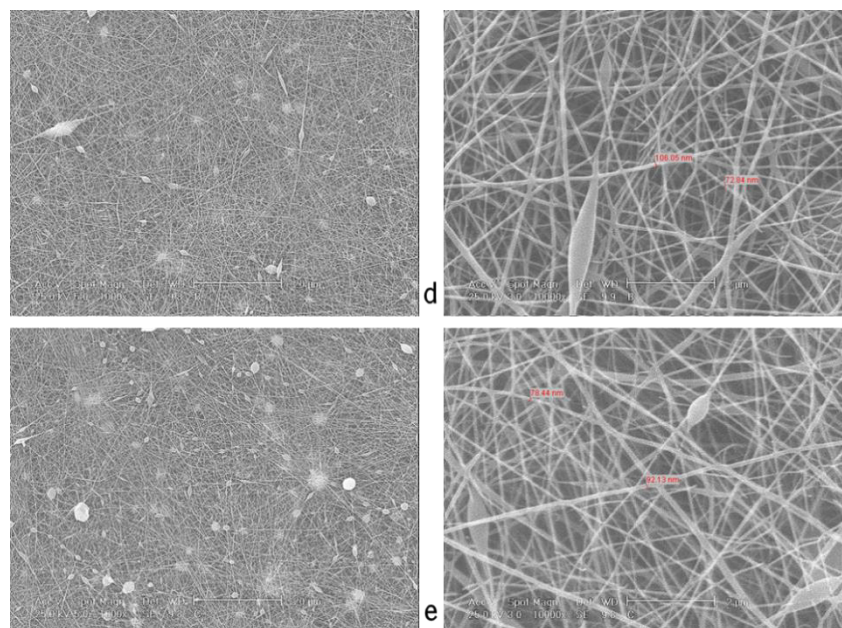


Figura 25 – Imagens adquiridas por SEM das nanofibras produzidas por *electrospinning*, onde a variação ocorreu na fração volumétrica de nanofibrilas de celulose adicionadas à solução com $X_{NFC} = 14\%$. As imagens representadas por (d) dizem respeito às nanofibras com $\mu_{NFC} = 1\%$, enquanto as imagens correspondentes ao (e) mostram as nanofibras com $\mu_{NFC} = 3\%$. As imagens da esquerda encontram-se com uma ampliação de $1\ 000\times$ à qual corresponde uma escala de $20\ \mu\text{m}$, enquanto as imagens da direita apresentam uma ampliação de $10\ 000\times$, com uma escala correspondente de $2\ \mu\text{m}$.

Na imagem (e) da Figura 25, a imagem da esquerda com menor ampliação sugere que uma maior fração volumétrica de nanofibrilas de celulose aumenta ligeiramente o número de gotas depositadas. A concentração de celulose usada nesta solução foi de $0,06\%$. Foram obtidas nanofibras com diâmetros entre $80\ \text{nm}$ e $90\ \text{nm}$, verificando-se uma pequena diminuição em relação às fibras da imagem (d). Isto pode estar relacionado com as variações na viscosidade das soluções utilizadas.

Pelos dados da Tabela 3, a adição do agente de reforço, e o aumento do seu volume em solução, promoveu uma pequena diminuição nos valores da viscosidade em comparação com o valor da viscosidade da solução só com PVA. No entanto, tendo em conta os valores do desvio padrão associados, esta descida não foi considerada significativa, pelo que os valores se encontram muito próximos. De acordo com a literatura, é esperado que ocorra uma diminuição do diâmetro da fibra com o aumento do conteúdo em NFC devido à viscosidade da suspensão. Também foi reportado que o aumento da concentração de NFC na suspensão pode promover o aparecimento de um maior número de *beads* na estrutura das fibras. A explicação para a formação de *beads* nas nanofibras, produzidas por *electrospinning*, reportada na literatura baseia-se nos efeitos da condutividade e da tensão superficial das suspensões de PVA/NFC. Como o jato

carregado viaja no ar, o diâmetro diminui devido ao efeito simultâneo do estiramento do jato e da evaporação do solvente. Assim, a formação de um jato estável torna-se difícil com o aumento do teor em NFC devido à diminuição na viscosidade, por diluição da solução de PVA na suspensão PVA/NFC. Tal pode traduzir-se na redução da tensão superficial do jato em certas zonas e o seu aumento noutras, com consequente produção de nanofibras com pequeno diâmetro, bem como *beads*, respetivamente. Deste modo, a diminuição da viscosidade das soluções com maiores quantidades de NFC pode ser o principal responsável pela formação de fibras com *beads* obtidas por *electrospinning*. Foi ainda reportado que pequenas quantidades de NFC em solução favoreciam a formação de fibras uniformes, sem defeitos. [47]

Nos estudos posteriores, optou-se por um $\gamma_{\text{NFC}} = 3\%$ para avaliar o impacto do agente de reforço na produção de fibras. Um $\gamma_{\text{NFC}} = 1\%$ corresponde a uma concentração de celulose em solução muito baixa e, de acordo com os resultados obtidos, não foi verificada uma alteração muito significativa na estrutura das nanofibras obtidas quando utilizada a solução com um $\gamma_{\text{NFC}} = 3\%$.

A Figura 26 contém as imagens de nanofibras produzidas a partir de soluções com PVA e MA, sem e com a adição do agente de reforço (NFC). A deposição das fibras ocorreu durante 2 h.

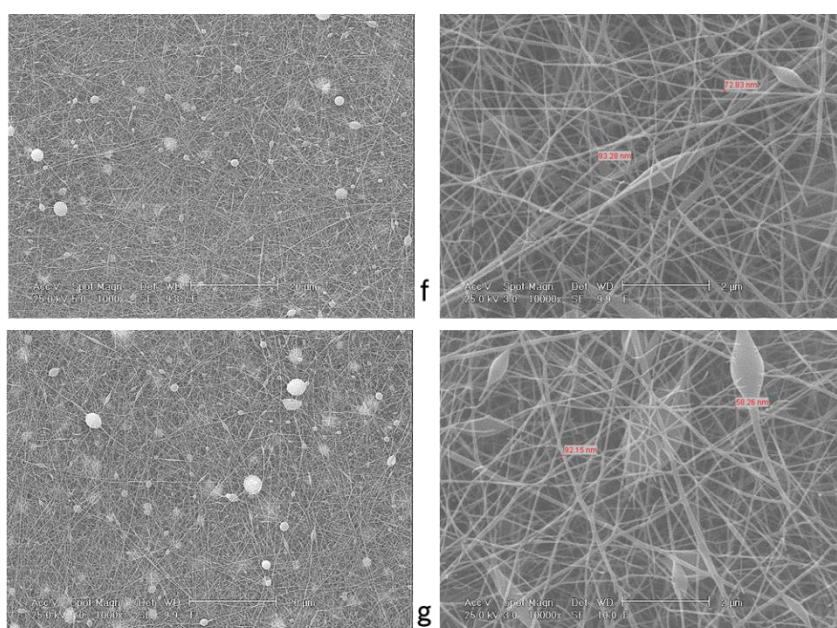


Figura 26 – Imagens capturadas por SEM das nanofibras com $\chi_{\text{PVA}} = 14\%$ e com $z_{\text{MA}} = 20:1$, produzidas por *electrospinning* onde se pretende ver a influência do agente reticulante e o efeito da adição simultânea de agente reticulante e de agente de reforço. As imagens representadas por (f) correspondem às nanofibras de PVA reticuladas com MA e as imagens correspondentes ao (g) mostram as nanofibras de PVA e MA com $\gamma_{\text{NFC}} = 3\%$. As imagens da esquerda encontram-se com uma ampliação de 1 000× à qual corresponde uma escala de 20 µm, enquanto as imagens da direita apresentam uma ampliação de 10 000×, com uma escala correspondente de 2 µm.

Na imagem (f) da Figura 26, pode-se observar que a reticulação do PVA com anidrido maleico não tem grande interferência no número de defeitos existentes na estrutura das nanofibras produzidas, em comparação com os ensaios anteriores. As nanofibras reticuladas com MA apresentaram diâmetros entre 70 nm e 90 nm. Na imagem (g), observou-se que a adição do agente de reforço provocou a produção de nanofibras com maior número de defeitos na sua estrutura. Neste caso, as nanofibras apresentaram diâmetros entre 60 nm e 90 nm, tendo-se verificado uma ligeira diminuição nos valores dos diâmetros em comparação com as nanofibras apenas com PVA e MA.

Observando os valores de viscosidade, na Tabela 3, e comparando as soluções de (PVA/MA), e de (PVA/MA/NFC), verificou-se uma ligeira diminuição da viscosidade da solução com a adição do agente de reforço em relação à solução de (PVA/MA). Isto pode ser explicado pelo referido anteriormente, sobre o facto da adição das NFC à solução incluir também a adição de água, a qual pode promover a diluição da solução e, conseqüentemente, uma diminuição no valor da viscosidade. Por outro lado, houve um aumento da viscosidade na solução de (PVA/MA) em relação à solução só com PVA, devido à adição do agente reticulante, o qual promove a reticulação do PVA, pelo que ocorre um aumento na sua massa molar, resultando num aumento da viscosidade da solução. ^[58] No entanto, a adição do MA teve um impacto mais notório no aumento da condutividade da solução.

Foi verificado que existe uma relação de proporcionalidade inversa entre a condutividade elétrica e o diâmetro das fibras produzidas pela técnica de *electrospinning*. Isto é, um aumento na condutividade provoca uma diminuição no diâmetro das fibras, enquanto uma baixa condutividade da solução resulta num menor estiramento do jato e em fibras de maior diâmetro. A adição de cargas transportadoras, como sais ou partículas de enchimento condutoras, influenciam a condutividade da solução, podendo promover a ocorrência de dois fenómenos distintos na formação e no diâmetro das fibras. Por um lado, pode ocorrer um aumento do caudal de alimentação, resultando em fibras de maior diâmetro. Por outro lado, pode ocorrer um aumento da densidade de carga, que suprime a instabilidade de Rayleigh e dá lugar à instabilidade de curvatura, levando à formação de fibras livres de defeitos e com menores diâmetros. ^{[10], [19]} Assim, verificou-se que o MA apresentou o comportamento de um aditivo que provoca um grande aumento na condutividade da solução, observando-se em alguns casos que os diâmetros das nanofibras obtidas com MA foram ligeiramente menores das restantes formulações, talvez por maior ação do segundo fenómeno referido. A diferença pode não ser muito significativa, uma vez

que é adicionada uma quantidade de MA muito pequena em comparação com a quantidade de polímero utilizado, havendo um excesso de PVA (pode não ocorrer a reticulação de todas as moléculas de PVA).

De acordo com os estudos preliminares, e respetivos resultados das análises, foram selecionadas as formulações consideradas melhores para a produção de nanofibras, nomeadamente as apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Formulações selecionadas para o estudo dos parâmetros de equipamento. A composição da solução é dada em função de X_{PVA} , J_{NFC} , Z_{MA} , que representam a fração mássica de PVA, a fração volumétrica de NFC e a proporção molar entre PVA e MA, respetivamente, correspondendo aos componentes utilizados na preparação das diferentes soluções (a, b, c e d)

Solução	a	b	c	d
$X_{PVA} / \%$	14	14	14	14
$J_{NFC} / \%$	-	3	-	3
Z_{MA}	-	-	20:1	20:1

Estas soluções foram estudadas quanto à variação dos parâmetros de equipamento, de modo a otimizar os valores destes parâmetros para cada solução. Assim, de acordo com a matriz de resultados estabelecida no subcapítulo 3.4, foram obtidas membranas com uma tensão aplicada igual a 18 kV e a 24 kV; a distância entre a agulha e o coletor foi testada a 11,5 cm e a 14,5 cm; os ensaios foram estudados para caudais de alimentação iguais a 0,2 mL h⁻¹ e a 0,3 mL h⁻¹; e os coletores utilizados foram o prato de alumínio e o cilindro rotativo.

4.2. Estudo da variação dos parâmetros de *electrospinning* e influência nas membranas obtidas

Neste subcapítulo, encontram-se os resultados da variação dos parâmetros de equipamento na produção de membranas por *electrospinning* a partir das formulações selecionadas, correspondentes à Tabela 4. O efeito destes parâmetros nas nanofibras obtidas foi avaliado com recurso à Microscopia Eletrónica de Varrimento. As imagens SEM foram obtidas com duas resoluções diferentes, pelo que a 1 000× é possível observar uma área maior de fibras depositadas e a 10 000× observa-se com maior detalhe a estrutura do produto obtido.

De seguida, são apresentados os resultados da variação dos parâmetros de equipamento para cada solução. Os estudos que se seguem foram feitos com 8 h de deposição de nanofibras. Quanto às medições dos diâmetros das nanofibras obtidas, os valores indicados nas imagens

constituem apenas um ponto de referência, uma vez que o equipamento utilizado apresenta algumas limitações com ampliações elevadas.

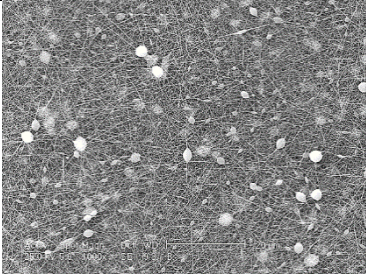
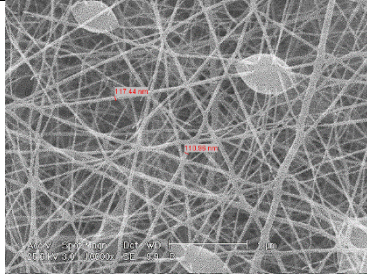
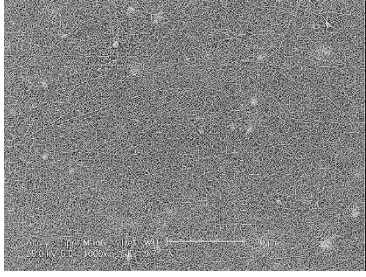
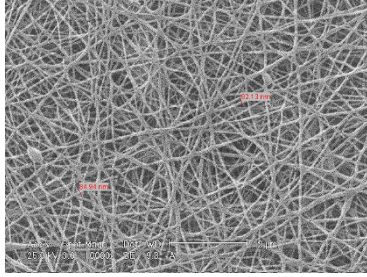
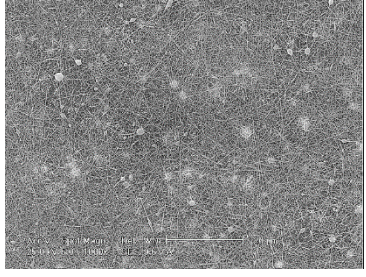
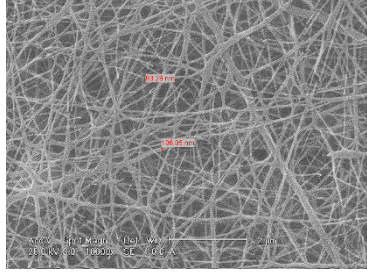
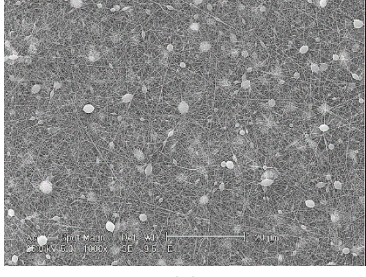
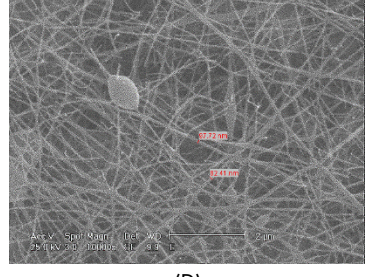
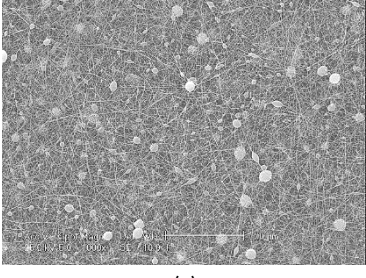
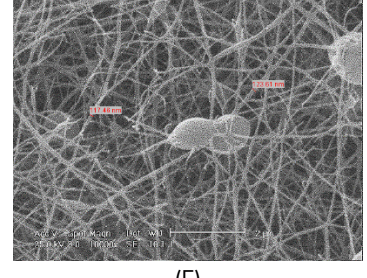
A Tabela 5 mostra a influência dos diferentes parâmetros de equipamento na morfologia e no diâmetro das nanofibras produzidas a partir da solução com $\chi_{PVA} = 14 \%$.

Observando as imagens da Tabela 5, verificou-se que a diminuição da tensão aplicada promoveu uma melhoria significativa na estrutura das nanofibras produzidas, imagens (b) e (B). O mesmo efeito é observado quando se diminui a distância entre a agulha e o coletor, embora se observe a deposição de algumas gotas juntamente com as fibras, imagem (c). Quanto ao aumento do caudal, imagens (d) e (D), parece ter ocorrido um aumento no número de gotas depositadas, resultando no aparecimento de *beads* na estrutura das fibras, bem como a quebra de algumas fibras possivelmente por influência do peso desses *beads*. Estes problemas foram agravados quando utilizado o coletor cilindro rotativo, imagens (e) e (E).

Quanto às variações resultantes no diâmetro das nanofibras produzidas, observou-se que, para as condições iniciais, imagem (A), foram obtidas nanofibras com diâmetros entre 110 nm e 120 nm; na imagem (B) os diâmetros variaram entre 80 nm e 90 nm; na imagem (C) entre 90 nm e 110 nm; na imagem (D) entre 80 nm e 100 nm; e na imagem (E) entre 115 nm e 125 nm. Assim, com esta formulação verificou-se que uma diminuição da tensão aplicada, imagem (B), induziu numa diminuição do diâmetro médio das nanofibras. Por outro lado, uma diminuição da distância entre a agulha e o coletor, imagem (C), e a troca de coletor, imagem (E), não provocaram mudanças significativas no diâmetro médio das fibras. Com o aumento do caudal, imagem (D), ocorreu uma ligeira diminuição no diâmetro médio das nanofibras obtidas.

Avaliando todas as imagens, as nanofibras representadas pela imagem (B) da Tabela 5 foram as que apresentaram um maior número de estruturas livres de defeitos quando comparada com as restantes imagens. Assim, para a solução com $\chi_{PVA} = 14 \%$, a produção de nanofibras pela técnica de *electrospinning* foi melhor nas seguintes condições: tensão aplicada igual a 18 kV, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, com o coletor prato de alumínio.

Tabela 5 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $X_{PVA} = 14\%$

Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Imagens SEM	
		1 000×	10 000×
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor		
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV		
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm		
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹		
Coletor	Alteração para cilindro rotativo		

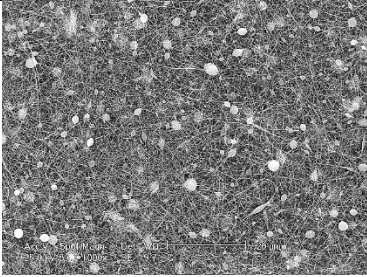
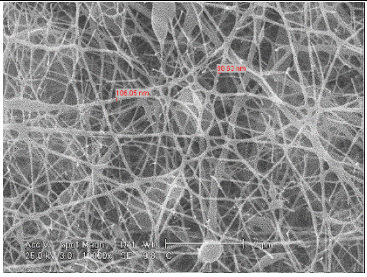
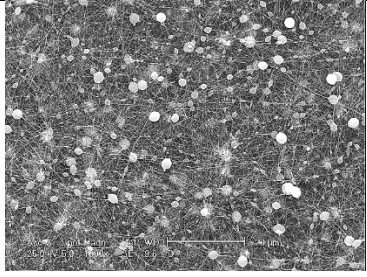
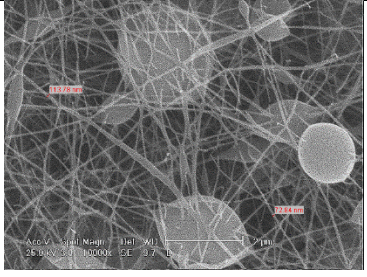
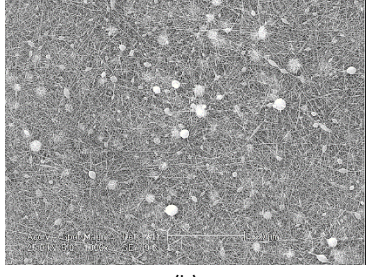
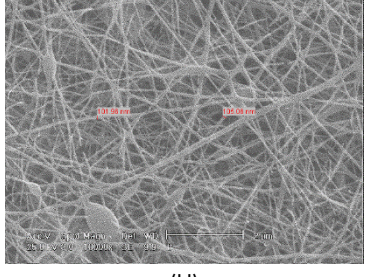
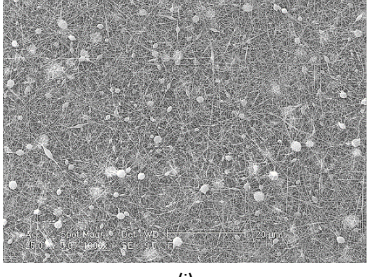
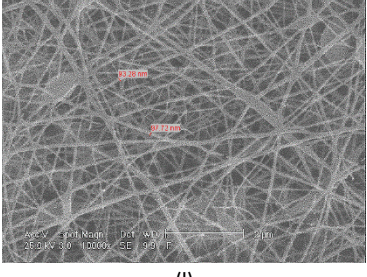
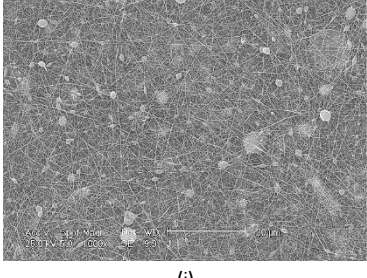
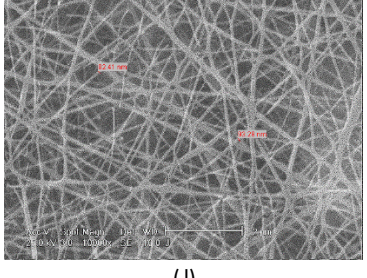
Na Tabela 6, é possível observar o efeito dos diferentes parâmetros de equipamento na morfologia e no diâmetro das nanofibras produzidas a partir da solução com uma fração mássica de PVA igual a 14 % e com fração volumétrica de nanofibrilas de celulose igual a 3 %.

Observando as imagens da Tabela 6, verificou-se que a presença de celulose em solução promoveu uma maior deposição de fibras com defeitos estruturais, não havendo melhorias significativas por alteração dos valores da tensão aplicada. Contudo, o aumento do campo elétrico, por aplicação de uma alta tensão e de uma pequena distância entre a agulha e o coletor, promoveu um melhor estiramento das nanofibras diminuindo o aparecimento de *beads*, imagens (h) e (H). Por outro lado, o mesmo se verificou quando foi aumentado o caudal de alimentação da solução polimérica, imagens (i) e (I). No entanto, as nanofibras presentes na imagem (J) são mais uniformes e contínuas do que as restantes, pelo que se supõe que o movimento do coletor tenha contribuído para este efeito.

Os diâmetros das nanofibras obtidas sofreram algumas variações de acordo com os parâmetros utilizados: na imagem (F), as nanofibras apresentaram diâmetros entre 85 nm e 110 nm; na imagem (G) entre 70 nm e 115 nm; na imagem (H) entre 100 nm e 105 nm; na imagem (I) entre 90 nm e 100 nm; e na imagem (J) entre 80 nm e 95 nm. Assim, a diminuição da tensão, imagem (G), provocou uma ligeira diminuição no diâmetro médio das fibras; uma diminuição da distância entre a agulha e o coletor, imagem (H), promoveu um ligeiro aumento no diâmetro médio; o aumento do caudal, imagem (I), provocou um ligeiro aumento no diâmetro médio das fibras; e a alteração do tipo de coletor, imagem (J) resultou numa diminuição do diâmetro médio das nanofibras depositadas.

Deste modo, a partir dos resultados apresentados pela Tabela 6, verificou-se que as nanofibras presentes na imagem (J) apresentaram menos *beads* na sua estrutura e menos gotas depositadas em comparação com as restantes imagens. Assim, concluiu-se que, para a solução com $x_{PVA} = 14\%$ e $y_{NFC} = 3\%$, as melhores condições de operação foram: tensão aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor cilindro rotativo.

Tabela 6 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $\chi_{WA} = 14\%$ e $\chi_{NFC} = 3\%$

Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Imagens SEM	
		1 000×	10 000×
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor		
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV		
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm		
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹		
Coletor	Alteração para cilindro rotativo		

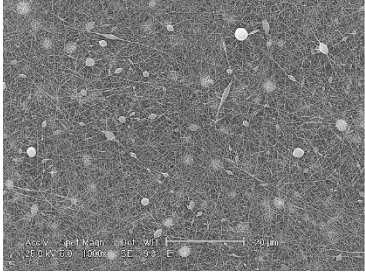
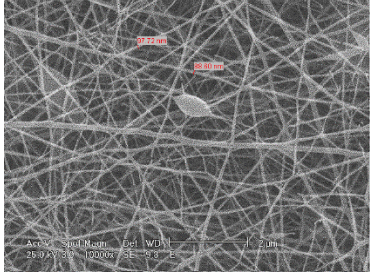
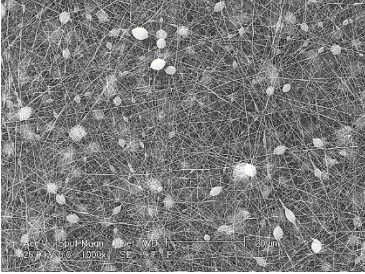
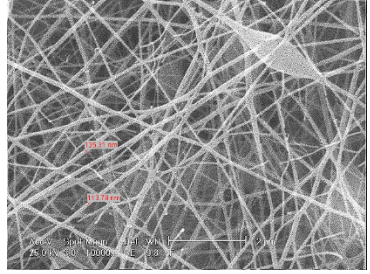
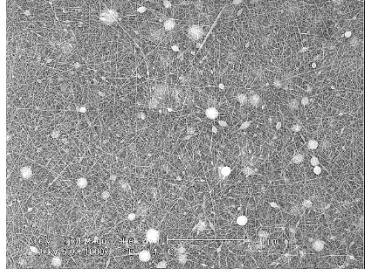
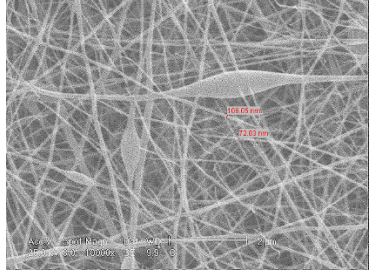
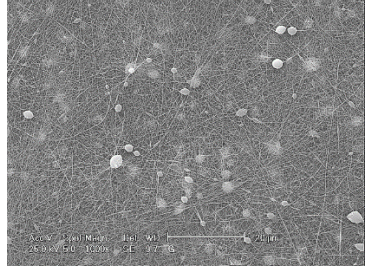
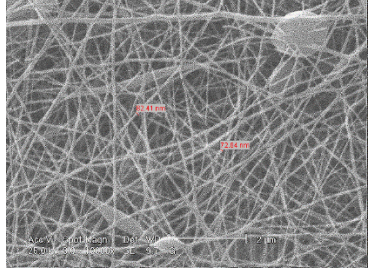
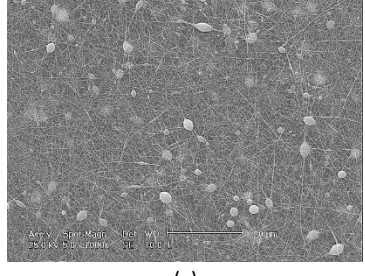
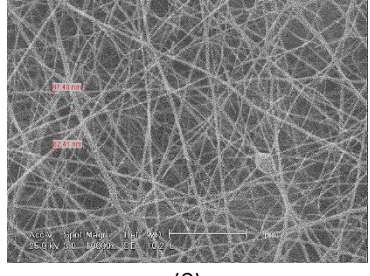
Na Tabela 7, encontram-se as fotografias obtidas por SEM das nanofibras produzidas a partir da solução com fração mássica de PVA igual a 14 % e com uma proporção molar entre PVA e MA igual a 20:1, variando os parâmetros de equipamento.

Comparando os resultados obtidos na Tabela 7, observou-se que a diminuição da tensão aplicada, imagem (l), conduziu à formação de fibras com mais *beads* depositados em relação a uma maior tensão aplicada, imagem (k). A diminuição da distância entre a agulha e o coletor, imagem (M), ou o aumento do caudal de alimentação, imagem (N), favoreceu a redução de *beads* na estrutura das nanofibras obtidas. A mudança do tipo de coletor, imagem (O), sugere ser a melhor alteração para a obtenção de nanofibras livres de defeitos.

Os diâmetros das nanofibras de PVA reticuladas com MA também apresentaram diferenças consoante as condições utilizadas: na imagem (K), observam-se nanofibras com diâmetros entre 90 nm e 100 nm; na imagem (L) entre 115 nm e 125 nm; na imagem (M) entre 70 nm e 110 nm; na imagem (N) entre 70 nm e 85 nm; e na imagem (O) entre 80 nm e 90 nm. Deste modo, a diminuição da tensão, imagem (L), promoveu um aumento no diâmetro médio das nanofibras obtidas. Por outro lado, a diminuição da distância entre a agulha e o coletor, imagem (M), o aumento do caudal, imagem (N), e a troca de coletor, imagem (O) provocaram uma diminuição nos valores dos diâmetros médios das nanofibras obtidas.

Assim, a partir da comparação entre as imagens da Tabela 7, verificou-se que a imagem (O) possui nanofibras com menor número de defeitos na sua estrutura. Deste modo, para a obtenção de nanofibras a partir da solução de PVA reticulado com MA, os melhores valores de parâmetros, aplicados durante o ensaio no equipamento de *electrospinning*, foram os seguintes: tensão aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor cilindro rotativo.

Tabela 7 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $X_{PVA} = 14\%$ e com $Z_{MA} = 20:1$

Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Imagens SEM	
		1 000×	10 000×
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor	 (k)	 (K)
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV	 (l)	 (L)
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm	 (m)	 (M)
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹	 (n)	 (N)
Coletor	Alteração para cilindro rotativo	 (o)	 (O)

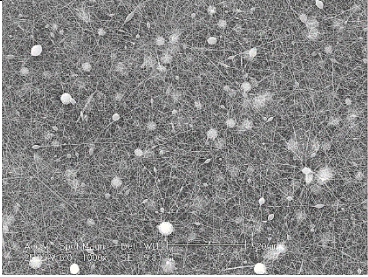
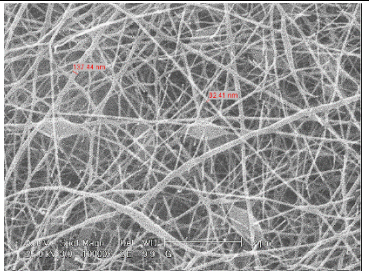
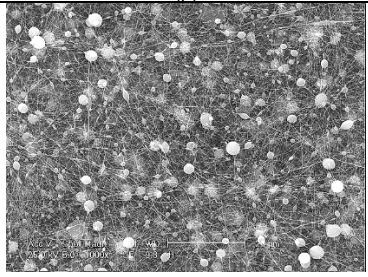
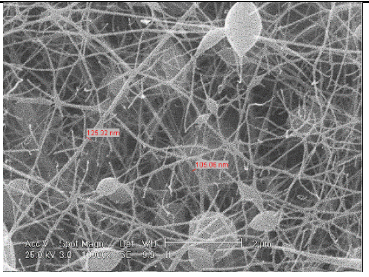
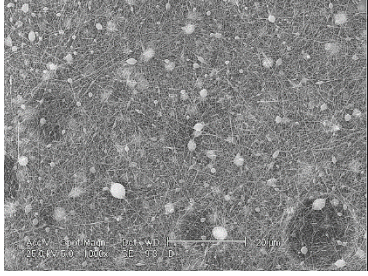
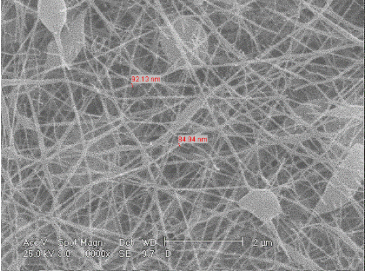
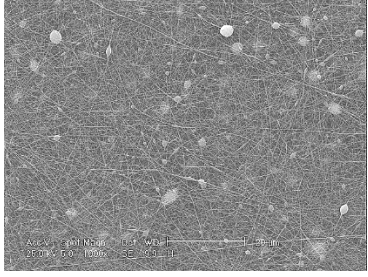
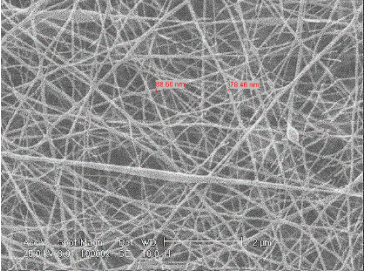
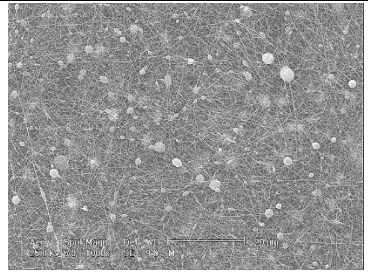
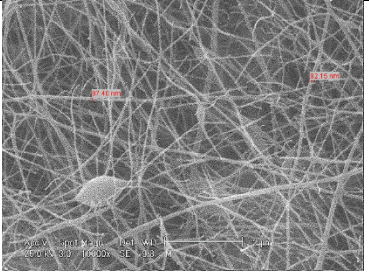
Na Tabela 8, encontram-se os resultados das nanofibras obtidas a partir da solução com fração mássica de PVA igual a 14 %, com o agente reticulante na proporção de 20 mol de PVA para 1 mol de MA e com uma fração volumétrica de NFC igual a 3 %, de acordo com os diferentes valores adotados para os parâmetros de equipamento.

Por observação das imagens (p) e (q) da Tabela 8, verificou-se que a diminuição da tensão, imagem (Q), promoveu um aumento significativo da deposição de gotas durante o ensaio, impedindo a formação de fibras contínuas. A alteração da distância entre a agulha e o coletor provocou o aumento do gotejamento da solução durante o ensaio de *electrospinning*, pelo que se observou, na imagem (r), partes da membrana dissolvida e recoberta por uma nova deposição de fibras. As imagens (s) e (S) sugerem que o aumento do caudal permitiu a obtenção de uma maior quantidade de fibras contínuas e livres de defeitos. Na imagem (T), com a alteração do tipo de coletor, as nanofibras depositadas apresentaram um maior número de *beads* na sua estrutura do que as nanofibras apresentadas na imagem mencionada anteriormente.

Os diâmetros das nanofibras obtidas de acordo com cada alteração de parâmetro de equipamento variaram do seguinte modo: entre 80 nm e 140 nm na imagem (P); entre 105 nm e 125 nm na imagem (Q); entre 85 nm e 95 nm na imagem (R); entre 80 nm e 90 nm na imagem (S); e entre 85 nm e 95 nm na imagem (T). Relacionando o efeito da variação dos parâmetros de equipamento com o diâmetro médio das fibras, de modo geral, verificou-se que as alterações efetuadas contribuíram para a diminuição dos diâmetros médios das nanofibras obtidas.

Visualizando a Tabela 8, constatou-se que, na imagem (S), se encontram nanofibras mais uniformes, contínuas e com menos defeitos estruturais, quando comparada com as outras imagens. Concluiu-se, assim, que, para a produção de fibras com a solução de $x_{\text{PVA}} = 14 \%$, $y_{\text{NFC}} = 3 \%$ e $z_{\text{MA}} = 20:1$, as melhores condições de operação utilizadas nos ensaios de *electrospinning* foram as seguintes: tensão aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a $0,3 \text{ mL h}^{-1}$, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor prato de alumínio.

Tabela 8 – Matriz de resultados quanto à variação dos parâmetros de equipamento para a produção de nanofibras a partir da solução com $X_{WA} = 14\%$, $Y_{FC} = 3\%$ e $Z_{MA} = 20:1$

Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Imagens SEM	
		1 000×	10 000×
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor		
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV		
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm		
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹		
Coletor	Alteração para cilindro rotativo		

Alguns dos resultados obtidos, quanto ao efeito da variação dos parâmetros de equipamento nos diâmetros médios das nanofibras, vão de encontro aos referidos na Tabela 1. De acordo com o funcionamento do processo de *electrospinning*, durante o ensaio, a solução polimérica é forçada a formar uma gota na ponta da agulha por ação de uma bomba adjacente à seringa. A alta tensão aplicada irá induzir cargas livres na solução, pelo que os iões carregados movem-se em resposta ao campo elétrico aplicado em direção ao coletor, consequentemente transferindo forças de tensão ao líquido polimérico. Mantendo fixos os valores da distância entre a agulha e o coletor e da tensão aplicada, um aumento nos valores dos caudais de alimentação da solução polimérica fornecem mais solução polimérica para ser estirada pelo campo elétrico, provocando assim um desequilíbrio entre o volume de polímero acumulado e as cargas eletrostáticas necessárias para superar a tensão superficial e as forças viscoelásticas da gota. Como resultado, a densidade de carga não é suficiente para estirar essas gotas completamente, podendo ocorrer a quebra em fibras que causam a formação de grandes *beads* e algumas fibras finas em vez de membranas completamente fibrosas. ^[43]

Quando fixados os valores da distância entre a agulha e o coletor e do caudal de alimentação, é possível observar o efeito da tensão aplicada por alteração dos seus valores. ^[43] Quando uma gota polimérica é formada na ponta da agulha, esta deforma-se sob ação de um campo elétrico aplicado formando uma projeção cónica, cone de Taylor, tornando-se eventualmente um jato líquido voador, no qual atua a instabilidade de curvatura durante o seu trajeto ao coletor. Como o jato viaja em contacto com o ar envolvente, ocorre a evaporação do solvente que contribui para a deposição de fibras secas no dispositivo de recolha. Se a tensão aplicada for superior a um determinado valor crítico para *electrospinning*, a instabilidade de curvatura e o tempo de voo do jato até ao alvo diminui. Além disso, enquanto a tensão superficial atua para reduzir a área superficial formando *beads*, a tensão eletrostática conduz a uma menor densidade de carga por promover uma redução no diâmetro do jato, de modo a aumentar a área superficial. O balanço entre estes fatores, bem como a volatilidade do solvente e a viscosidade da solução polimérica dominam o processo de *electrospinning*. Isto pode explicar o porquê de se obter fibras com pequenos e grandes diâmetros e de ocorrer um aumento no número e tamanho dos *beads* quando a tensão crítica é aumentada, como foi observado nas nanofibras obtidas com $X_{PVA} = 14\%$ na presença de uma maior tensão aplicada, Tabela 5. Nos outros casos, uma menor tensão aplicada pode promover o aparecimento de *beads* na estrutura das nanofibras, visto que o campo elétrico aplicado pode não ser forte o suficiente para estirar corretamente as fibras. ^{[43], [47]}

Os resultados obtidos quanto aos diâmetros das nanofibras, obtidas a partir das diferentes soluções testadas, podem diferir dos estudos reportados na literatura. Isto pode resultar de:

– Variações na massa molar e no grau de hidrólise do polímero (quanto maiores os valores destes parâmetros maior é a viscosidade da solução e maiores serão os diâmetros obtidos), no tipo de equipamento de *electrospinning* utilizado (bem como o tipo de coletor);

– Método de obtenção das nanofibrilas de celulose (o mais comum é a hidrólise ácida, ao contrário do usado neste projeto – hidrólise enzimática);

– Método de reticulação do MA (em alguns estudos em que aplicam simultaneamente o agente de reforço (nanocristais de celulose) e o MA, a reticulação com o anidrido maleico das nanofibras compósitas é feita após a sua produção por *electrospinning* através do método de esterificação por fase de vapor);

– Outras variantes não estudadas, como a influência da humidade relativa do ar e da temperatura durante os ensaios de *electrospinning*.

Todos estes fatores interferem na qualidade e nas propriedades das fibras produzidas. ^{[43], [47], [57], [64], [65]}

Ao contrário do que foi mencionado no Estado da Arte, quanto à obtenção de estruturas alinhadas quando utilizado um coletor do tipo cilindro rotativo, neste caso não se verificou uma vez que se manteve o deslocamento da agulha durante os ensaios de *electrospinning*. Importa referir que o objetivo neste estudo era obter redes fibrosas e testar outras geometrias do coletor e não o estudo do alinhamento das nanofibras e a sua influência nas propriedades finais das mesmas. Para tal, seria necessário um estudo mais aprofundado sobre outras variáveis, como o impacto da velocidade de rotação do cilindro no alinhamento e na estrutura das fibras produzidas, bem como o efeito nas suas propriedades mecânicas. A partir dos resultados das análises efetuadas por SEM, verificou-se que, para algumas soluções, a simples mudança do tipo de coletor ajudou a eliminar o número de *beads* na estrutura das nanofibras obtidas.

As membranas obtidas experimentalmente, relativas à variação dos parâmetros de equipamento para cada solução testada, podem ser observadas no Anexo B.

De acordo com os resultados obtidos, as membranas selecionadas para as análises de caracterização por TGA, DSC e FTIR, formadas a partir de cada solução, foram as que apresentaram melhores resultados quanto à qualidade das fibras obtidas de acordo com a variação

dos parâmetros de equipamento. Assim, apenas as seguintes membranas foram alvo de caracterização:

- Membrana produzida a partir da solução com $x_{PVA} = 14\%$, nas seguintes condições de operação: tensão aplicada igual a 18 kV, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, com o coletor prato de alumínio.
- Membrana obtida a partir da solução com $x_{PVA} = 14\%$ e $y_{MFC} = 3\%$, de acordo com os seguintes parâmetros de equipamento: tensão aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor cilindro rotativo.
- Membrana produzida a partir da solução de PVA reticulado com MA, nas seguintes condições de operação: tensão aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor cilindro rotativo.
- Membrana obtida a partir da solução de $x_{PVA} = 14\%$, $y_{MFC} = 3\%$ e $z_{MA} = 20:1$, de acordo com os seguintes parâmetros de equipamento: tensão aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,3 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor prato de alumínio.

4.3. Caracterização das membranas obtidas por *electrospinning*

Neste subcapítulo, encontram-se os resultados dos ensaios de caracterização efetuados às membranas produzidas por *electrospinning*, de acordo com o critério estabelecido no subcapítulo anterior.

4.3.1. Análise Termogravimétrica – TGA

O comportamento térmico das amostras foi avaliado por TGA e os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 27.

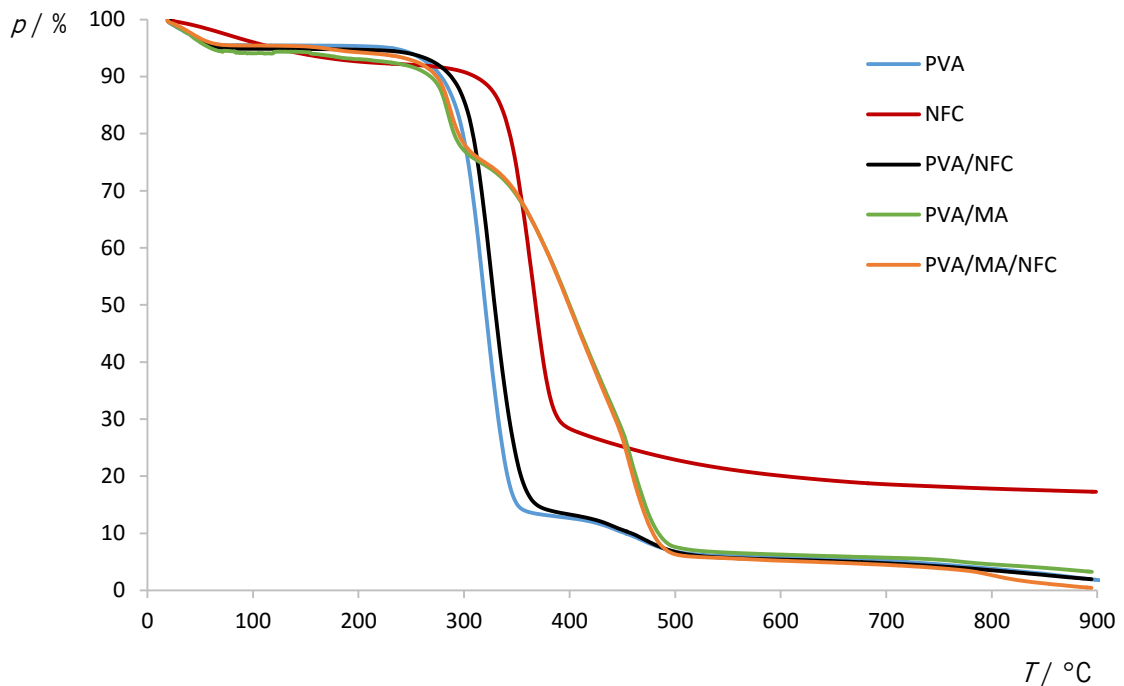


Figura 27 – Representação gráfica dos perfis de degradação térmica, variação da massa da amostra (p) em função do aumento de temperatura (T), das melhores membranas produzidas por *electrospinning* para cada formulação.

Com aplicação da primeira derivada às curvas de TGA apresentadas na Figura 27, foi possível estabelecer o início e o fim das zonas correspondentes à perda de massa de cada uma das amostras. A análise foi efetuada com auxílio de um programa computacional apropriado para este tipo de análise.

De modo geral, observou-se que inicialmente ocorreu uma perda de massa em todas as amostras analisadas até à temperatura de 100 °C, pelo que se estima que corresponda à evaporação da água existente nas amostras por retenção de humidade do ar.

Na curva correspondente ao perfil de degradação térmica das nanofibrilas de celulose (NFC), observou-se que a perda de massa ocorreu maioritariamente no patamar compreendido entre 337 °C e 385 °C. Esta perda corresponde a, aproximadamente, 61,0 % da massa inicial da amostra. Contudo, a seguir ocorreu ainda outra perda de massa igual a, aproximadamente, 7,6 % e no final a massa residual corresponde a, aproximadamente, 17,3 % quando foi atingida a

temperatura de 899 °C. A massa residual obtida pode ser uma indicação da presença de componentes não-celulósicos, como a lenhina, os quais resistiram ao processo de extração. ^{[88], [89]}

Quanto ao perfil de degradação térmica das nanofibras constituídas apenas por PVA, verificou-se que a maior perda de massa, aproximadamente 80,5 %, ocorreu entre 293 °C e 343 °C. Ocorreram ainda outras perdas de, aproximadamente, 5,8 %, entre 417 °C e 498 °C, e 4,3 %, a temperaturas mais altas, resultando numa massa residual de, aproximadamente, 1,8 % a 900 °C.

Por análise da curva do perfil de degradação térmica das nanofibras de PVA com NFC, observou-se uma perda de massa de, aproximadamente, 78,7 % em relação à massa inicial da amostra, entre 302 °C e 351 °C. A temperaturas superiores, ocorreu ainda uma degradação de massa de, aproximadamente, 8,1 %. A massa residual corresponde, aproximadamente, a 2,0 % aos 895 °C.

A adição de anidrido maleico ao PVA provocou uma visível alteração no perfil de degradação térmica, pelo que foi observada a presença de dois patamares, nos quais se verificou uma significativa perda de massa: o primeiro patamar encontra-se entre 271 °C e 294 °C com uma perda de massa de, aproximadamente, 14,1 %; o segundo patamar está compreendido entre 354 °C e 450 °C com uma perda de massa igual, aproximadamente, a 42,1 %. Com o aumento de temperatura foram ocorrendo outras perdas de massa, pelo que a 895 °C a massa residual da amostra era de, aproximadamente, 3,2 %.

Por outro lado, no perfil da amostra com (PVA/MA/NFC) continuou-se a observar a presença dos dois patamares de maior degradação, correspondendo neste caso aos seguintes: a primeira perda significativa de massa, aproximadamente 15,3 %, ocorreu entre 272 °C e 300 °C; o segundo patamar correspondeu a uma perda de massa igual, aproximadamente, a 43,0 % entre os 353 °C e os 449 °C. A massa residual da amostra, a 895 °C, foi de, aproximadamente, 0,4 %.

Assim, comparando as curvas verificou-se que a adição da celulose alterou ligeiramente a temperatura de início e de fim de degradação térmica da amostra, em relação à amostra só com PVA (aproximadamente um deslocamento de 9 °C). Esta alteração pode não ser muito significativa, pelo facto de se ter utilizado quantidades de NFC muito pequenas. No entanto, o deslocamento da curva vai ao encontro do perfil de degradação das nanofibrilas de celulose puras, o qual ocorre a temperaturas superiores ao perfil de degradação do PVA. Quanto à adição de anidrido maleico, observou-se que a primeira zona de degradação encontra-se muito próxima do

perfil de degradação do PVA, talvez devido à incompleta reticulação do mesmo. Logo de seguida, inicia-se outro patamar de degradação, mas a temperaturas superiores às de degradação apenas do PVA. Deste modo, estima-se que a reticulação do PVA com o MA promoveu um aumento no número de ligações covalentes, o que tornou a membrana mais estável na presença de altas temperaturas. Isto sugere que a presença de MA promoveu um maior aumento da temperatura de degradação do PVA do que a introdução de NFC. Por fim, a adição de NFC ao PVA reticulado com MA provocou um ligeiro deslocamento, no sentido das maiores temperaturas (aproximadamente, 5,6 °C), da primeira zona de degradação, pelo que pode indicar a presença das NFC na matriz de PVA. Por outro lado, não teve influência no segundo patamar de degradação, pelo que esta poderá corresponder apenas à perda de massa do PVA reticulado.

Os resultados obtidos vão ao encontro do reportado na literatura. De acordo com alguns estudos, a análise TGA revela que os eventos térmicos associados aos compósitos de (PVA/NFC) são intermédios aos componentes puros.^[43] Este comportamento também foi observado na análise efetuada. A partir de estudos publicados com a análise de membranas de PVA por TGA, foi verificado que a degradação do PVA ocorre em três zonas bem diferenciadas. A primeira corresponde a uma perda de massa inicial devido à presença de humidade nas amostras entre 35 °C e 100 °C. O mesmo ocorre em membranas de PVA misturado com outros componentes, pelo que a presença ou o aumento de grupos hidroxilo nas nanofibras pode aumentar a quantidade de humidade, pois estes grupos apresentam afinidade para interagir com as moléculas de água. Contudo, foi observado que a decomposição ocorreu principalmente na segunda zona de perda de massa, onde a degradação teve início a 310 °C com uma perda de massa igual a 77 %, em relação à massa inicial da amostra, a qual foi relacionada à decomposição da cadeia lateral do PVA. A última zona corresponderia, então, à degradação da cadeia principal de PVA, com início a 430 °C. No final da análise, foi observado um resíduo de 4,5 %, em relação à massa inicial.^[10] Foi ainda referido, de acordo com alguns dos estudos, que uma pequena quantidade de agente de reforço não permite a observação de diferenças significativas no perfil de degradação obtido por TGA.^{[10], [62], [90]} Assim, é espectável que, nessas condições, os perfis resultantes de diferentes amostras sejam similares uns em relação aos outros e que se ajustem ao perfil de degradação do PVA.^[10] Num estudo reportado com compósitos de (PVA/nanocelulose), foi observada uma perda inicial de massa entre 70 °C e 80 °C, a qual foi atribuída à evaporação da água. De acordo com as curvas de TGA, a maior degradação ocorreu entre 280 °C e 500 °C. A temperatura de degradação dos nanocompósitos aumentou com o aumento do conteúdo em nanocelulose, pelo

que o pico foi deslocado para temperaturas mais altas. Os baixos conteúdos de agente de reforço não apresentaram influência significativa na estabilidade térmica dos materiais. ^[90]

Os desvios observados entre diferentes estudos podem dever-se ao uso de PVA com propriedades diferentes, quanto à massa molar e ao grau de hidrólise, bem como diferentes equipamentos de análise TGA.

Concluiu-se, pela análise termogravimétrica do PVA, que existem três zonas principais de perda de massa (incluindo a evaporação de água retida pela amostra) correspondentes à degradação dos componentes do polímero, o que vai de encontro ao reportado na literatura. ^[10] Também se conclui que a membrana se torna mais estável termicamente na presença de NFC, uma vez que ocorre um deslocamento da curva de degradação térmica para temperaturas superiores, mesmo com uma pequena quantidade de agente de reforço. O efeito do agente de reforço na estabilidade térmica das membranas parece conseguir superar o efeito do agente reticulante numa fase inicial da degradação até, aproximadamente, aos 320 °C. Contudo, a partir mais ou menos desta temperatura até aos 500 °C, aproximadamente, as membranas reticuladas com MA requerem temperaturas mais elevadas para serem degradadas, enquanto as restantes degradam-se a temperaturas mais baixas. Globalmente, os efeitos não são muito significativos devido à pequena quantidade utilizada de NFC, pelo que o perfil de degradação das nanofibras compósitas vai de encontro ao perfil de degradação do PVA. A alteração do perfil é mais evidente quando se adiciona o agente reticulante.

4.3.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC

Através da análise de DSC, as membranas foram sujeitas a dois ciclos de aquecimento e um de arrefecimento. Através da realização do 1.º aquecimento, procedeu-se à eliminação da história térmica do material, seguindo-se um segundo período de aquecimento para análise da amostra isenta da história térmica. Neste caso, dado que se prevê uma aplicação das membranas sem tratamento térmico adicional, foi considerado válido o resultado para os dois aquecimentos realizados. Na literatura também é reportado o uso do 1.º aquecimento da amostra para remoção da história térmica. ^[65]

A análise foi efetuada até 200 °C, uma vez que a ficha técnica do PVA indica que a sua degradação ocorre a partir desta temperatura. ^[84] Os valores dos eventos térmicos presentes nos

termogramas de DSC foram obtidos com recurso a um programa computacional adequado à análise deste tipo de informação.

Os resultados relativos ao 1.º ciclo de aquecimento encontram-se representados na Figura 28.

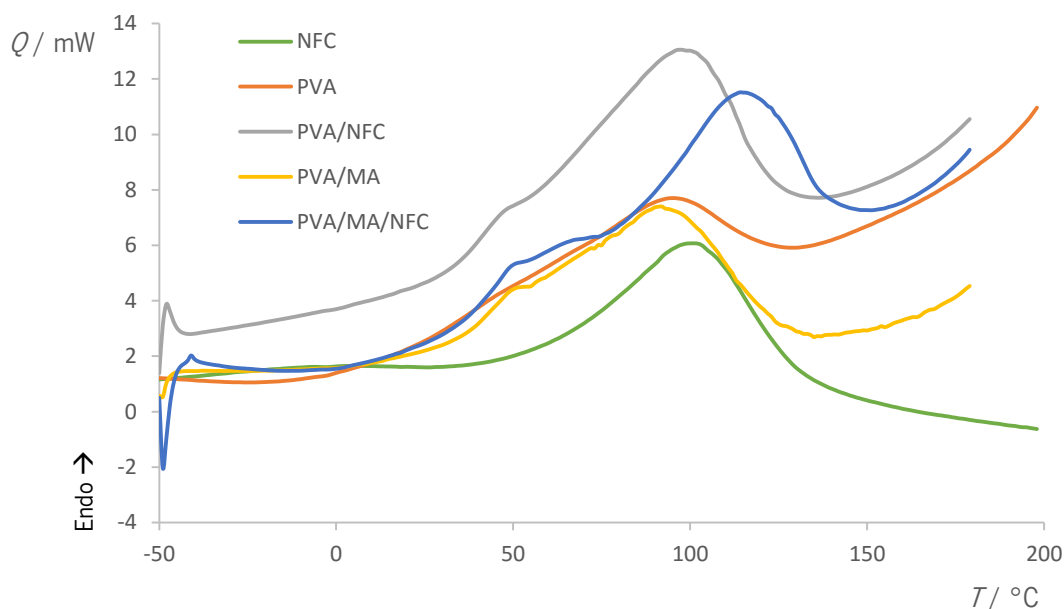


Figura 28 – Representação gráfica das curvas de DSC das diferentes amostras analisadas durante o 1.º ciclo de aquecimento, as quais expressam o fluxo de calor (Q) em função da temperatura (T). A informação “Endo →” indica o sentido endotérmico.

Por observação dos termogramas representados na Figura 28, verificou-se que em todas as amostras é visível um pico endotérmico entre 92 °C e 121 °C, o qual poderá corresponder à evaporação da água, visualizado também na análise de TGA.^[12] No caso da amostra de nanofibrilas de celulose a variação de entalpia, ΔH , associada à evaporação da água, foi de 152,4 kJ kg⁻¹; no caso da amostra de PVA, o valor de ΔH foi 166,2 kJ kg⁻¹; no caso da amostra com (PVA/NFC), o valor de ΔH foi 101,7 kJ kg⁻¹; no caso da amostra de PVA reticulado com MA, o valor de ΔH foi de 82,2 kJ kg⁻¹; e no caso da amostra de PVA simultaneamente com o agente reticulante e com agente de reforço (PVA/MA/NFC), o valor de ΔH foi de 60,3 kJ kg⁻¹. A diminuição dos valores de entalpia nas membranas de (PVA/NFC) > (PVA/MA) > (PVA/MA/NFC) sugere que o aumento da interação entre os componentes adicionados com a matriz leva à diminuição de grupos hidroxilo livres capazes de interagir com as moléculas de água.

Ainda neste 1.º aquecimento, no termograma das nanofibrilas de (PVA/MA) foi detetada uma temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 44 °C e no termograma das nanofibrilas com

(PVA/MA/NFC), foi detetada uma $T_g = 46\text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura encontra-se próxima da temperatura de fusão do anidrido maleico, a qual é conhecida por ser aproximadamente $53\text{ }^\circ\text{C}$.^[61] O valor obtido é relativamente inferior ao reportado na literatura, talvez devido ao facto do MA não se encontrar na sua forma nativa, mas sim associado às moléculas de PVA, através do processo de reticulação. De acordo com o esquema reacional, Figura 14, pode haver a formação de dois ésteres por ligação com a matriz de PVA ou apenas a formação de um éster ficando um grupo carboxilo livre, mais suscetível a degradação. Nas restantes membranas não foram detetados eventos térmicos adicionais.

Na Figura 29, são apresentados os termogramas das amostras durante o ciclo de arrefecimento.

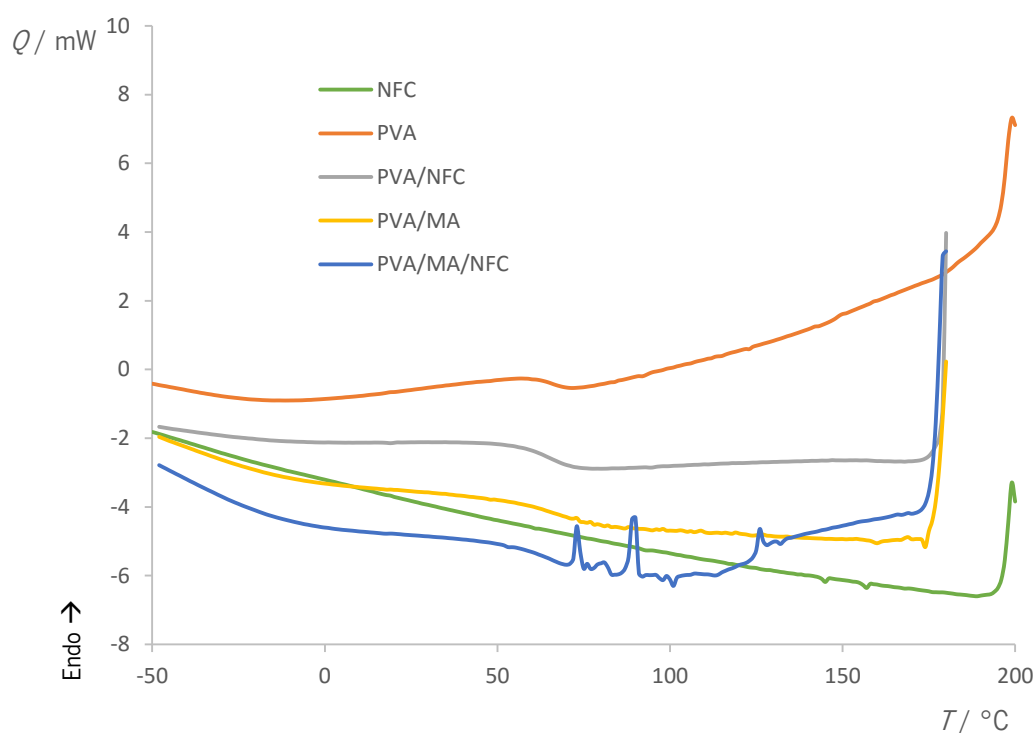


Figura 29 – Representação gráfica das curvas de DSC das diferentes amostras analisadas durante o ciclo de arrefecimento, as quais expressam o fluxo de calor (Q) em função da temperatura (T). A informação “Endo \rightarrow ” indica o sentido endotérmico.

Analisando os resultados obtidos na Figura 29, observou-se que, durante o arrefecimento, não foi detetado qualquer evento térmico no termograma das nanofibrilas de celulose. Nas curvas obtidas para as membranas de nanofibras com PVA e nanofibras com (PVA/NFC) foi detetada uma T_g a $56\text{ }^\circ\text{C}$ e uma a $64\text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente. No caso do termograma das nanofibras de

(PVA/MA), também se observou uma $T_g = 68$ °C. No termograma referente à amostra (PVA/MA/NFC), não foi detetado qualquer evento térmico.

Os resultados correspondentes ao 2.º ciclo de aquecimento das amostras encontram-se na Figura 30.

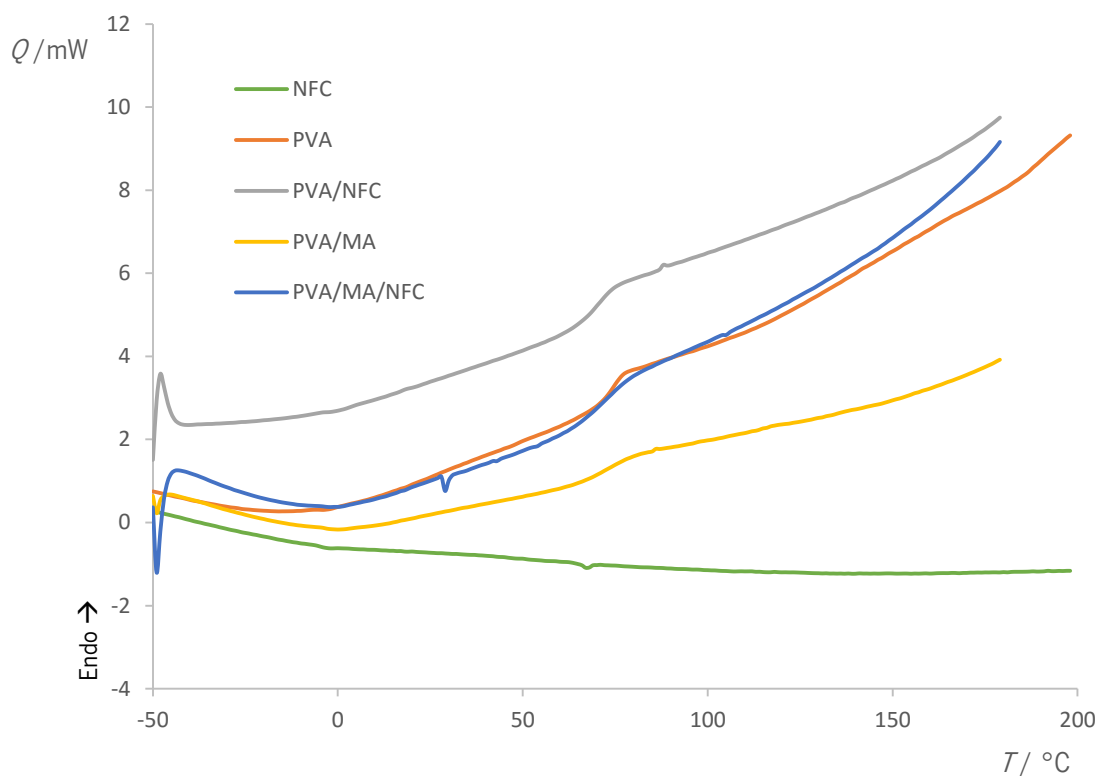


Figura 30 – Representação gráfica das curvas de DSC das diferentes amostras analisadas durante o 2.º ciclo de aquecimento, as quais expressam o fluxo de calor (Q) em função da temperatura (T). A informação “Endo →” indica o sentido endotérmico.

Para todos os termogramas da Figura 30, à exceção do termograma das nanofibrilas de celulose (NFC), que não apresentou qualquer evento térmico ou transição, é possível observar a existência de uma T_g aproximadamente sempre à mesma temperatura: para a membrana de nanofibrilas com PVA foi obtida uma $T_g = 75$ °C; para a membrana (PVA/NFC), uma $T_g = 70$ °C; para a membrana (PVA/MA), uma $T_g = 73$ °C; e para a membrana (PAV/MA/NFC), uma $T_g = 71$ °C. Verificou-se que a adição dos componentes à matriz promoveu uma ligeira diminuição nos valores da temperatura de transição vítrea. Não foram detetados quaisquer outros eventos térmicos.

Comparando os termogramas obtidos para os dois aquecimentos realizados (Figura 28 e Figura 30), verificou-se que o termograma relativo ao segundo aquecimento permite a identificação

inequívoca do fenómeno térmico – T_g – em cada uma das curvas obtidas para as membranas contendo PVA. No caso dos termogramas referentes ao 1.º aquecimento, este fenómeno térmico estava “mascarado” pela história térmica do material.

De acordo com o reportado na literatura, no termograma do PVA é visível um evento endotérmico associado a uma T_g por volta dos 70 °C. ^{[10], [62]} Adicionalmente, também é mencionada a ocorrência de um pico endotérmico próximo dos 100 °C, o qual é atribuído à evaporação da água, contudo este não é visível no 2.º aquecimento devido à eliminação prévia da água. ^{[12], [65]} No caso da celulose, a literatura refere que, devido à sua rígida estrutura polimérica, com fortes ligações de hidrogénio intramoleculares e intermoleculares, associada à fase amorfa rígida, deveria ser possível observar uma T_g entre -50 °C e 200 °C, por causa das suas unidades heterocíclicas. No entanto, devido a ser considerada uma gama muito alargada de temperatura para a ocorrência desta transição, e pelo facto de as variações no fluxo de calor perto da T_g poderem ser muito pequenas, poderá limitar a sua deteção pela técnica de DSC. Os resultados obtidos em alguns estudos indicam que, nos termogramas de DSC para nanofibras de PVA e para nanofibras compósitas de PVA com um agente de reforço natural, podem não ser detetadas mudanças significativas em relação à T_g da matriz polimérica. ^{[10], [62]} Isto porque deveria ser obtida uma T_g resultante da miscibilidade dos dois componentes, cujo valor deveria estar compreendido entre os valores da T_g dos componentes puros, ou duas temperaturas de transição vítrea relativas a cada um dos componentes para compostos parcialmente miscíveis. No entanto por DSC, no caso da celulose não é detetada a T_g , pelo que a interpretação dos gráficos de DSC se torna mais complexa. Um método mais sensível para investigar a miscibilidade dos componentes e averiguar as temperaturas de transição vítreas seria a técnica de Análise Mecânica Dinâmica. ^[10]

De acordo ainda com alguns estudos, as nanofibras de PVA obtidas por *electrospinning* não apresentam estrutura cristalina, uma vez que durante a dissolução do PVA em água ocorre a destruição da sua estrutura cristalina. Além disso, durante o processo de *electrospinning*, o processo rápido de solidificação das cadeias por evaporação do solvente dificulta o desenvolvimento de cristais. ^[12] O baixo grau de cristalinidade e orientação molecular do PVA pode assim contribuir para a não visualização de picos exotérmicos de cristalização e de picos endotérmicos de fusão. ^[65]

A partir desta análise não foi possível tirar conclusões significativas sobre a influência dos componentes nas propriedades térmicas finais das membranas, pois as temperaturas de transição

vítrea obtidas para as diferentes membranas aproximam-se da T_g do PVA (nomeadamente, a membrana de PVA apresenta uma $T_g = 75$ °C; para a membrana de (PVA/NFC), a T_g é igual a 70 °C; para a membrana de (PVA/MA), a T_g é igual a 73 °C; e para a membrana (PVA/MA/NFC), a T_g é igual a 71 °C). Seria necessário realizar a análise com uma menor taxa de aquecimento de modo a ser possível observar melhor as transições. Outra hipótese seria substituir esta análise por um método mais sensível para avaliar a interação dos componentes com a matriz, visto que foram utilizadas poucas quantidades de NFC e MA, dificultando a sua deteção pelo método DSC.

4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A análise FTIR teve como objetivo a análise qualitativa das nanofibras produzidas a partir das diferentes soluções testadas. Como existem membranas com um único componente e outras com misturas de componentes, por comparação seria de esperar que, a partir deste tipo de análise, fosse possível confirmar a presença dos aditivos e a interação molecular que ocorre na mistura. Os valores das bandas dos espectros foram obtidos com recurso a um programa computacional próprio para o efeito.

A Figura 31 mostra os espectros obtidos por análise ATR-FTIR às nanofibras produzidas por *electrospinning*.

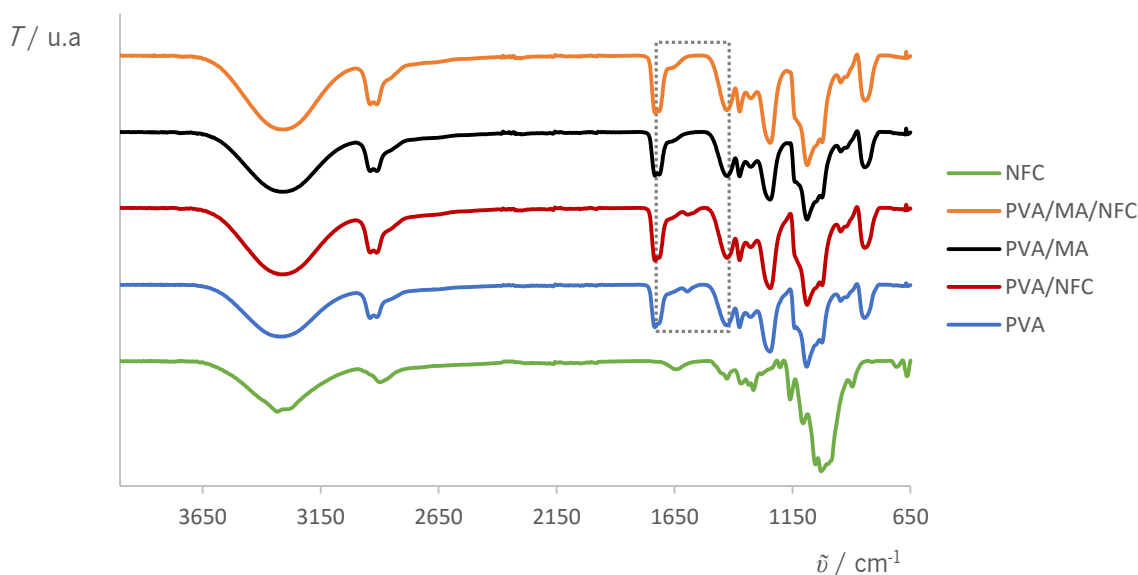


Figura 31 – Espectros FTIR obtidos por análise das membranas produzidas por *electrospinning*. O espectro é representado pela transmitância (T), em unidades arbitrárias, em função do número de onda ($\tilde{\nu}$). A área a tracejado corresponde à parte do espectro onde se deteta alterações mais significativas entre as diferentes amostras analisadas.

O espectro das nanofibras de PVA obtido vai ao encontro do reportado na literatura, Tabela 9, para membranas produzidas por *electrospinning* a partir de soluções de PVA com o mesmo grau de hidrólise e a mesma massa molar do polímero estudado. ^[10]

Tabela 9 – Bandas FTIR obtidas para as nanofibras de PVA analisadas e comparação com os resultados reportados na literatura, onde $\tilde{\nu}$ representa o número de onda, ν a vibração de estiramento e δ a vibração de deformação das ligações químicas dos grupos identificados

Atribuição da banda	Resultados obtidos	Literatura ^[10]
	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
$\nu(\text{O-H})$	3323	3320
$\nu(\text{CH}_2)$	2941	2940
$\nu(\text{C=O})$	1733	1736
$\delta(\text{CH-O-H})$	1428	1430
$\nu(\text{C-O})$	1090	1090
$\nu(\text{C-C})$	844	850

A vibração de estiramento do grupo OH corresponde às ligações de hidrogénio intermoleculares e intramoleculares na cadeia de PVA. As restantes bandas identificadas e atribuídas aos respetivos grupos (CH₂, C=O, CH-O-H, C-O, C-C) dizem respeito aos grupos correspondentes à estrutura da cadeia de PVA, como representada na Figura 13. ^{[10], [12], [56], [65]} Foi ainda obtida uma banda carboxílica a 1595 cm⁻¹, a qual foi atribuída aos grupos acetato presentes na cadeia de PVA, atendendo ao facto de o polímero não ser completamente hidrolisado. ^{[10], [65]} A banda na região de 844 cm⁻¹ foi associada a sinais da cadeia principal do PVA. ^[65]

No espectro das NFC, observou-se principalmente a banda a 3332 cm⁻¹, atribuída à vibração de estiramento dos grupos OH, os quais são abundantes na sua estrutura.

O espectro da mistura de PVA e NFC apresenta, de um modo geral, as bandas características do espectro de PVA. Verificou-se que a primeira alteração observada foi da banda de estiramento dos grupos OH, a qual ocorreu a 3317 cm⁻¹, o que pode representar a diminuição dos grupos OH livres por interação das NFC com o PVA por ligações de hidrogénio. De acordo com a literatura, é referido que as amostras de (PVA/NFC) apresentam as mesmas bandas

características do PVA, quando o agente de reforço se encontra presente na matriz em pequenas quantidades, o que vai ao encontro dos resultados obtidos. ^{[10], [43]}

Quando se adiciona o agente reticulante, a banda atribuída ao estiramento dos grupos OH diminui para 3307 cm^{-1} (poderá estar relacionada com uma diminuição dos grupos OH por reticulação do PVA, devido ao consumo de grupos OH durante a reação de esterificação ^[65]); ocorre o desaparecimento da banda a 1595 cm^{-1} , a qual tinha sido anteriormente atribuída aos grupos acetato na cadeia de PVA (pode representar a sobreposição dos grupos acetato pelos análogos do agente reticulante); ocorre o aparecimento de uma banda de baixa intensidade a 1715 cm^{-1} , que pode ser associada à ligação C=O do anidrido, a qual pode apresentar um estiramento assimétrico resultando em duas bandas de absorção: uma entre 1790 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e outra entre 1330 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} .

O espectro da membrana de (PVA/MA/NFC) apresenta as bandas características do espectro da membrana de (PVA/MA). Uma possível explicação poderá ser o facto de haver menor disponibilidade dos grupos OH nas cadeias de PVA reticulado para interagirem com as NFC. ^[65]

Assim, a partir da observação da Figura 31, verificou-se que os espectros correspondentes às nanofibras produzidas por *electrospinning* apresentam grandes semelhanças, na sua maioria, em comparação com o espectro das nanofibras de PVA, possivelmente por este ser o componente maioritário. No entanto, a adição do MA promoveu o desaparecimento da banda a 1595 cm^{-1} , atribuída aos grupos acetato do PVA, podendo representar a sobreposição dos grupos acetato pelos análogos do agente reticulante. Este componente, por ser um anidrido, promoveu o aparecimento de outra banda a 1715 cm^{-1} associada à ligação C=O. Por outro lado, tanto a adição de MA como NFC provocaram ligeiras alterações na banda atribuída aos grupos OH, o que sugere que a integração destes componentes na mistura resultem numa diminuição destes grupos. Contudo, a adição simultânea dos dois componentes conduz à obtenção de um espectro muito semelhante ao espectro da membrana (PVA/MA), pelo que a interação das NFC com a matriz pode ser dificultada devido à reticulação da mesma com o MA.

Pode concluir-se que os resultados obtidos foram semelhantes ao reportado na literatura, quanto à semelhança dos espectros de PVA com os espectros de PVA e agente de reforço e/ou agente reticulante, dadas as pequenas quantidades utilizadas desses componentes, sendo as bandas detetadas maioritariamente correspondentes às bandas características da matriz de PVA. No entanto, as alterações das bandas correspondentes à vibração de estiramento dos grupos OH

podem sugerir a interação das NFC com a matriz, através da formação de ligações de hidrogénio com os grupos OH de cada polímero, resultando numa diminuição destes grupos livres. Deste modo, pode ser confirmada a presença e interação das NFC com a matriz. No caso do PVA reticulado com MA, durante a reação de esterificação são consumidos os grupos OH e produzidos ésteres, resultando na alteração da banda correspondente à vibração de estiramento dos grupos OH e no aparecimento de uma banda, a 1715 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento assimétrico das ligações C=O, respetivamente. Além disso, no espectro é visível o desaparecimento da banda a 1595 cm^{-1} , correspondente aos grupos acetato do PVA, pelo que estas alterações podem indicar a presença e interação do MA com a matriz.

5. Conclusão

De acordo com a revisão do Estado da Arte em relação à produção de fibras de base renovável pelo método de *electrospinning*, concluiu-se que, para a produção sustentável de nanofibras à base de celulose, a melhor opção seria a incorporação deste material numa matriz polimérica, dando origem a uma nanofibra compósita. Em primeiro lugar, surge esta necessidade, uma vez que a celulose não é solúvel na maioria dos solventes ou os solventes possíveis são não voláteis, o que os tornam inadequados para o processo de *electrospinning*. Por outro lado, o uso de derivados de celulose, que constitui outra das alternativas reportadas no Estado da Arte, acarretaria mais etapas processuais bem como a utilização de solventes perigosos, os quais constituem uma fonte poluente, pelo que os resíduos requerem tratamento adequado. Assim, da análise feita, surgiu o álcool polivinílico (PVA) como a melhor opção de matriz polimérica, do ponto de vista ecológico, para a produção sustentável de fibras. Apesar de ser um polímero sintético, apresenta propriedades importantes como biocompatibilidade e biodegradabilidade. Como se trata de uma matriz polimérica hidrofílica, permite o estabelecimento de ligações de hidrogénio com as nanofibrilas de celulose (NFC), garantindo assim a interação dos materiais e a dispersão das NFC na matriz. Além disso, o PVA é solúvel em água, sendo este solvente uma ótima escolha do ponto de vista ecológico. Deste modo, os compósitos de (PVA/NFC) foram considerados a opção mais promissora para a produção de nanofibras parcialmente renováveis por *electrospinning*, por isso, foi o foco da investigação. A hidrólise enzimática como método de obtenção de nanofibrilas de celulose também constitui uma escolha ecologicamente sustentável, e economicamente viável, visto que reduz os custos energéticos associados ao processo de extração das NFC.

De acordo com os estudos preliminares realizados, as soluções com baixos valores de viscosidade impedem a formação contínua de nanofibras, podendo ocorrer gotejamento ou a formação de pequenas gotas durante o processo de *electrospinning*. Consequentemente, ocorre o aparecimento de *beads* na estrutura das fibras produzidas devido à influência na tensão superficial, com conseqüente diminuição da área superficial das nanofibras. Por outro lado, viscosidades muito altas também impedem a produção de fibras livres de defeitos. Observou-se que a adição de uma pequena quantidade de agente de reforço, NFC, não tem um impacto significativo na morfologia das nanofibras obtidas, quanto ao número de defeitos e ao diâmetro obtido. Contudo, à medida que o volume de NFC aumenta, o número de *beads* na estrutura das nanofibras produzidas também aumenta ligeiramente devido a alterações nas propriedades da

solução, a nível de viscosidade dinâmica e condutividade elétrica. De modo geral, verificou-se que o aumento da concentração do polímero em solução promoveu um aumento tanto no valor da viscosidade como no valor da condutividade. Assim, as soluções foram otimizadas quanto a estes parâmetros (concentração, viscosidade e condutividade elétrica), pelo que se concluiu que as formulações promissoras à produção de nanofibras foram as seguintes: solução com $x_{PVA} = 14 \%$; e solução com $x_{PVA} = 14 \%$ e com $y_{NFC} = 3 \%$. Além destas, foram também selecionadas as formulações seguintes: solução com $x_{PVA} = 14 \%$ e $z_{MA} = 20:1$; e solução com $x_{PVA} = 14 \%$, $y_{NFC} = 3 \%$ e $z_{MA} = 20:1$. De referir que, normalmente, as propriedades das fibras obtidas por *electrospinning* são melhoradas com recurso à reticulação química da matriz. Esta técnica é normalmente aplicada após o processo de obtenção de fibras, havendo poucos casos em que é possível a reticulação durante o ensaio de *electrospinning*, pelo que se torna limitante a certos materiais e aumenta o número de etapas no processo de produção de nanofibras. Outra abordagem ainda mais promissora é o uso de materiais de reforço, como as NFC. Assim, o estudo com um agente reticulante foi efetuado para averiguar os efeitos de um agente químico nas propriedades finais das nanofibras e fazer a comparação com os efeitos de um agente de reforço natural, bem como testar a influência dos dois componentes em simultâneo na matriz polimérica.

A avaliação da dispersão das NFC nas soluções foi feita por Microscopia Ótica com luz polarizada, a qual possibilitou a visualização e confirmação da presença de celulose em solução. A dispersão foi melhorada quando as soluções foram submetidas ao banho de ultrassons, melhorando, assim, os ensaios de *electrospinning* por diminuição da formação de agregados e, conseqüentemente, diminuição do gotejamento das soluções durante os ensaios.

Com o estudo dos parâmetros de equipamento, verificou-se que a morfologia e o diâmetro das nanofibras foram fortemente afetados pelas condições em que decorreram os ensaios de *electrospinning*, isto é, quanto à tensão aplicada, ao caudal de alimentação, à distância entre a agulha e o coletor e o tipo de coletor utilizado. Concluiu-se também que diferentes soluções requerem diferentes condições de processo.

Assim, para a solução com $x_{PVA} = 14 \%$, a produção de nanofibras pela técnica de *electrospinning* foi melhor nas seguintes condições: tensão elétrica aplicada igual a 18 kV, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, com o coletor prato de alumínio. As nanofibras produzidas a partir desta formulação apresentaram diâmetros entre 80 nm e 90 nm. Para a solução com $x_{PVA} = 14 \%$ e $y_{NFC} = 3 \%$, as melhores condições

de operação foram as seguintes: tensão elétrica aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor cilindro rotativo. Os diâmetros das nanofibras obtidas encontram-se entre 80 nm e 95 nm. Para a obtenção de nanofibras a partir da solução de PVA reticulado com anidrido maleico (MA), os melhores valores de parâmetros foram os seguintes: tensão elétrica aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,2 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor cilindro rotativo. As nanofibras apresentaram diâmetros entre 80 nm e 90 nm. Por fim, para a produção de fibras com a solução de $x_{PVA} = 14 \%$, $y_{NFC} = 3 \%$ e $z_{MA} = 20:1$, as melhores condições de operação utilizadas nos ensaios de *electrospinning* foram as seguintes: tensão elétrica aplicada igual a 24 kV, caudal de alimentação igual a 0,3 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o coletor igual a 14,5 cm, com o coletor prato de alumínio. As nanofibras produzidas possuem diâmetros entre 85 nm e 95 nm. De acordo com estes resultados, verificou-se que foram obtidas nanofibras com diâmetros inferiores a 100 nm.

Concluiu-se pela análise TGA que a membrana se torna mais estável termicamente na presença de NFC, uma vez que ocorre um deslocamento da curva de degradação térmica para temperaturas superiores, mesmo com uma pequena quantidade de agente de reforço. O efeito do agente de reforço na estabilidade térmica das membranas parece conseguir superar o efeito do agente reticulante numa fase inicial da degradação até, aproximadamente, 320 °C. Contudo, a partir desta temperatura, e até 500 °C aproximadamente, as membranas reticuladas com MA requerem temperaturas mais elevadas para serem degradadas, tornando-se termicamente mais estáveis, enquanto as restantes degradam-se mais facilmente a temperaturas mais baixas.

A partir da análise DSC, não foi possível tirar conclusões sobre a influência dos componentes nas propriedades térmicas finais das membranas, pois as temperaturas de transição vítrea obtidas para as diferentes membranas aproximam-se da T_g do PVA. Por outro lado, não foi possível detetar qualquer outro evento térmico que confirmasse a interação dos componentes com a matriz. Seria necessário um método mais sensível para avaliar essa interação, tal como a Análise Mecânica Dinâmica.

A análise FTIR permitiu confirmar a interação das nanofibrilas de celulose com a matriz de PVA, bem como a reticulação da mesma com o MA. De modo geral, verificou-se que os espectros correspondentes às nanofibras produzidas por *electrospinning* apresentaram as bandas características da matriz de PVA, possivelmente por este ser o componente maioritário. Porém, a

interação das NFC com a matriz pode ser confirmada pela diminuição da banda correspondente à vibração de estiramento dos grupos OH, uma vez que as NFC interagem com a matriz por formação de ligações de hidrogénio a partir dos grupos OH de cada polímero, resultando numa diminuição destes grupos. No caso das nanofibras de PVA reticulado com MA, o processo de esterificação promove o consumo de grupos OH e a produção de ésteres, resultando na alteração da banda correspondente à vibração de estiramento dos grupos OH e no aparecimento de uma banda, a 1715 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento assimétrico das ligações C=O, respetivamente. Além disso, no espectro obtido das nanofibras (PVA/MA) é visível o desaparecimento da banda a 1595 cm^{-1} , correspondente aos grupos acetato do PVA, pelo que todas estas alterações podem indicar a presença e interação do MA com a matriz. Em suma, tanto a adição de MA como de NFC provocaram ligeiras alterações na banda atribuída à vibração de estiramento dos grupos OH, o que sugere que a interação destes componentes resulta numa diminuição destes grupos. Contudo, a adição simultânea dos dois componentes conduz à obtenção de um espectro muito semelhante ao espectro da membrana (PVA/MA), pelo que a interação das NFC com a matriz pode ser dificultada devido à reticulação da mesma com o MA.

Muitos dos desvios encontrados ao reportado na literatura podem ser devidos a diferenças nas propriedades do polímero (massa molar e grau de hidrólise), do tipo de equipamento de *electrospinning* utilizado e do tipo de coletor, do método de obtenção de NFC (pode alterar os grupos à sua superfície determinando diferentes tipos de interações com a matriz), entre outros fatores que podem ter influência significativa nos resultados obtidos, quanto à qualidade das fibras obtidas.

Em suma, o processo de *electrospinning* apresenta potencial para a produção de compósitos à escala nanométrica. As NFC como agente de reforço permitem melhorar as propriedades finais das nanofibras, tornando os produtos ecologicamente mais sustentáveis, uma vez que mantêm a biocompatibilidade e a biodegradabilidade resultante das propriedades individuais dos polímeros escolhidos. Em certas aplicações, dependendo dos limites de temperatura requeridos, é possível a utilização das NFC em vez de agentes químicos para melhorar as propriedades térmicas do produto final. O desenvolvimento destes materiais tem atraído forte interesse comercial no contexto do desenvolvimento sustentável. O processo de *electrospinning* para a produção de fibras, a utilização da celulose como matéria-prima (recurso renovável e abundante na natureza), a extração das NFC por hidrólise enzimática e o uso de PVA como matriz contribuem para um método de obtenção de compósitos economicamente atraente e viável.

Quanto às perspectivas de aplicação das nanofibras produzidas por *electrospinning* para suportes em engenharia de tecidos, as nanofibras compósitas à base de celulose podem ser os desenvolvimentos mais inspiradores e desafiantes na área médica. As nanofibras apresentam uma elevada área superficial e são capazes de formar estruturas porosas semelhantes à matriz extracelular natural, fornecendo assim uma opção viável para aplicações na área biomédica.

5.1. Recomendações para trabalhos futuros

Com o finalizar do projeto de investigação compreende-se que existem ainda procedimentos a efetuar para que se tenha uma otimização efetiva do processo de obtenção de nanofibras por *electrospinning*.

Deste modo, para facilitar o *electrospinning* de soluções mais concentradas, uma forma de diminuir a tensão superficial das soluções poliméricas seria a adição de tensioativos, como o Triton X-100, os quais ainda promoveriam um aumento da condutividade por causa do aumento de densidade de carga. Assim, seria possível aumentar o campo elétrico sem recorrer ao aumento da tensão aplicada. No entanto, seria necessária uma etapa adicional, após o ensaio de *electrospinning*, para remover os resíduos destes produtos nas fibras finais.^[26] Por outro lado, de modo a descartar todas as possibilidades quanto à investigação efetuada neste projeto, seria interessante testar concentrações mais elevadas de polímero, de modo a ser possível incorporar uma maior quantidade de NFC. Como foi referido, o aumento da quantidade de NFC em solução altera as suas propriedades viscoelásticas, bem como a condutividade. Assim, uma hipótese seria testar uma maior quantidade de NFC numa solução mais concentrada de polímero de modo a alcançar valores de viscosidade e de condutividade adequados ao processo de *electrospinning*. Por outro lado, também poderia ser estudado o cilindro rotativo na obtenção de membranas alinhadas e comparar os efeitos nas propriedades mecânicas, bem como averiguar a influência da velocidade de rotação do cilindro no diâmetro e na qualidade das fibras produzidas.

Uma avaliação das propriedades mecânicas das nanofibras também seria útil para adequar o destino final das mesmas. Deste modo, a avaliação das nanofibras compósitas poderia ser efetuada por Análise Mecânica Dinâmica ou por Microscopia de Força Atômica.^[43]

No caso da análise DSC, esta não permitiu tirar conclusões sobre a interação dos componentes com a matriz. No caso de componentes parcialmente miscíveis, a mistura polimérica resultante poderá apresentar duas temperaturas de transição vítrea diferentes relacionadas com

cada polímero, mas o valor da T_g de cada componente poderá ser afetada pela presença do outro, resultando numa alteração do valor da T_g , a qual é dependente da composição. Assim, uma alternativa a ser usada noutros estudos seria a utilização de um método mais sensível para investigar a miscibilidade dos componentes. Por exemplo, a caracterização das membranas poderia ser efetuada por Análise Mecânica Dinâmica.^[10]

No caso da aplicação das nanofibras compósitas de (PVA/NFC) terem como objetivo a produção de suportes para Engenharia de Tecidos, será necessária a investigação das suas propriedades mecânicas quando em contacto com fluidos biológicos, uma vez que os suportes finais serão posteriormente utilizados num sistema *in vivo*. Isto porque existem correlações entre a integridade estrutural dos suportes e o crescimento e a diferenciação celular. O suporte irá ser naturalmente degradado e substituído por tecido natural, mas será necessário avaliar se a taxa de degradação das nanofibras não ocorre a uma velocidade superior à regeneração do tecido. Esta situação implicaria uma perda de função do suporte para crescimento celular. As propriedades das nanofibras devem ser estudadas, por exemplo, quanto ao comportamento de expansão e de erosão em meio líquido, propício ao crescimento celular, e fazer uma comparação com as nanofibras não submetidas a essas condições, podendo para o efeito recorrer-se à técnica de Microscopia de Força Atómica. As membranas de nanofibras obtidas por *electrospinning* para aplicações biomédicas precisam, na maioria das vezes, de serem funcionalizadas para melhorar as suas propriedades físico-químicas de superfície, a durabilidade mecânica, a biocompatibilidade e a resposta celular, e devem possuir propriedades antimicrobianas. É necessário averiguar se a celulose se encontra apta para permitir eficazmente o crescimento celular, e se é um polímero não-imunogénico, necessário ao processo de cicatrização de feridas, uma vez que normalmente são utilizados outros polímeros naturais com grupos amina que facilitam este processo.^{[7], [12], [91]}

Bibliografia

- [1] H. P. S. Abdul Khalil, A. H. Bhat, e A. F. Ireana Yusra, «Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review», *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, n. 2, pp. 963–979, 2012.
- [2] J. Lin, L. Yu, F. Tian, N. Zhao, X. Li, F. Bian, e J. Wang, «Cellulose nanofibrils aerogels generated from jute fibers», *Carbohydrate Polymers*, vol. 109, pp. 35–43, 2014.
- [3] V. K. Thakur e M. K. Thakur, «Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites», *Carbohydrate Polymers*, vol. 109, pp. 102–117, 2014.
- [4] Y. Ahn, S. H. Lee, H. J. Kim, Y.-H. Yang, J. H. Hong, Y.-H. Kim, e H. Kim, «Electrospinning of lignocellulosic biomass using ionic liquid», *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, n. 1, pp. 395–398, 2012.
- [5] S. Maiti, S. Sain, D. Ray, e D. Mitra, «Biodegradation behaviour of PMMA/cellulose nanocomposites prepared by in-situ polymerization and ex-situ dispersion methods», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n. 2, pp. 635–642, 2013.
- [6] L. Berglund, A. Bismarck, A. Dufresne, e A. Isogai, «Renewable nanomaterials, polymers and composites», *Reactive & Functional Polymers*, vol. 85, p. 77, 2014.
- [7] A. Baptista, I. Ferreira, e J. P. Borges, «Cellulose-based Composite Systems for Biomedical Applications», pp. 47–60.
- [8] A. Rezaei, A. Nasirpour, e M. Fathi, «Application of Cellulosic Nanofibers in Food Science Using Electrospinning and Its Potential Risk», *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 14, n. 3, pp. 269–284, 2015.
- [9] C. Salas, M. Ago, L. a. Lucia, e O. J. Rojas, «Synthesis of soy protein–lignin nanofibers by solution electrospinning», *Reactive & Functional Polymers*, vol. 85, pp. 221–227, 2014.
- [10] C. Santos, C. J. Silva, Z. Büttel, R. Guimarães, S. B. Pereira, P. Tamagnini, e A. Zille, «Preparation and characterization of polysaccharides/PVA blend nanofibrous membranes by electrospinning method», *Carbohydrate Polymers*, vol. 99, pp. 584–592, 2014.
- [11] Fibrenamics, «O novo Mundo dos Materiais à base de Fibras.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.fibrenamics.com/pt/fibras/natural-fibers>. [Acedido: 20-Mar-2015].

- [12] B. Janković, J. Pelipenko, M. Škarabot, I. Mušević, e J. Kristl, «The design trend in tissue-engineering scaffolds based on nanomechanical properties of individual electrospun nanofibers», *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 455, n. 1–2, pp. 338–347, 2013.
- [13] CENTI, «Welcome to CENTI.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.centi.pt/index.php/en/about-centi/welcome-to-centi>. [Acedido: 04-Fev-2015].
- [14] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, e S. Ramakrishna, «A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites», *Composite Science and Technology*, vol. 63, n. 15, pp. 2223–2253, 2003.
- [15] W. E. Teo e S. Ramakrishna, «A review on electrospinning design and nanofibre assemblies.», *Nanotechnology*, vol. 17, n. 14, pp. R89–R106, 2006.
- [16] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. Yong, Z. Ma, e R. Ramaseshan, «Electrospun nanofibers: Solving global issues», *Materials Today*, vol. 9, n. 3, pp. 40–50, 2006.
- [17] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, e S. S. Ramkumar, «Electrospinning of nanofibers», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, n. 2, pp. 557–569, 2005.
- [18] T. J. Sill e H. A. von Recum, «Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering», *Biomaterials*, vol. 29, n. 13, pp. 1989–2006, 2008.
- [19] N. Bhardwaj e S. C. Kundu, «Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique», *Biotechnology Advances*, vol. 28, n. 3, pp. 325–347, 2010.
- [20] A. Awal, M. Sain, e M. Chowdhury, «Preparation of cellulose-based nano-composite fibers by electrospinning and understanding the effect of processing parameters», *Composites: Part B*, vol. 42, n. 5, pp. 1220–1225, 2011.
- [21] X. Hu, S. Liu, G. Zhou, Y. Huang, Z. Xie, e X. Jing, «Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications», *Journal of Controlled Release*, vol. 185, n. 1, pp. 12–21, 2014.
- [22] B. Sun, Y. Z. Long, H. D. Zhang, M. M. Li, J. L. Duvail, X. Y. Jiang, e H. L. Yin, «Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning», *Progress in Polymer Science*, vol. 39, n. 5, pp. 862–890, 2014.
- [23] S. Agarwal, A. Greiner, e J. H. Wendorff, «Functional materials by electrospinning of polymers», *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n. 6, pp. 963–991, 2013.

- [24] C.-M. Hsu, «Electrospinning of Poly(ϵ -Caprolactone)», WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2003.
- [25] L. M. B. Oliveira, «Automatização e controlo de um sistema de electrospinning», Universidade do Minho, 2011.
- [26] R. Sahay, V. Thavasi, e S. Ramakrishna, «Design modifications in electrospinning setup for advanced applications», *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011. 2011.
- [27] D. N. Tran, D. J. Yang, e K. J. Balkus, «Fabrication of cellulase protein fibers through concentric electrospinning», *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 72, n. 1–2, pp. 1–5, 2011.
- [28] A. Rogina, «Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery», *Applied Surface Science*, vol. 296, pp. 221–230, 2014.
- [29] J. Plácido, «Novas Suturas à Base de Nanofibras Poliméricas», Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [30] Q. P. Pham, U. Sharma, e A. G. Mikos, «Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review.», *Tissue Engineering*, vol. 12, n. 5, pp. 1197–1211, 2006.
- [31] «Polymers.» [Em linha]. Disponível em: <http://courses.chem.psu.edu/chem112/materials/polymers.html>. [Acedido: 10-Jul-2015].
- [32] J.-C. Park, T. Ito, K.-O. Kim, K.-W. Kim, B.-S. Kim, M.-S. Khil, H.-Y. Kim, e I.-S. Kim, «Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability», *Polymer Journal*, vol. 42, n. 3, pp. 273–276, 2010.
- [33] F. E. Ahmed, B. S. Lalia, e R. Hashaikeh, «A review on electrospinning for membrane fabrication : Challenges and applications», *Desalination*, vol. 356, pp. 15–30, 2014.
- [34] Y. Hong, T. Shang, Y. Li, L. Wang, C. Wang, X. Chen, e X. Jing, «Synthesis using electrospinning and stabilization of single layer macroporous films and fibrous networks of poly(vinyl alcohol)», *Journal of Membrane Science*, vol. 276, n. 1–2, pp. 1–7, 2006.

- [35] S. O. Han, J. H. Youk, K. D. Min, Y. O. Kang, e W. H. Park, «Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter», *Materials Letters*, vol. 62, n. 4–5, pp. 759–762, 2008.
- [36] X. He, L. Cheng, X. Zhang, Q. Xiao, W. Zhang, e C. Lu, «Tissue engineering scaffolds electrospun from cotton cellulose», *Carbohydrate Polymers*, vol. 115, pp. 485–493, 2015.
- [37] Y. Ahn, D. H. Hu, J. H. Hong, S. H. Lee, H. J. Kim, e H. Kim, «Effect of co-solvent on the spinnability and properties of electrospun cellulose nanofiber», *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, n. 2, pp. 340–345, 2012.
- [38] S. Xu, J. Zhang, A. He, J. Li, H. Zhang, e C. C. Han, «Electrospinning of native cellulose from nonvolatile solvent system», *Polymer*, vol. 49, n. 12, pp. 2911–2917, 2008.
- [39] Y. Lim, H. Gwon, J. P. Jeun, e Y. Nho, «Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning», *Nanofibers*, pp. 179–188, 2010.
- [40] K. Sun e Z. H. Li, «Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning», *Express Polymer Letters*, vol. 5, n. 4, pp. 342–361, 2011.
- [41] H. Homayoni, S. A. H. Ravandi, e M. Valizadeh, «Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization», *Carbohydrate Polymer*, vol. 77, n. 3, pp. 656–661, 2009.
- [42] X. Geng, O. H. Kwon, e J. Jang, «Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution», *Biomaterials*, vol. 26, n. 27, pp. 5427–5432, 2005.
- [43] E. S. Medeiros, L. H. C. Mattoso, E. N. Ito, K. S. Gregorski, G. H. Robertson, R. D. Offeman, D. F. Wood, W. J. Orts, e S. H. Imam, «Electrospun nanofibers of poly(vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils», *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 2, n. 3, pp. 231–242, 2008.
- [44] H. Dong, K. E. Strawhecker, J. F. Snyder, J. a. Orlicki, R. S. Reiner, e A. W. Rudie, «Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization», *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, n. 4, pp. 2488–2495, 2012.
- [45] V. Pereira, Fabiano, Luiz de Paula, Everton, Paulo de Mesquita, João, de Almeida Lucas, Alessandra, Mano, «BIONANOCOMPÓSITOS PREPARADOS POR INCORPORAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE EM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS POR MEIO DE

- EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE, AUTOMONTAGEM OU ELETROFIAÇÃO», *Química Nova*, pp. 1–11, 2014.
- [46] H. P. S. Abdul Khalil, A. H. Bhat, e A. F. Ireana Yusra, «Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review», *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, n. 2, pp. 963–979, 2012.
- [47] B. Park, C. Um, S. Lee, e A. Dufresne, «Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril / Polyvinyl Alcohol Composite Nanofibers by Electrospinning 1», vol. 42, n. 2, pp. 119–129, 2014.
- [48] S. Kalia, A. Dufresne, B. M. Cherian, B. S. Kaith, L. Avérous, J. Njuguna, e E. Nassiopoulou, «Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review», *International Journal of Polymer Science*, vol. 2011, 2011.
- [49] C. Zhou e Q. Wu, «Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies», *Nanocrystals – Synthesis, Characterization and Applications*, pp. 103–120, 2012.
- [50] E. S. Medeiros, L. H. C. Mattoso, E. N. Ito, e W. J. Orts, «Electrospun Nanocomposite Fibers Made From Poly (Vinyl Alcohol) and Cellulose Nanofibrils.»
- [51] M. Cho, B. D. Park, e J. F. Kadla, «Characterization of electrospun nanofibers of cellulose nanowhisker/polyvinyl alcohol composites», *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, vol. 40, n. 2, pp. 71–77, 2012.
- [52] A. Gandini e T. M. Lacerda, «From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances», *Progress in Polymer Science*, 2015.
- [53] K. Y. Lee, L. Jeong, Y. O. Kang, S. J. Lee, e W. H. Park, «Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine», *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 61, n. 12, pp. 1020–1032, 2009.
- [54] M. Szczesna-Antczak, J. Kazimierczak, e T. Antczak, «Nanotechnology - methods of manufacturing cellulose nanofibres», *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 20, n. 2, pp. 8–12, 2012.
- [55] G. Siqueira, J. Bras, e A. Dufresne, «Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications», *Polymers*, vol. 2, n. 4, pp. 728–765, 2010.

- [56] A. Sutka, S. Kukle, J. Gravitis, R. Milašius, e J. Malašauskien, «Nanofibre Electrospinning Poly (vinyl alcohol) and Cellulose Composite Mats Obtained by Use of a Cylindrical Electrode», vol. 2013, 2013.
- [57] E. Yang, X. Qin, e S. Wang, «Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane», *Materials Letters*, vol. 62, n. 20, pp. 3555–3557, 2008.
- [58] A. Koski, K. Yim, e S. Shivkumar, «Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning», *Materials Letters*, vol. 58, n. 3–4, pp. 493–497, 2004.
- [59] Encyclopedia Britannica, «Polyvinyl alcohol (PVA) Chemical compound.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.britannica.com/science/polyvinyl-alcohol>. [Acedido: 09-Jul-2015].
- [60] K. A. Walker, L. J. Markoski, G. A. Deeter, G. E. Spilman, D. C. Martin, e J. S. Moore, «Crosslinking chemistry for high-performance polymer networks», *Polymer*, vol. 35, n. 23, pp. 5012–5017, 1994.
- [61] ASHLAND, «Product Stewardship Summary Maleic Anhydride.» [Em linha]. Disponível em: [http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/Investor and Corp/rc maleic anhydride.pdf](http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/Investor%20and%20Corp/rc%20maleic%20anhydride.pdf). [Acedido: 10-Jul-2015].
- [62] N. Rescignano, E. Fortunati, S. Montesano, C. Emiliani, J. M. Kenny, S. Martino, e I. Armentano, «PVA bio-nanocomposites: A new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles», *Carbohydrate Polymers*, vol. 99, pp. 47–58, 2014.
- [63] C. Tang e H. Liu, «Cellulose nanofiber reinforced poly(vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance», *Composites: Part A*, vol. 39, n. 10, pp. 1638–1643, 2008.
- [64] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, e Z. Xie, «Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes», *Progress in Polymer Science*, vol. 34, n. 9, pp. 969–981, 2009.
- [65] M. S. Peresin, A. H. Vesterinen, Y. Habibi, L. S. Johansson, J. J. Pawlak, A. a. Nevzorov, e O. J. Rojas, «Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Water interactions and thermomechanical properties», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n. 11, pp. 1–12, 2014.

- [66] K. Rodríguez, J. Sundberg, P. Gatenholm, e S. Rennekar, «Electrospun nanofibrous cellulose scaffolds with controlled microarchitecture», *Carbohydrate Polymers*, vol. 100, pp. 143–149, 2014.
- [67] H.-M. Ng, L. T. Sin, T.-T. Tee, S.-T. Bee, D. Hui, C.-Y. Low, e a. R. Rahmat, «Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers», *Composites: Part B*, vol. 75, pp. 176–200, 2015.
- [68] J. Han, «Preparation and Characterization of Cellulose Nanoparticles and Their Application in Biopolymeric», Louisiana State University, 2013.
- [69] J. Simonsen e J. Lombardi, «Poly (vinyl alcohol) / Cellulose Barrier Films.» [Em linha]. Disponível em: http://people.forestry.oregonstate.edu/john-simonsen/sites/default7.forestry.oregonstate.edu/john-simonsen/files/CNXL_barrier_films.pdf. [Acedido: 26-Ago-2015].
- [70] D. B. Murphy, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. Wiley-Liss, pp. 97-139, 2001.
- [71] Nikon, «Techniques Polarizing.» [Em linha]. Disponível em: http://www.nikoninstruments.com/en_EU/Learn-Explore/Techniques/Polarizing. [Acedido: 21-Mai-2015].
- [72] T. Veitinger, «The Principles of Polarization Contrast», 2012. [Em linha]. Disponível em: <http://www.leica-microsystems.com/science-lab/the-principles-of-polarization-contrast/>. [Acedido: 21-Mai-2015].
- [73] Encyclopedia.com, «Polarized Light Microscopy», *World of Forensic Science*, 2005. [Em linha]. Disponível em: <http://www.encyclopedia.com/doc/1G2-3448300453.html>. [Acedido: 21-Mai-2015].
- [74] Olympus, «Basics of Polarizing Microscopy.» [Em linha]. Disponível em: http://research.physics.berkeley.edu/yildiz/Teaching/PHYS250/Lecture_PDFs/polarization_microscopy.pdf. [Acedido: 21-Mai-2015].
- [75] Universidade do Minho, «Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização de Revestimentos», *Universidade do Minho, RepositoriUM*, 1982. [Em linha]. Disponível em: <https://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB8QFjAAahUKEwj7nceT9NzGAhUBHBQKHazSAHM&url=https://repositorium.sdum.uminho.pt/bits>

- tream/1822/3280/5/Capítulo_4.pdf&ei=LjOmVfvOBIG4UKalgZgH&usg=AFQjCNGabBF-txl2_yel0eiBBN2bx1fBUA&. [Acedido: 15-Jul-2015].
- [76] MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING - mEE, «SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM).» [Em linha]. Disponível em: <http://www.mee-inc.com/hamm/scanning-electron-microscopy-sem/>. [Acedido: 13-Jul-2015].
- [77] LABORATORY TESTING INC., «SCANNING ELECTRON MICROSCOPY SEM ANALYSIS WITH EDS CAPABILITIES.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.labtesting.com/services/materials-testing/metallurgical-testing/sem-analysis/>. [Acedido: 08-Fev-2015].
- [78] MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING - mEE, «THERMAL ANALYSES.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.mee-inc.com/hamm/thermal-analysis/>. [Acedido: 30-Jul-2015].
- [79] Anderson Materials Evaluation Inc., «Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA) or Thermal Gravimetric Analysis.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.andersonmaterials.com/tga.html>. [Acedido: 08-Fev-2015].
- [80] «2 Thermogravimetric Analysis (TGA).» [Em linha]. Disponível em: http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=0CFcQFjAE&url=http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/Practice_Guide_Section_2_TGA.pdf&ei=BVPRVJKiCYrfal-YgJgL&usg=AFQjCNGLsoPjt5lePXu3KLSYZrVbySX8g&sig2. [Acedido: 07-Fev-2015].
- [81] PerkinElmer, «Thermogravimetric Analysis (TGA) A Beginner ' s Guide.» [Em linha]. Disponível em: http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CD8QFjAB&url=http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf&ei=BVPRVJKiCYrfal-YgJgL&usg=AFQjCNE1zfc-ZLDs9UUCMMxFFhbMrgrcA&sig2=QD9ii7Nc80r9NYICfTehDg&bvm. [Acedido: 07-Fev-2015].
- [82] PerkinElmer, «Differential Scanning Calorimetry (DSC) A Beginner ' s Guide.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&sqi=2&ved=0CDcQ>

- FjAB&url=http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf&ei=QHGSVfbvOsOSU-_nnMgO&usg=AFQjCNGI5zXtXqCoAn8hEQq2n7nupDB0zw&sig2=qlDjWGKU6MCYk4Ykucgb. [Acedido: 18-Jul-2015].
- [83] «Curva DSC.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.google.pt/imgres?imgurl=http://cnx.org/resources/4433b25a3a4bfca7725518e3e94495ab670b8af3/Screen%2520Shot%25202012-04-25%2520at%25203.31.50%2520PM.png&imgrefurl=http://cnx.org/contents/ba27839d-5042-4a40-afcf-c0e6e39fb454@20.16:31/Phy>. [Acedido: 02-Set-2015].
- [84] Sigma-Aldrich, «Product Information», 1986. [Em linha]. Disponível em: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCsQFjABahUKEwip_cW01efHAhULmh4KHYPtBAI&url=https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/p8136pis.pdf&usg=AFQjCNHo0Fay0EHbzlqoEeVAu. [Acedido: 10-Jun-2015].
- [85] MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING - mEE, «FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR).» [Em linha]. Disponível em: <http://www.mee-inc.com/hamm/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/>. [Acedido: 30-Jul-2015].
- [86] ThermoNicolet, «Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry», *A Thermo Electron Business*, 2001. [Em linha]. Disponível em: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>. [Acedido: 20-Jul-2015].
- [87] Y. Oishi, M. Nakaya, E. Matsui, e A. Hotta, «Structural and mechanical properties of cellulose composites made of isolated cellulose nanofibers and poly(vinyl alcohol)», *Composites: Part A*, vol. 73, pp. 72–79, 2015.
- [88] J. I. Morán, V. a. Alvarez, V. P. Cyras, e A. Vázquez, «Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers», *Cellulose*, vol. 15, n. 1, pp. 149–159, 2008.
- [89] C. J. Chirayil, J. Joy, L. Mathew, M. Mozetic, J. Koetz, e S. Thomas, «Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant», *Industrial Crops and Products*, vol. 59, pp. 27–34, 2014.

- [90] M. J. Cho e B. D. Park, «Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 17, n. 1, pp. 36–40, 2011.
- [91] P. B. Malafaya, G. a. Silva, e R. L. Reis, «Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications», *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 59, n. 4–5, pp. 207–233, 2007.

Anexos

A – Exemplo de cálculo

Para preparar uma solução de PVA com fração mássica igual a 14 %, considerou-se uma massa total de solução igual a 150 g e a partir desta massa foram determinadas as massas, de soluto e de solvente, necessárias:

$$x_{\text{PVA}} = 14 \% \leftrightarrow 14 \% = \frac{m_{\text{PVA}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \leftrightarrow 14 \% = \frac{m_{\text{PVA}}}{m_{\text{PVA}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 \leftrightarrow 14 \% = \frac{m_{\text{PVA}}}{150 \text{ g}} \times 100$$
$$\leftrightarrow m_{\text{PVA}} = 21 \text{ g}$$

onde x_{PVA} corresponde à fração mássica de PVA em solução, m_{total} representa a massa total de solução, m_{PVA} representa a massa de PVA (soluto) e $m_{\text{H}_2\text{O}}$ diz respeito à massa de água destilada (solvente). Assim, a massa de PVA necessária seria igual a 21 g e a massa de água a utilizar seria 129 g. A determinação das massas para as diferentes frações mássicas foi feita do mesmo modo do exemplo.

Quanto à preparação da solução de PVA e MA, com z_{MA} igual a 20:1, primeiro foi necessário pesar a massa de MA a ser utilizada na preparação da solução, de modo a ter certeza do mínimo que era possível pesar de MA, uma vez que a diferença de massas molares entre o MA e o PVA é elevada. Pesou-se uma massa de MA igual a 0,0021 g e, a partir deste valor, determinou-se o número de moles de MA, tendo em conta a sua massa molar, $M_{\text{MA}} = 98,06 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n_{\text{MA}} = \frac{m_{\text{MA}}}{M_{\text{MA}}} = \frac{0,0021 \text{ g}}{98,06 \text{ g mol}^{-1}} = 2,1415 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

onde n_{MA} representa o número de moles de anidrido maleico (MA) correspondente à massa de MA utilizada na preparação da solução, M_{MA} representa a massa molar do MA e m_{MA} corresponde à massa utilizada na preparação da solução. De seguida, tendo em conta a proporção de 20 mol de PVA para 1 mol de MA, determinou-se o número de moles de PVA correspondente:

$$n_{\text{PVA}} = \frac{n_{\text{PVA teóricico}} \times n_{\text{MA}}}{n_{\text{MA teóricico}}} = \frac{20 \text{ mol} \times 2,1415 \times 10^{-5} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 4,2831 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

onde n_{PVA} representa o número real de moles de PVA tendo em conta a proporção considerada e o número de moles do MA, $n_{\text{PVA teóricico}}$ e $n_{\text{MA teóricico}}$ representam o número de moles teórico de PVA e MA, respetivamente, dado pela proporção molar estabelecida. Com o valor obtido e considerando a massa molar média do PVA, $M_{\text{PVA}} = 50\,000 \text{ g mol}^{-1}$, calculou-se a massa de PVA correspondente:

$$m_{\text{PVA}} = M_{\text{PVA}} \times n_{\text{PVA}} = 50\,000 \text{ g mol}^{-1} \times 4,2831 \times 10^{-4} \text{ mol} = 21,4155 \text{ g}$$

A partir desta massa de PVA, calculou-se a massa de água destilada necessária para preparar uma solução com $x_{PVA} = 14 \%$:

$$14 \% = \frac{m_{PVA}}{m_{PVA} + m_{H_2O}} \times 100 \leftrightarrow 0,14 = \frac{21,4155 \text{ g}}{21,4155 \text{ g} + m_{H_2O}} \leftrightarrow m_{H_2O} = \frac{21,4155 \text{ g} - (0,14 \times 21,4155 \text{ g})}{0,14} = 131,5524 \text{ g}.$$

Deste modo, foi determinada a massa de água destilada para dissolver a massa de PVA correspondente à proporção molar com o MA, para que x_{PVA} fosse igual a 14 %. Assim, a massa de água necessária seria igual a 131,5524 g, a massa de PVA seria 21,4155 g e a massa de MA seria 0,0021 g. A determinação das massas dos componentes a serem usadas em soluções com diferente x_{PVA} segue os mesmos passos do exemplo.

Para a preparação das soluções com o agente de reforço, NFC, foi considerado um volume total de solução igual a 50 mL e, a partir deste volume, foram determinados os volumes necessários para obter as soluções pretendidas. Por exemplo, para obter uma solução com $y_{NFC} = 3 \%$, determinaram-se os volumes necessários de cada componente do seguinte modo:

$$y_{NFC} = 3 \% \leftrightarrow 3 \% = \frac{V_{NFC}}{V_{total}} \times 100 \leftrightarrow 3 \% = \frac{V_{NFC}}{V_{NFC} + V_{solução}} \times 100 \leftrightarrow 3 \% = \frac{V_{NFC}}{50 \text{ mL}}$$

$$\leftrightarrow V_{NFC} = 1,5 \text{ mL}$$

onde y_{NFC} corresponde à fração volúmica das nanofibrilas de celulose (NFC) na solução pretendida, V_{NFC} representa o volume de solução de NFC a ser adicionado à solução final, V_{total} diz respeito ao volume de solução total e $V_{solução}$ corresponde ao volume de solução de PVA ou de PVA/MA à qual se pretende adicionar celulose. Assim, o volume de nanofibrilas de celulose seria igual a 1,5 mL e o resto do volume seria perfazido com 48,5 mL da solução pretendida. A determinação dos volumes para as diferentes frações volúmicas de NFC usadas foi feita do mesmo modo do exemplo.

A concentração final de celulose nas soluções finais foi calculada conforme o exemplo abaixo, tendo em conta que a solução de NFC usada possui uma concentração mássica igual a 2 %:

$$c_f \times V_f = c_i \times V_i \leftrightarrow c_f = \frac{c_i \times V_i}{V_f} = \frac{2 \% \times 1,5 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 0,06 \%$$

Onde c representa a concentração final de celulose numa solução com $y_{NFC} = 3 \%$, V_f o volume final da solução, c_i a concentração inicial e V_i o volume inicial utilizado de celulose.

B – Aspeto das membranas obtidas por *electrospinning*

No presente anexo, seguem-se as fotografias das membranas de nanofibras obtidas por *electrospinning* a partir das soluções selecionadas para o estudo da variação de parâmetros de equipamento.

Na Tabela B1, encontram-se as membranas formadas a partir da solução com fração mássica de PVA igual a 14 %. A membrana (B) corresponde às nanofibras observadas por SEM, na Tabela 5 imagens (b) e (B), pelas condições consideradas ótimas para a produção de nanofibras por *electrospinning* para esta formulação. De modo geral, foram obtidas membranas visivelmente uniformes nas diferentes condições estudadas.

Na Tabela B2, pode-se observar as membranas produzidas a partir da solução com $x_{PVA} = 14\%$ e com $y_{MFC} = 3\%$. A membrana (J) corresponde às nanofibras representadas na Tabela 6 pelas imagens (j) e (J), segundo os parâmetros de equipamento considerados ótimos para esta formulação. Na membrana (G), devido à diminuição da tensão aplicada ocorreu o gotejamento da solução. Na membrana (I), é possível observar o resultado do gotejamento que ocorreu por aumento do caudal de alimentação. As restantes membranas apresentam um aspeto uniforme.

Na Tabela B3, são apresentadas as membranas correspondentes à produção de nanofibras a partir da solução com $x_{PVA} = 14\%$ e com $z_{MA} = 20:1$. A membrana (O) corresponde às nanofibras das imagens (o) e (O) obtidas por SEM da Tabela 7, nas melhores condições de produção de fibras para esta formulação. O aspeto geral das membranas é uniforme, uma vez que durante os ensaios não houve a ocorrência de gotejamento da solução.

As membranas da Tabela B4 foram obtidas a partir da solução com $x_{PVA} = 14\%$, $y_{MFC} = 3\%$ e $z_{MA} = 20:1$. A membrana (S) apresenta algumas gotas depositadas devido ao gotejamento que ocorreu durante o ensaio e corresponde às fibras observadas nas imagens (s) e (S) da Tabela 8, nas condições consideradas ótimas para esta formulação. Na Tabela 8, dadas as ampliações aplicadas, é possível visualizar a dissolução das camadas de nanofibras primeiramente depositadas quando em contacto com as gotas de solução que caíram sobre a membrana durante o ensaio e a nova deposição de nanofibras por cima do ocorrido. Apesar do aspeto das restantes membranas ser aparentemente melhor, quando se observa com mais detalhe as estruturas das fibras obtidas, por análise SEM, verificou-se que as condições que contribuíram para a obtenção de melhores resultados foi as utilizadas na produção da membrana (S).

Tabela B1 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $X_{PVA} = 14\%$


Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Aspetto das membranas
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor	 (A)
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV	 (B)
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm	 (C)
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹	 (D)
Coletor	Alteração para cilindro rotativo	 (E)

Tabela B2 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $x_{PVA} = 14\%$ e com $y_{PFC} = 3\%$





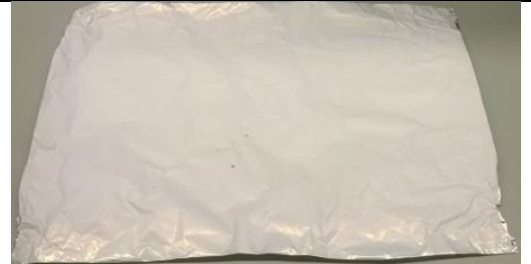
Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Aspetto das membranas
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor	 (F)
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV	 (G)
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm	 (H)
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹	 (I)
Coletor	Alteração para cilindro rotativo	 (J)

Tabela B3 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $x_{PVA} = 14\%$ e com $z_{MA} = 20:1$











Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Aspetto das membranas
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor	 (K)
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV	 (L)
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm	 (M)
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹	 (N)
Coletor	Alteração para cilindro rotativo	 (O)

Tabela B4 – Fotografias das membranas obtidas correspondentes ao estudo dos parâmetros de equipamento da solução com $X_{PVA} = 14\%$, $Z_{MA} = 20:1$ e $J_{REC} = 3\%$

Parâmetro variado	Condições de ensaio / Variação	Aspeto das membranas
-	Tensão: 24 kV Distância: 14,5 cm Caudal: 0,2 mL h ⁻¹ Prato coletor	 (P)
Tensão elétrica	Diminuição para 18 kV	 (Q)
Distância agulha – coletor	Diminuição para 11,5 cm	 (R)
Caudal de alimentação	Aumento para 0,3 mL h ⁻¹	 (S)
Coletor	Alteração para cilindro rotativo	 (T)

C – Resultados das análises de caracterização: Gráficos e Valores

É referido ao longo do Capítulo 4 que são utilizados programas computacionais apropriados para a obtenção dos valores apresentados. Deste modo, neste anexo encontram-se apenas exemplos da análise feita aos resultados obtidos a partir dos ensaios de caracterização das membranas de nanofibras por TGA, DSC e FTIR com recurso a esses programas.

A Figura C1 mostra a curva de TGA, e primeira derivada, referente ao ensaio realizado com a membrana obtida a partir da solução com fração mássica de PVA igual a 14 %. A aplicação da primeira derivada foi feita recorrendo a um programa computacional adequado a este tipo de análise, a qual permitiu obter os valores apresentados no Capítulo 4.

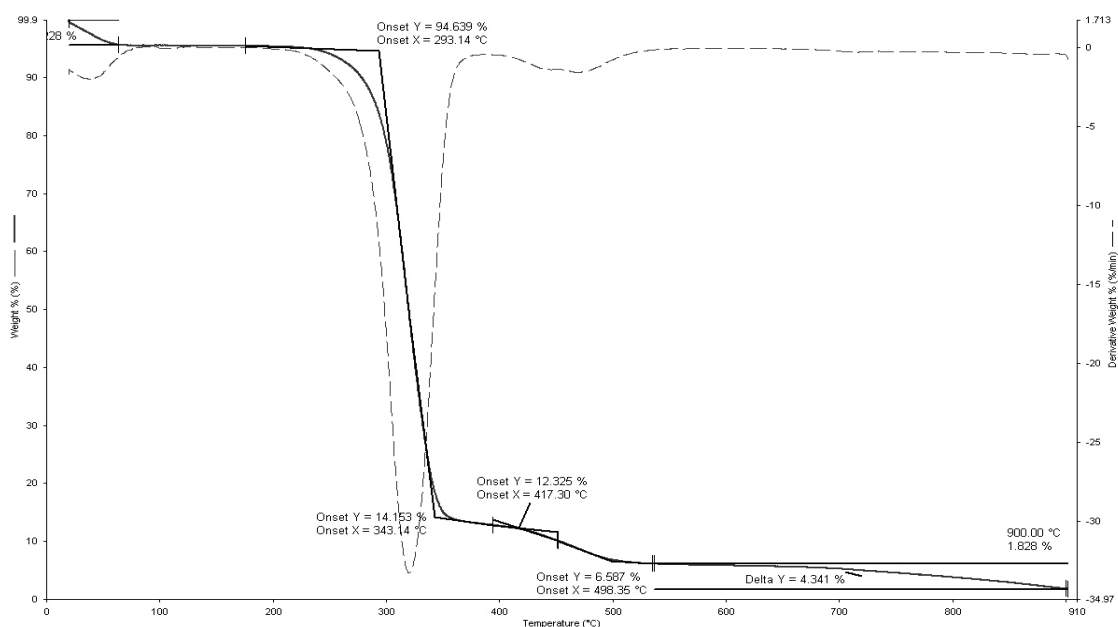


Figura C1 – Curva de TGA, perda de massa em função da temperatura, e análise com recurso à primeira derivada para as nanofibras produzidas a partir da solução com $x_{\text{PVA}} = 14\%$.

A Figura C2 apresenta um exemplo da análise à curva de DSC da amostra de nanofibrilas de celulose puras durante o 1.º ciclo de aquecimento, com recurso à primeira derivada.

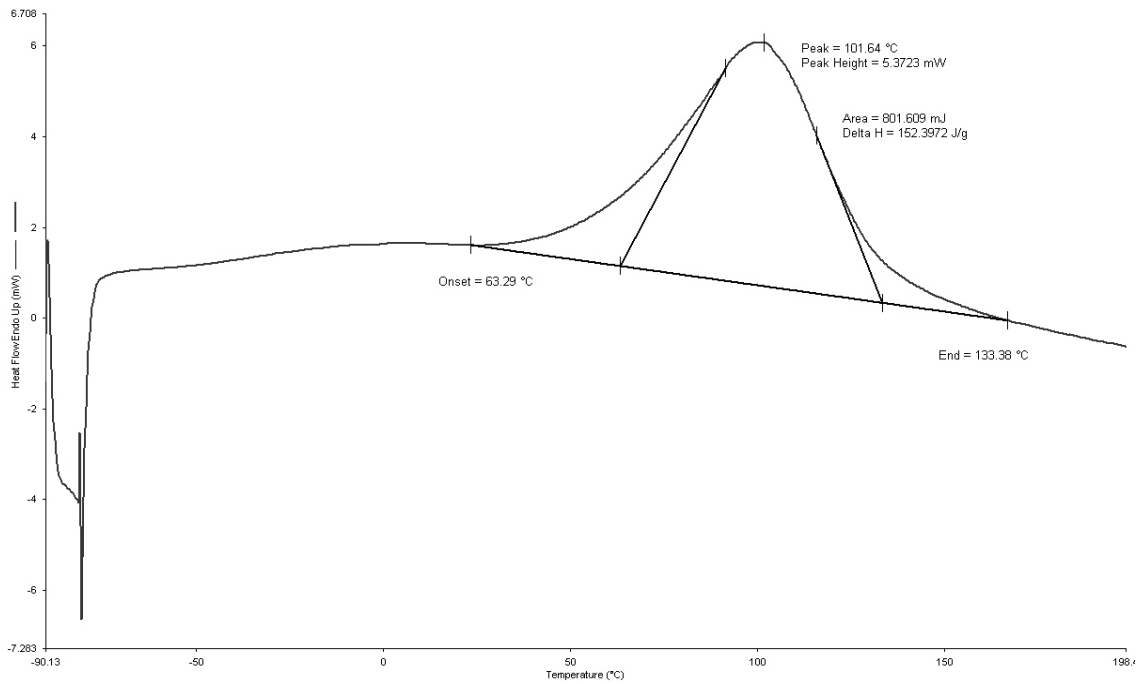


Figura C2 – Curva de DSC, fluxo de calor em função da temperatura, e primeira derivada, correspondente à amostra de nanofibrilas de celulose puras durante o 1.º ciclo de aquecimento.

A Figura C3 mostra um exemplo de um espectro obtido por análise FTIR com a identificação dos picos e os respetivos valores. A amostra do exemplo corresponde à membrana obtida a partir da solução com fração mássica de PVA igual a 14 % e com fração volumétrica de nanofibrilas de celulose igual a 3 %.

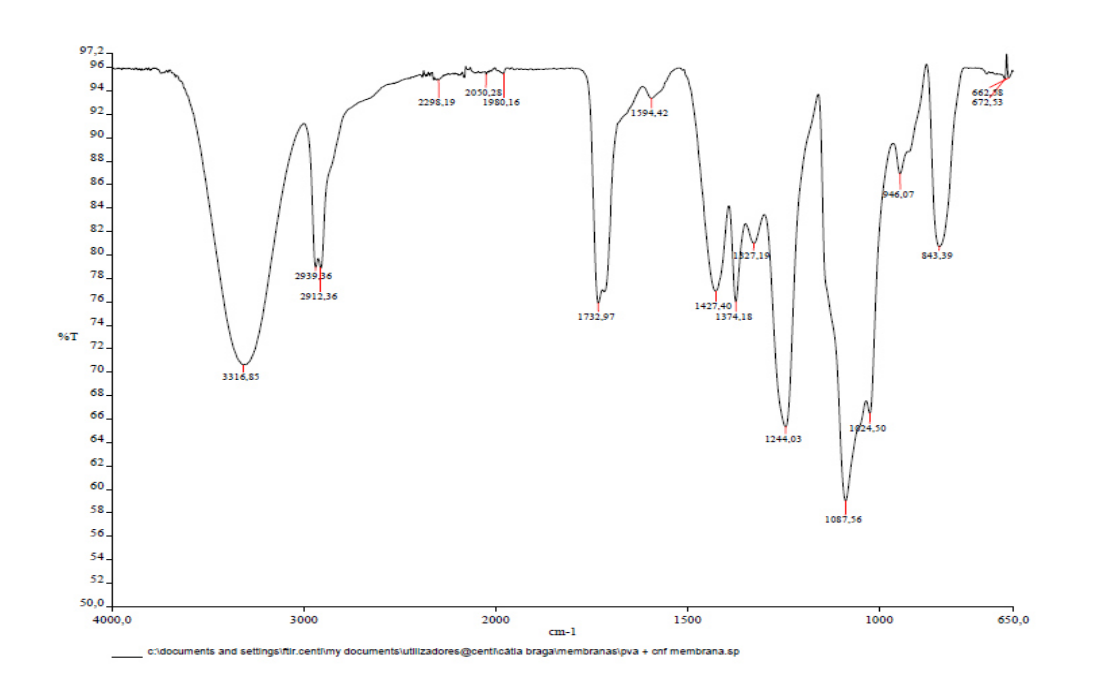


Figura C3 – Espectro FTIR, transmitância em função do número de onda, com identificação dos picos obtidos para a membrana produzida a partir da solução com $X_{PVA} = 14\%$ e $Y_{NFC} = 3\%$.