

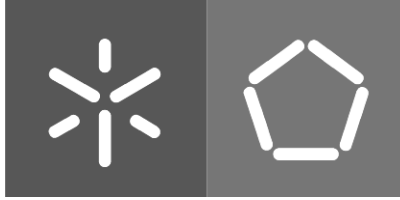


Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Luís Manuel Barroso Oliveira

**Automatização e controlo de um sistema de
*electrospinning***



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Luís Manuel Barroso Oliveira

**Automatização e controlo de um sistema de
*electrospinning***

Estado da arte e modelação de alguns
componentes

Tese de Mestrado

Mestrado em Engenharia Mecatrónica

Trabalho realizado sob a orientação de:

Professor Doutor José Gerardo Vieira da Rocha
Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez

Declaração

Nome:

Luís Manuel Barroso Oliveira

Endereço eletrónico: pg16155@alunos.uminho.pt

Telefone: 916568604

Número de Identificação Civil: 13446017 0 ZZ5

Título da Dissertação:

Automatização e controlo de um sistema de *electrospinning*

Orientador:

Professor Auxiliar José Gerardo Vieira da Rocha;

Professor Associado Senentxu Lanceros-Mendez.

Ano de conclusão: 2011

Designação do Mestrado:

Mestrado em Engenharia Mecatrónica

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

Universidade do Minho, ___ / ___ / _____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Em primeiro lugar, demonstro o meu agradecimento ao Vitor Sencadas, Pós-doc do departamento de física e meu co-orientador, que foi a pessoa a quem primeiramente recorri no caso de alguma dúvida que precisava de ser esclarecida em relação a qualquer aspeto do trabalho prático ou dos fundamentos teóricos.

A todos os colaboradores da Universidade do Minho, aos meus professores do Mestrado e em especial aos professores Dr. António A. Caetano Monteiro e Dr. José Gerardo V. Rocha os meus agradecimentos pela permanente disponibilidade para me atenderem e pela disposição de me ensinarem.

Deixo aqui também a minha palavra de agradecimento a todos os colaboradores do CENTI com quem interagi, pela enorme vontade de entreatajuda e pela sempre boa disposição.

Por fim, o meu muito obrigado a todos os meus familiares e amigos que tiveram a amabilidade de ler este documento e conseqüentemente produzir comentários e sugestões valiosos para o seu aperfeiçoamento.

AUTOMATIZAÇÃO E CONTROLO DE UM SISTEMA DE *ELECTROSPINNING*

Resumo

Este documento surge no seguimento da proposta de construção de um sistema de *electrospinning* e da sua automatização e controlo. Nele, o leitor encontrará a definição deste processo de fabrico de nanofibras, a sua história, os seus princípios básicos e grande parte dos aspetos que influenciam a sua execução. Todos estes conhecimentos são de extrema importância para a compreensão do trabalho que foi desenvolvido que culmina neste artigo. Relativamente a este último, o autor debruça-se essencialmente sobre os seguintes pontos do projeto: o desenho do coletor das nanofibras, passível de ser configurado de acordo com a orientação pretendida das nanofibras; o desenho de um sistema que permita o posicionamento do ejetor do fluido polimérico que dá origem à nanofibra aquando da sua solidificação segundo as três dimensões; a modelação do suporte dos ejetores do fluido e terminal de tensão elétrica; e a idealização de uma estrutura que suporte todos estes componentes.

Com base na máquina *MECC, Electrospinning setup NF-103*, propriedade do CENTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes), em Vila Nova de Famalicão, centro colaborador com a Universidade do Minho, foi usado o método de engenharia inversa para desenvolver os componentes desejados para a construção de um aparelho de *electrospinning* que equiva às instalações da Universidade do Minho.

Assim, o trabalho desenvolvido assenta na modelação computacional das peças, tendo em vista a sua construção. Sendo este um trabalho inserido na interação entre vários departamentos (física, eletrónica, mecânica) houve o cuidado de ouvir atentamente e aplicar as ideias de cada interveniente, resultando em componentes originais e em harmonia com os objetivos finais do trabalho.

O propósito final, a construção do aparelho (de baixo custo), não foi ainda totalmente alcançado e portanto a escolha dos materiais, a maquinaria e montagem dos componentes desenhados são algumas das etapas desejáveis de alcançar como recomendações para trabalhos futuros deste documento.

Palavras-chave: *Electrospinning*, nanofibras, modelação computacional.

AUTOMATION AND CONTROL OF AN ELECTROSPINNING SYSTEM

Abstract

This study emerges as an answer to the request of the construction of an electrospinning system and consequently its automation and control. Hence, it starts with the definition of this quite interesting process of manufacturing nanofibers, its history, and moreover its basic principles. Furthermore, it keeps going by a vast amount of variables that influence its execution. All this knowledge is extremely important for the comprehension of the upcoming developed work that will be discussed and which originated this essay. As a result, the author takes a closer look on the follow aspects of the project: the concept of the collector of the nanofibers, liable to be designed in order to please the predefined orientation of the nanofibers; the sketch of a system that allows three-dimensional movements to the tip where the polymer is expelled off; the idealization of a carrier to some amount of ejector tips and an electric cable which provides the electric field to the process; and the creation of a structure or a chamber that could hold these parts all together.

Based on the “MECC, Electrospinning setup NF-103” machine, property of CENTI (portuguese acronym that stands for Center of Nanotechnology and Technical, Functional and Intelligent Materials), at Vila Nova de Famalicão, which is a technical and scientific center that cooperates with University of Minho, it was used the reverse engineering method to develop the desired parts for the construction of an electrospinning equipment. In addition, this equipment would improve the University's facility and raise the opportunity for students to do technical research.

Therefore, the work that was developed sits on CAD modulation of the parts in need to be built. Taking into account the fact that this work was integrated on the interaction of various University departments (physics, electronics and mechanics) the ideas of each person involved on the project were carefully listened to and forces were joined to find the best solution to apply them. Thus, with attention to the final goals of the project, the creation of original pieces was successful.

Still, the assembly of the equipment, which was the main purpose of the work, has not been totally reached, that means for future work it is strongly advised to build and assembly all the system's parts.

Keywords: *Electrospinning, nanofibers, computer modeling.*

Índice

Resumo	v
<i>Abstract</i>	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiii
CAPÍTULO 1 Enquadramento.....	1
1.1 O Que é a Nanotecnologia?.....	1
1.2 O Que é o <i>Electrospinning</i> ?.....	3
CAPÍTULO 2 Revisão Cronológica.....	9
2.1 Introdução	9
2.2 A Origem do <i>Electrospinning</i>	9
2.3 História Recente do <i>Electrospinning</i>	10
CAPÍTULO 3 O <i>Electrospinning</i> Explicado	13
3.1 Introdução	13
3.2 Soluções poliméricas.....	13
3.2.1 Interações Intermoleculares e Solutu/Solvente em Polímeros	13
3.2.2 Viscoelasticidade.....	14
3.2.3 Tensão superficial.....	17
3.2.4 Condutividade.....	19
3.3 Forças Externas	19
3.3.1 Força Eletrodinâmica	19
3.3.2 Carga Superficial.....	20
3.3.3 Pressão do Fluido	22
CAPÍTULO 4 Equipamento do Processo de <i>Electrospinning</i>.....	23
4.1 Descrição Simples do Processo	23
4.1.1 Convenções Axiais	23
4.1.2 Princípios Básicos do <i>Electrospinning</i>	23
4.2 Modelos do Processo de <i>Electrospinning</i>	25
4.2.1 Formação do Jato	26
4.2.2 Alongamento do Jato	28
4.2.3 Instabilidades do Fluido.....	28

4.2.4	Instabilidade da Curvatura.....	30
4.3	Variáveis do Processo.....	32
4.3.1	Parâmetros da Solução	32
4.3.2	Parâmetros do Processo	33
4.3.3	Parâmetros Ambientais	34
4.4	Estrutura Básica de um Aparelho de <i>Electrospinning</i>	34
4.5	Modificações e Adições da Estrutura Básica do Aparelho	38
4.5.1	Modificações da Fonte de Alimentação da Solução Polimérica	38
4.5.2	Modificações do Campo Eletrostático	39
4.5.3	Modificações do Coletor	39
4.6	Aplicações.....	40
4.6.1	Nanomateriais	40
4.6.2	Fibras de Alta Resistência à Tração	40
4.6.3	Proporção Entre a Área Superficial e o Volume	41
4.6.4	Aplicações Médicas.....	41
4.6.5	Aplicações em Materiais.....	42
4.6.6	Aplicações Industriais.....	42
4.6.7	Aplicações Eletrônicas e Energéticas	43
CAPÍTULO 5 Componentes Modelados		45
5.1	Introdução	45
5.2	Coletores	45
5.3	Suporte do Terminal de Tensão e Agulha da Seringa.....	48
5.4	Sistema de Eixos.....	49
5.5	Câmara de deposição.....	50
5.6	Aparelho de <i>Electrospinning</i>	51
CAPÍTULO 6 Considerações Finais.....		53
Referências		55
Anexos		61

Índice de Figuras

FIGURA 1.1 - FORMAR O MATERIAL ÁTOMO A ÁTOMO (HE, 2008).....	2
FIGURA 1.2 - ESQUEMA DO APARELHO USADO POR FORMHALS NA PRODUÇÃO DE FIBRAS ARTIFICIAIS (HE, 2008).....	4
FIGURA 1.3 - ESQUEMA DO <i>SET-UP</i> DO EQUIPAMENTO MAIS USADO NO <i>ELECTROSPINNING</i> (HE, 2008).....	4
FIGURA 1.4 - ASPETO MACROSCÓPICO DE UMA AMOSTRA DE NANOFIBRA.....	5
FIGURA 1.5 - DUAS VISTAS AMPLIADAS AO MICROSCÓPIO DE NANOFIBRAS PRODUZIDAS A PARTIR DO PROCESSO DE <i>ELECTROSPINNING</i>	5
FIGURA 1.6 - <i>MECC, ELECTROSPINNING SETUP NF-103</i>	7
FIGURA 2.1 - NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS COM A PALAVRA-CHAVE <i>ELECTROSPINNING</i> POR ANO (STANGER, 2005).....	11
FIGURA 2.2 - PAÍSES DA ORIGEM DOS ARTIGOS PUBLICADOS COM A PALAVRA-CHAVE <i>ELECTROSPINNING</i> (STANGER, 2005).....	11
FIGURA 3.1 - DIAGRAMA DE UM AMORTECEDOR CONTENDO UM FLUIDO COM A VISCOSIDADE η (STANGER, 2005).....	14
FIGURA 3.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO MAXWELL (STANGER, 2005).....	15
FIGURA 3.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO VOIGT-KELVIN (STANGER, 2005).....	16
FIGURA 3.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO ZENER (STANGER, 2005).....	16
FIGURA 3.5 - DIAGRAMA DE FORÇAS QUE ATUAM NAS MOLÉCULAS DE UM FLUIDO (STANGER, 2005).....	18
FIGURA 3.6 - EXEMPLO DE LINHAS EQUIPOTENCIAIS. A FIGURA MOSTRA UM PLANO POSITIVAMENTE CARREGADO, AS LINHAS DO CAMPO ELÉTRICO PERPENDICULARES, E QUATRO SUPERFÍCIES EQUIPOTENCIAIS (PELLETIER, 2011).....	20
FIGURA 3.7 - LINHAS DE FLUXO ELÉTRICO DE UM PP E DE UM PC (STANGER, 2005).....	21
FIGURA 4.1 - CONVENÇÃO DAS COORDENADAS CILÍNDRICAS (MATHWORLD, 2011).....	23
FIGURA 4.2 - ESQUEMA DAS PERTURBAÇÕES QUE CAUSAM A INSTABILIDADE DA DEFORMAÇÃO (ADAPTADO DE RAMAKRISHNA, 2006). A, B E C REPRESENTAM TRÊS SECÇÕES DISCRETAS IGUALMENTE CARREGADAS DO JATO ONDE B FOI PERTURBADO DO EIXO SIMÉTRICO (STANGER, 2005).....	25
FIGURA 4.3 - CONE DE TAYLOR FORMADO POR GLICERINA (98%) E 2% DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl A 10% COM UM TEMPO DE EXPOSIÇÃO DE 1 MS (STANGER, 2005).....	26
FIGURA 4.4 - NÚMERO DE LIGAÇÃO ELÉTRICA CRÍTICO VERSUS ÂNGULO DE CONTACTO ESTÁTICO (REZNIK, 2004).....	27
FIGURA 4.5 - INSTABILIDADE DE PLATEAU-RAYLEIGH ONDE A É A REGIÃO ESTÁVEL, B É ONDE AS PERTURBAÇÕES COMEÇAM-SE A TORNAR VISÍVEIS E C É ONDE AS PERTURBAÇÕES SE TORNAM MAIORES DO QUE O RAIOS, ORIGINANDO A FORMAÇÃO DE GOTAS (STANGER, 2005).....	29
FIGURA 4.6 - INSTABILIDADE AXISIMÉTRICA PARA UMA COLUNA DE FLUIDO PERFEITAMENTE CONDUTOR ONDE “e” É A CONTRIBUIÇÃO ELETROSTÁTICA PARA A PERTURBAÇÃO DO FLUXO E “u” É A CONTRIBUIÇÃO DA VELOCIDADE PARA A PERTURBAÇÃO DO FLUXO DEVIDO A UMA PERTURBAÇÃO RADIAL INTRODUZIDA (STANGER, 2005).....	30
FIGURA 4.7 - REPRESENTAÇÃO TÍPICA DA INSTABILIDADE DE CURVATURA (STANGER, 2005).....	31
FIGURA 4.8 - ELEMENTOS SIMPLES NECESSÁRIOS PARA O PROCESSO DE <i>ELECTROSPINNING</i> (STANGER, 2005).....	35
FIGURA 4.9 - ESQUEMA DO APARELHO PROPOSTO POR FORMHALS (FORMHALS, 1938).....	35
FIGURA 4.10 - APARELHO <i>ELECTROSPINZ ESI</i> (STANGER, 2005).....	36
FIGURA 4.11 - VISTA EXTERIOR DO APARELHO <i>MECC, ELECTROSPINNING SETUP NF-103</i>	36
FIGURA 4.12 - PORMENOR DO ESPAÇO INTERIOR DA <i>MECC, ELECTROSPINNING SETUP NF-103</i>	37

FIGURA 4.13 - EXEMPLO DE MODIFICAÇÃO: ESTE SUPORTE APRESENTA TRÊS APOIOS PARA TRÊS ORIFÍCIOS DE PROJEÇÃO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA DISTINTOS.....	38
FIGURA 4.14 - COLETOR ROTATIVO TIPO CILÍNDRICO OU TAMBOR. PORMENOR DO VEIO DE LIGAÇÃO COM O MOTOR ELÉTRICO.	39
FIGURA 5.1 - COLETOR PLANO.....	46
FIGURA 5.2 - COLETOR DO TIPO “DISCO”	46
FIGURA 5.3 - COLETOR CILÍNDRICO.....	47
FIGURA 5.4 - SUPORTE DE TENSÃO E DE SEIS AGULHAS POSSÍVEIS. VISTAS INVERSAS E SIMÉTRICAS.	48
FIGURA 5.5 - SISTEMA DE EIXOS ESQUEMÁTICO. OS EIXOS VERMELHO, AMARELO E VERDE SÃO OS QUE TEM ACOPLADO MOTORES DE PASSO. O AZUL É APENAS ESTRUTURAL.....	49
FIGURA 5.6 - CÂMARA DE DEPOSIÇÃO DO APARELHO DE <i>ELECTROSPINNING</i> . FOI ADOTADO UM ESQUEMA DE CORES PARA QUE A PERCEÇÃO DAS SUAS DIMENSÕES SEJA APRIMORADA.	50
FIGURA 5.7 - VISTAS OPOSTAS DA ESQUEMATIZAÇÃO DO APARELHO DE <i>ELECTROSPINNING</i> CONCEBIDO. AS CORES USADAS SÃO PURAMENTE ILUSTRATIVAS.	51

Índice de Tabelas

TABELA 4.1 - VARIÁVEIS DO PROCESSO DE *ELECTROSPINNING* [ADAPTADO DE (MITUPPATHAM, 2004)] 32

CAPÍTULO 1

Enquadramento

1.10 Que é a Nanotecnologia?

A nanotecnologia tem atraído recentemente muita atenção, e ela pode ser aplicada a todos os aspetos da ciência e engenharia, assim como à vida. Mas o que é a nanotecnologia? Existem tantas definições para o termo, mas foi adotada a definição da empresa Smithers (He, 2008).

A resposta simples e direta à questão frequentemente posta “o que é exatamente a nanotecnologia” é dizer que é uma tecnologia que se interessa pelos processos que são relevantes para a física, química e biologia sendo o seu campo de ação na escala de um metro dividido por cem milhões. Assim,

$$1 \text{ nanómetro} = 1\text{nm} = 10^{-9} \text{ metros} = 10^{-9} \text{ m} \quad (1.1)$$

Etimologia: a palavra grega *nanos* ou *nannos* significa “homem idoso pequeno” ou “anão”, de *nannas*, significando “tio”. O prefixo métrico nano significa a mil milionésima unidade ou 10^{-9} . Um cabelo humano mede cerca de oitenta mil nanómetros de espessura.

Um fenómeno óbvio é a notável enorme relação de superfícies/volume dos nanomateriais. Considere-se uma fibra com um raio de 1mm e comprimento de 10mm. A sua área de superfície é:

$$S = 2\pi.r.L = 2\pi \times 10^{-3} \times 10^{-2} = 2\pi \times 10^{-5} \text{ m}^2 \quad (1.2)$$

Agora dividimos a fibra em nanofibras com o raio de 10nm. O número de nanofibras pode ser calculado como:

$$n = \frac{r^2}{r_0^2} = \frac{10^{-6}}{10^{-16}} = 10^{10} \quad (1.3)$$

Então a superfície total das nanofibras é:

$$S_0 = 2\pi.n.r_0.L = 2\pi \times 10^{10} \times 10^{-8} \times 10^{-2} = 2\pi \text{ m}^2 \quad (1.4)$$

O volume permanece inalterado, enquanto a área da superfície aumenta de uma forma notável pela expressão:

$$\frac{S_0}{S} = 10^5 \quad (1.5)$$

Para um esclarecimento mais aprofundado, apesar de ser igualmente simples, é dizer que a nanotecnologia é a arte de produzir pequenos dispositivos, máquinas e sistemas que tenham propriedades muito específicas. Isto inclui dispositivos eletrónicos e circuitos extremamente pequenos construídos a partir de átomos ou moléculas individuais, computadores de ADN, sistemas microelectromecânicos, motores, nanosensores, nanofios, nano-satélites, entre outros, um pouco na escala atómica, molecular, ou macromolecular. A figura 1.1 ilustra um exemplo das possibilidades.

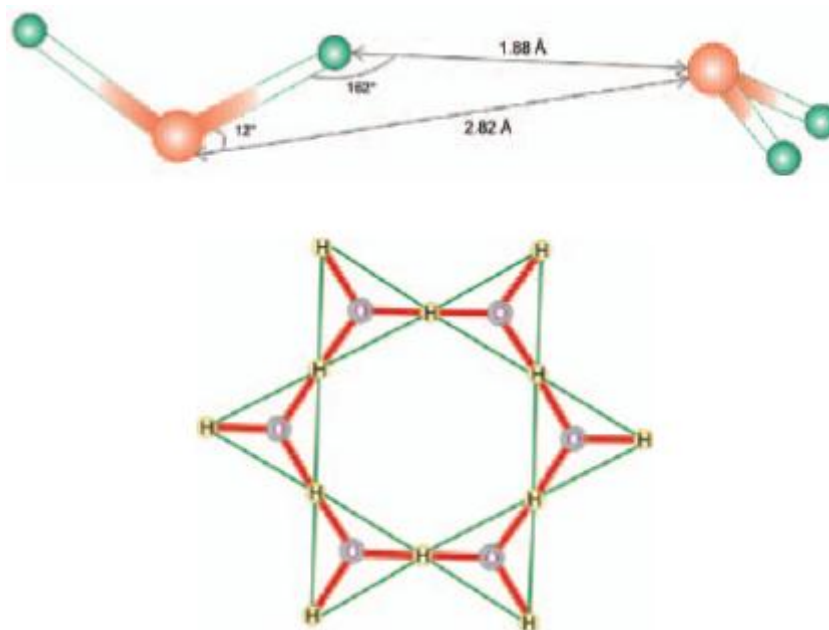


Figura 1.1 - Formar o material átomo a átomo (He, 2008).

Os átomos medem aproximadamente 1 ångström: um átomo de hidrogénio mede cerca de 1Å de diâmetro, um átomo de carbono mede aproximadamente 2Å de diâmetro, e o diâmetro de um átomo de oxigénio é cerca de 1,75Å. Um ångström (1Å) é a décima mil milionésima parte de um metro ou um décimo de um nanómetro. Assim, 1nm = 10Å.

Num sentido científico, a nanotecnologia é uma tecnologia aplicada na área “cinzenta” entre a mecânica clássica e a mecânica quântica. A mecânica clássica é a mecânica que governa o movimento de todos os objetos que podemos ver macroscopicamente. É uma

mecânica que obedece a determinadas leis (leis de Newton) e que é possível controlar razoavelmente. Por outro lado, a mecânica quântica, a qual é a mecânica que controla o movimento à escala eletrão, um próton, ou um neutrão, é completamente probabilística. Não se sabe nada sobre o movimento do eletrão exceto a probabilidade do eletrão estar aqui ou ali, ou seja, se soubéssemos a posição exata do eletrão, seria impossível saber a sua velocidade; e se soubéssemos a velocidade exata do eletrão, seria impossível saber a sua posição. Tal relação é dada pelo princípio da incerteza de Heisenberg.

A nanotecnologia é uma junção destas duas mecânicas. Deveria haver uma lei que controlasse a mudança de um objeto clássico como uma pedra, para um objeto quântico como um eletrão. Algures entre estas duas escalas esta mudança acontece, mas isto não acontece de repente. Existe uma zona intermédia entre estas duas escalas, a qual nem é clássica nem é quântica.

1.20 Que é o *Electrospinning*?

Existem vários processos para fabricar nanofibras. Por exemplo, usar uma micropipeta com um diâmetro de poucos micrómetros; um modelo sintético de nanotubos de carbono; estruturas poliméricas de condução eletrónica; e um método de separação de fases induzido termicamente para produzir nanofibras nanoporosas.

O *electrospinning* é o método mais barato e simples para produzir nanomateriais. As nanofibras produzidas a partir deste método têm uma indispensável importância para o crescimento científico e económico global.

Estruturas de fibras poliméricas com diâmetros na gama dos poucos micrómetros até à décima de nanómetro são de um interesse considerável para vários tipos de aplicações. Hoje, é possível produzir uma fibra de baixo custo, de grande valor e muito resistente a partir de desperdícios renováveis e biodegradáveis para minimizar o impacto ambiental deste método. Por exemplo, uma estrutura porosa nanofibrilar pode ser usada como curativo, promovendo a exsudação do fluido da lesão, permitindo assim uma rápida cicatrização. As nanofibras produzidas a partir do *electrospinning* demonstram qualidades como fácil evaporação e drenagem de líquidos, e excelente permeabilidade de oxigénio, enquanto inibem a invasão de microrganismos (estruturas antibacterianas) devido aos seus poros ultra finos.

Em 1934, foi patenteado por Formhals um projeto intitulado “Aparelho e processo para preparar filamentos artificiais” (Formhals, 1934), onde num equipamento experimental foi feita a

produção de filamentos poliméricos a partir de forças eletrostáticas (figura 1.2). Quando esta força é usada para misturar fibras desta maneira, o processo é chamado de *electrospinning*.

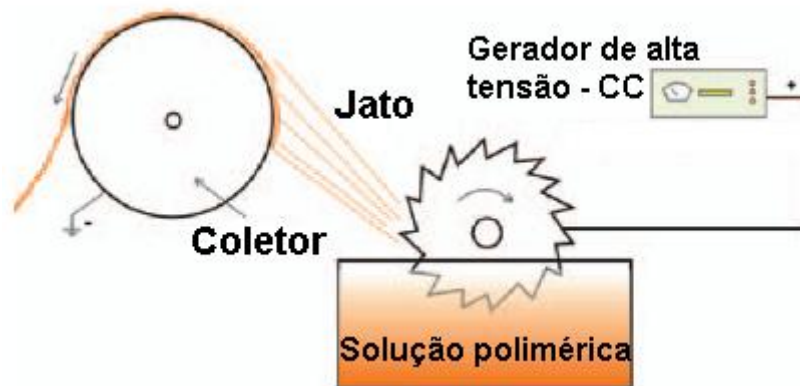


Figura 1.2 - Esquema do aparelho usado por Formhals na produção de fibras artificiais (He, 2008).

O *electrospinning* é um processo para produzir fibras muito finas ao forçar um polímero viscoso através de um campo elétrico para uma solução em gotícula, na maior parte dos casos numa ponta metálica de uma agulha (figura 1.3). O campo elétrico transforma esta gotícula numa estrutura chamada cone de Taylor. Se a viscosidade e a tensão de superfície da solução forem apropriadas, a quebra deste cone é evitada e é formado um jacto estável.

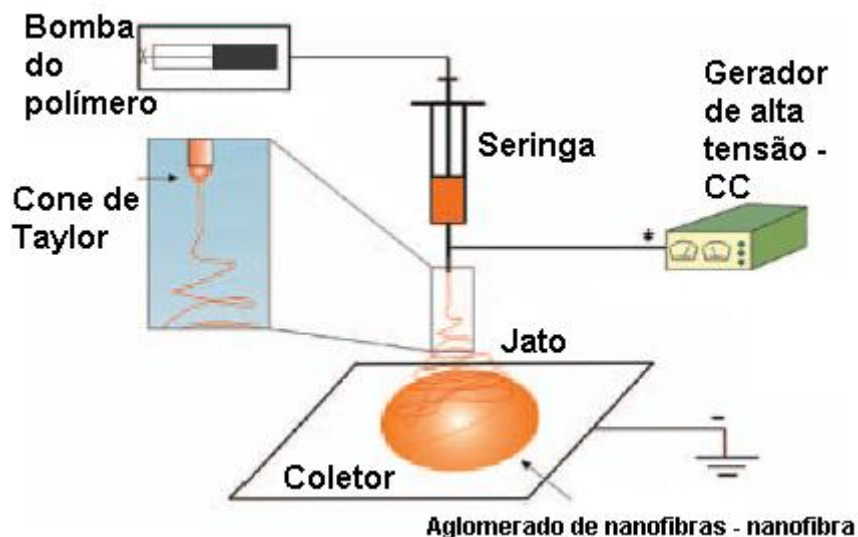


Figura 1.3 - Esquema do *set-up* do equipamento mais usado no *electrospinning* (He, 2008).

O cone de Taylor é causado por um equilíbrio entre a força eletrónica da superfície carregada e a superfície de tensão. Um aumento da tensão aplicada leva ao alongamento do cone; quando este excede o máximo de voltagem admitida, o cone passa a um jacto vulgar.

O *electrospinning* tem as suas raízes na pulverização eletrostática (do inglês *electrospraying*). O *electrospinning* representa hoje uma aproximação atrativa ao processamento de biomateriais poliméricos, com a oportunidade de controlar a morfologia, porosidade e composição usando apenas equipamento simples. Devido ao *electrospinning* ser uma das poucas técnicas para preparar fibras longas com nano- até micrómetros de diâmetro (figura 1.5), têm sido feitos enormes progressos nestes últimos anos.

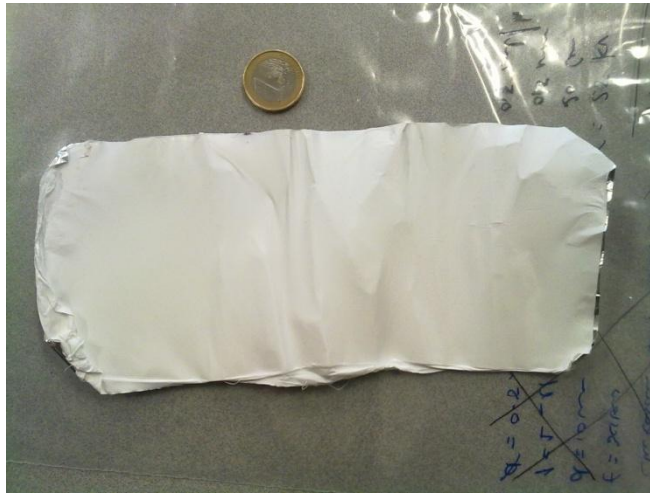


Figura 1.4 - Aspeto macroscópico de uma amostra de nanofibra.

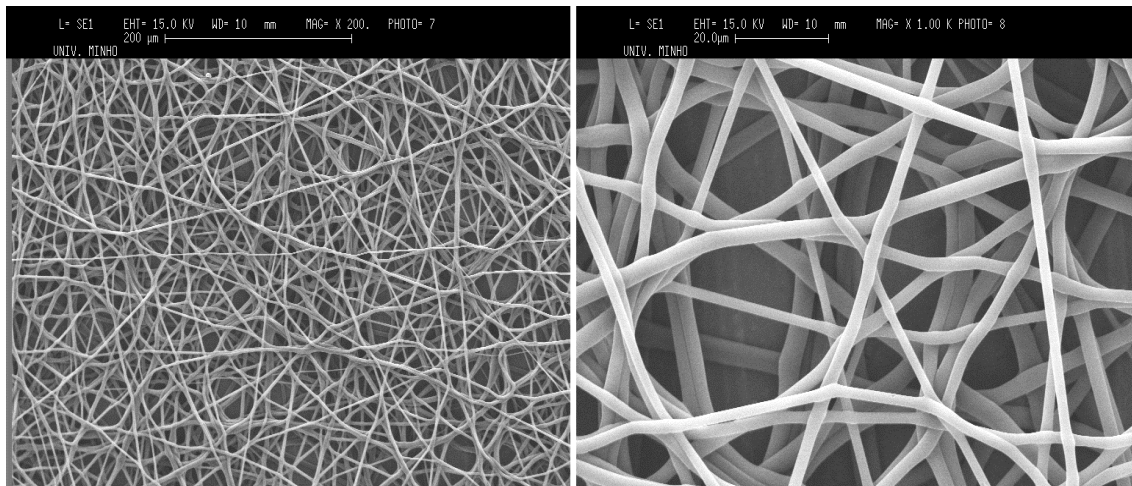


Figura 1.5 - Duas vistas ampliadas ao microscópio de nanofibras produzidas a partir do processo de *electrospinning*.

A nanofibra é definida como um objeto do género de um fio fino e alongado numa estrutura na escala nano, desde algumas centenas a alguns milhares de nanómetros. A nanofibra é uma área emergente e interdisciplinar de pesquisa, com grandes aplicações comerciais importantes, e vai ser assumidamente uma tecnologia dominante nas novas economias mundiais.

Os materiais na forma de nanofibras têm uma área de superfície de excepcional alta especificidade, a qual permite a uma grande proporção de átomos estarem na superfície da fibra. Isto resultará numa eficiência quântica, num efeito à escala nano de uma energia, reatividade, alta condutividade térmica e elétrica e resistência anormalmente alta à superfície.

O presente documento é o trabalho final do percurso académico do autor, no Mestrado em Engenharia Mecatrónica da Universidade do Minho. Esta dissertação é o resultado à proposta de trabalho feita pelo Prof. Dr. José Gerardo V. Rocha “Automatização e controlo de um sistema de *electrospinning*”.

Assim, este trabalho teve como objetivo a construção de uma máquina de baixo custo capaz de produzir tecidos nanofibrosos e outros produtos associados através do processo de *electrospinning*. Teve-se como base de estudo e conceção, a máquina *MECC, Electrospinning setup NF-103* (figura 1.6), pertencente ao CENTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes), em Vila Nova de Famalicão, centro colaborador com a Universidade do Minho.

O grupo de trabalho era composto pelo autor do presente relatório e outros dois elementos da Universidade do Minho:

- Vítor Sencadas – Pós-doc do Departamento de Física;
- Pedro Portela – Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores.

Enquanto o Vítor tem como função a coordenação de todo o projeto (e. g. aquisição do material, cooperações com empresas e fabrico de amostras) e a sua componente teórica, o Pedro interage com toda a parte eletrónica a ser construída assim como a parte de controlo. Assim, o autor faz a ligação e os melhoramentos sinérgicos entre a componente em que o colega de eletrónica trabalhou com toda a estrutura mecânica da máquina e a sua montagem (desenho dos componentes, escolha dos materiais, montagem, etc.).



Figura 1.6 - MECC, *Electrospinning setup NF-103.*

CAPÍTULO 2

Revisão Cronológica

2.1 Introdução

Quem criou o *electrospinning*? Qual a origem desta palavra? Quais as motivações do seu inventor? Neste capítulo irão ser dadas as respostas a estas perguntas, como ponto de partida do estudo deste processo de fabrico de nanofibras.

2.2A Origem do *Electrospinning*

No final do século XVI, William Gilbert descreveu o comportamento dos fenómenos magnéticos e eletrostáticos. O seu trabalho (Gilbert, 1628) foi um dos primeiros exemplos do que poderia vir a ser o método científico moderno. Contudo, William Gilbert já tinha distinguido as forças magnéticas vindas de um íman natural das forças eletrostáticas provenientes do âmbar friccionado. Uma das suas descobertas mais fascinantes foi quando foi colocada uma peça de âmbar devidamente carregada perto de uma gotícula de água, o que a fez ficar com uma forma aproximada de um cone e com pequenas gotículas a serem ejetadas da ponta do cone – a primeira observação registada de *electrospraying*.

A primeira descrição de um processo reconhecido como *electrospinning* foi em 1902 quando J. F. Cooley autenticou uma patente norte-americana intitulada de “Aparelho para dispersar fibras eletricamente” (Cooley, 1902). Na sua patente, ele descreve um método de usar uma fonte de alta tensão para criar um fio. Mesmo neste estado inicial, foi reconhecido que para formar fibras em vez de gotículas o fluido deve ser suficientemente viscoso, o solvente deve ser volátil o suficiente para evaporar, permitindo a regeneração do polímero sólido, e a intensidade do campo elétrico tem que ser mantida numa determinada gama.

O próximo desenvolvimento académico significativo foi alcançado por John Zeleny, o qual publicou em 1914 trabalhos sobre o comportamento de gotículas na extremidade de capilares metálicos (Zeleny, 1914). O seu trabalho iniciou os esforços para modelar matematicamente o comportamento dos fluidos quando afetados por forças eletrostáticas. Entre 1964 e 1969, Sir Geoffrey Ingram Taylor criou a base teórica para o *electrospinning* (Taylor, 1964, 1965, 1969). O trabalho de Taylor na eletrostática foi desenvolvido durante o seu período de reforma, depois de uma ampla carreira a modelar misturas de ar turbulentas no ártico, a dar contribuições significativas no campo da mecânica de fluidos e sólidos através da sua participação no

Manhattan Project e a desenvolver aviões supersônicos. As contribuições de Taylor foram importantíssimas, na medida em que ele modelou matematicamente a forma do cone formado pela gotícula de um fluido sob o efeito de um campo elétrico; assim, esta forma da gotícula característica é conhecida como o cone de Taylor. Mais tarde, ele trabalhou juntamente com J. R. Melcher para desenvolver o “modelo dielétrico indiscreto”, para conduzir fluidos (Melcher, 1969).

Em paralelo com o trabalho acadêmico de Zeleny e Taylor, surgiu uma sequência de patentes, iniciada com o projeto de Cooley, o qual separava o dispositivo de carregamento do resto do equipamento (Cooley, 1902). No mesmo ano, Morton patenteou uma máquina simples de baixo débito (Morton, 1902). O aquecimento do fluido e o jacto de ar auxiliar foram propostos por Norton (Norton, 1936) depois uma sequência de máquinas com alimentações de pressão constante por Anton Formhals já registada entre 1934 e 1944 (Formhals, 1934, 1938, 1939a, 1939b, 1940, 1943, 1944) para produzir fibras finas contínuas para serem usadas em máquinas têxteis comuns. Gladding, por sua vez propôs também o uso do processo para produzir grampos (fibras descontínuas) (Gladding, 1939).

2.3 História Recente do *Electrospinning*

O *electrospinning* foi redescoberto por Doshi e Renecker em 1995 na forma de uma potencial fonte de material nano-estruturado. Enquanto investigavam o *electrospinning*, observaram que se podiam formar facilmente fibras com diâmetros na escala nanométrica (Doshi, 1995). Huang e os seus assistentes repararam que entre 1995 e 2000 foram publicados menos de 10 relatórios científicos por ano sobre o assunto, mas de 2000 em diante o número de relatórios cresceu, atingindo mais de 50 em 2002, refletindo o interesse crescente no *electrospinning* por parte, pelo menos, da comunidade académica (Huang, 2003).

Desde 1995 tem havido mais desenvolvimentos teóricos sobre os mecanismos de condução do processo de *electrospinning*. Reznik e os seus assistentes descrevem algum trabalho extensivo sobre a forma do cone de Taylor e a consequente ejeção do fluido (Reznik, 2004). Hohman e dos seus associados investigaram a taxa crescente relativa de inúmeras instabilidades propostas num jacto forçado eletricamente no ar (Hohman, 2001). É também importante referir o trabalho que tem sido desenvolvido por Yarin e os seus colaboradores, que

¹ O *Manhattan Project* foi um programa de investigação e desenvolvimento, levada a cabo pelos E.U.A. com a participação do Reino Unido e Canadá, que resultou no desenvolvimento da primeira bomba atómica durante a 2ª Guerra Mundial.

se esforçam para descrever a instabilidade mais importante para o processo de *electrospinning*, a instabilidade por flexão (chicotada) (Yarin, 2001b).

O termo *electrospinning* foi primeiramente mencionado em 1995 por Doshi e Renecker. A figura 2.1 demonstra o forte crescimento recente nesta área, através da mostra do número de artigos científicos publicados sobre o assunto por ano. A figura 2.2 mostra quais os países que estão mais ativos na pesquisa do *electrospinning*. Estes números mostram como o ambiente comercial em torno do processo de *electrospinning* está numa atual “tempestade”. Contudo, existe apenas um pequeno grupo de empresas a produzirem aparelhos ou produtos de *electrospinning*, havendo assim uma necessidade para a pesquisa de aplicações específicas do *electrospinning*.

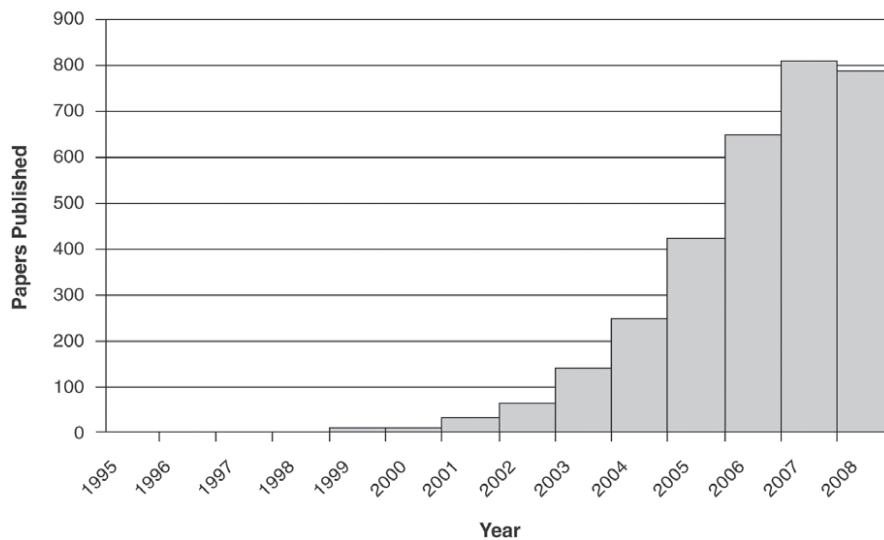


Figura 2.1 - Número de artigos publicados com a palavra-chave *electrospinning* por ano (Stanger, 2005).

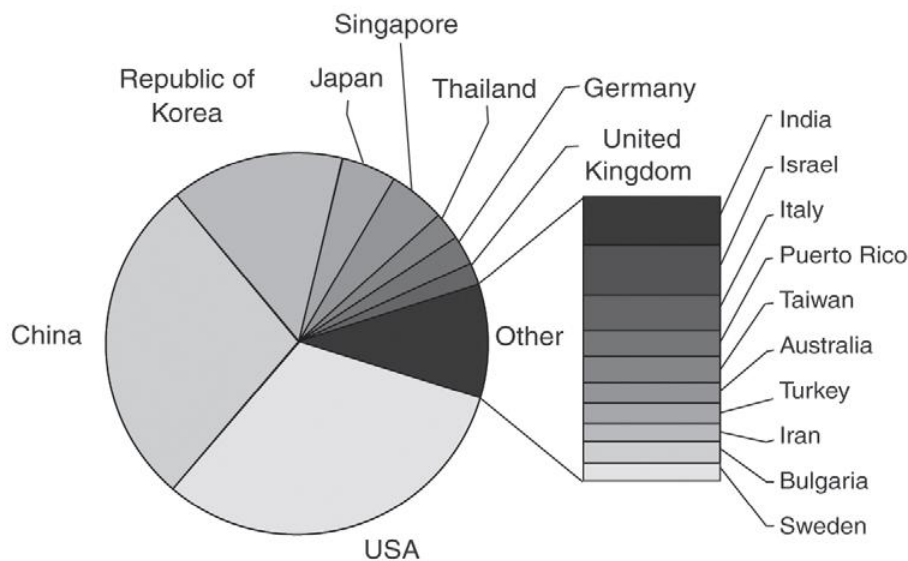


Figura 2.2 - Países da origem dos artigos publicados com a palavra-chave *electrospinning* (Stanger, 2005).

CAPÍTULO 3

0 *Electrospinning* Explicado

3.1 Introdução

A execução do *electrospinning* é aparentemente um processo simples mas por detrás desta técnica está a ciência que recorre desde a física elementar ao estado da arte do conhecimento de mecânica dos fluidos. Assim, o propósito deste capítulo é informar o leitor dos fundamentos teóricos que suportam esta tecnologia, necessários para a compreensão do trabalho desenvolvido neste projeto. O subcapítulo “Aplicações” referente a diversas áreas de aplicação do processo de *electrospinning* encerra este capítulo.

3.2 Soluções poliméricas

3.2.1 Interações Intermoleculares e Soluto/Solvente em Polímeros

A configuração de uma molécula polimérica é devida à natureza tetraédrica dos átomos de carbono que formam a base de grande parte das estruturas poliméricas. Um conjunto destes átomos representa o estado amorfo de um polímero, em contraste com o estado cristalino onde as moléculas estão mais ordenadas. Ao interagir com um solvente, as várias cadeias moleculares do polímero vão ser embebidas no solvente. Se houver pouca interação o polímero não se dissolverá e é simplesmente disperso. Se a interação for forte então as ligações das moléculas vão desaparecer facilmente pois irá haver um número considerável de moléculas do solvente a envolver a corrente polimérica. Se a interação solvente/polímero for igual à interação intramolecular² então a solução resultante é conhecida como uma solução ideal. Esta fusão polimérica pode também ser vista com uma solução ideal desde que o solvente seja simplesmente um polímero do mesmo tipo que o soluto. Para que uma solução polimérica sofra *electrospinning* tem de existir um grau suficiente de interação intramolecular para cooperar com as forças de tensão associadas ao processo de depósito de fibras.

² Interação entre diferentes partes da mesma molécula

3.2.2 Viscoelasticidade³

De modo a falar numa propriedade de volume como a viscoelasticidade é necessário em primeiro lugar definir as quantidades de tensão normal, tensão de corte e deformação. Numa dimensão, a tensão é a força exercida (F) dividida pela área (A) (ver equação 3.1).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

A tensão normal⁴ é uma força aplicada na perpendicular à face do material, enquanto uma tensão de corte envolve uma força paralela à face do material. Deformação é a mudança de comprimento por unidade de comprimento (ver equação 3.2 onde δl é a diferença de comprimentos e l é o comprimento total).

$$\varepsilon = \frac{\delta l}{l} \quad (3.2)$$

A viscoelasticidade descreve o comportamento de um material que é tanto viscoso como elástico sob tensão, tendo propriedades das fases sólida e líquida. Um material viscoso irá escoar para aliviar a aplicação de tensões de corte como descrito pela lei de Newton (ver equação 3.3).

$$\sigma_S = \eta \frac{d\varepsilon_S}{dt} \quad (3.3)$$

Este comportamento pode ser modelado com um amortecedor, i.e., um pistão com uma ligeira folga inserido num cilindro onde contém um fluido com viscosidade η (figura 3.1).

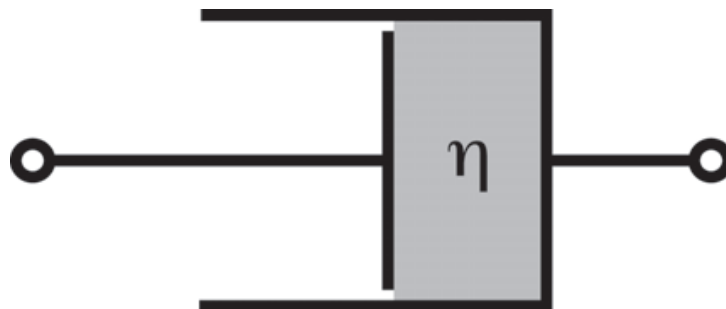


Figura 3.1 - Diagrama de um amortecedor contendo um fluido com a viscosidade η (Stanger, 2005).

³ Propriedade dos materiais apresentarem ambos os comportamentos viscoso e elástico durante a sua deformação

⁴ Normalmente mencionada apenas como “tensão”

Um material perfeitamente elástico obedece à lei de Hooke (ver equação 3.4 onde E é o módulo de elasticidade) e consequentemente comporta-se como uma mola perfeita.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3.4)$$

Assim, este comportamento pode ser modelado com uma mola perfeita a qual atua como um elemento que armazena energia, ganhando energia com a extensão e libertando-a quando o material volta à sua forma original.

A combinação de um comportamento viscoso e elástico, como demonstrado por polímeros e soluções poliméricas, torna-se mais complicada. O comportamento da tensão de deformação mostra elementos que obedecem à lei de Hooke, mas ao contrário de uma resposta elástica a resposta viscosa atua de forma a dissipar a energia sob forma de calor, resultando em histerese e fadiga. A histerese acontece devido à resposta viscosa que provoca a perda de energia, significando que o material não pode voltar à sua forma original. A fadiga é a tendência de um material deformar-se lentamente sob tensão ou tensões contínuas de modo a aliviar as tensões aplicadas.

Um dos primeiros modelos de comportamento viscoelástico foi o modelo de Maxwell (figura 3.2). Este assume que a contribuição para a deformação de ambos os comportamentos elástico e viscoso é aditivo (i.e. $\varepsilon = \varepsilon^{\text{elast}} + \varepsilon^{\text{visco}}$). Assim representa-se matematicamente um elemento mola em série com um elemento amortecedor. Outro modelo primitivo foi o Voigt-Kelvin (figura 3.3). Este modelo propõe que a tensão aplicada é agora partilhada entre as respostas elástica e viscosa, matematicamente representadas por um elemento mola em paralelo com um elemento amortecedor (ver equação 3.5 onde $\tau = (\eta \cdot \varepsilon_s) / \sigma_s$).

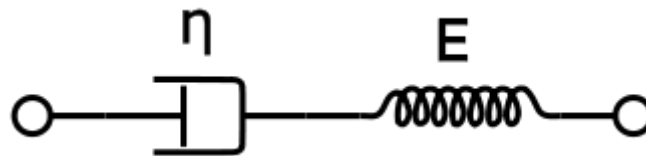


Figura 3.2 - Representação esquemática do modelo Maxwell (Stanger, 2005).

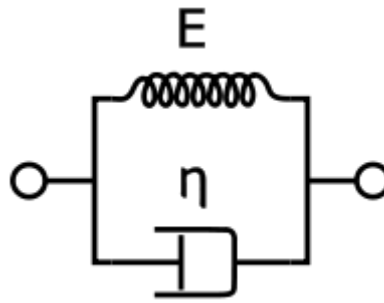


Figura 3.3 - Representação esquemática do modelo Voigt-Kelvin (Stanger, 2005).

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (3.5)$$

Tipicamente em situações de modelação modernas é usado o modelo Zener ou Modelo de Padrão Linear (do inglês *Standard Linear Model*) (figura 3.4), o qual consiste num elemento mola em série com o modelo Voigt-Kelvin. Este representa de uma melhor forma as características importantes num comportamento típico de um polímero.

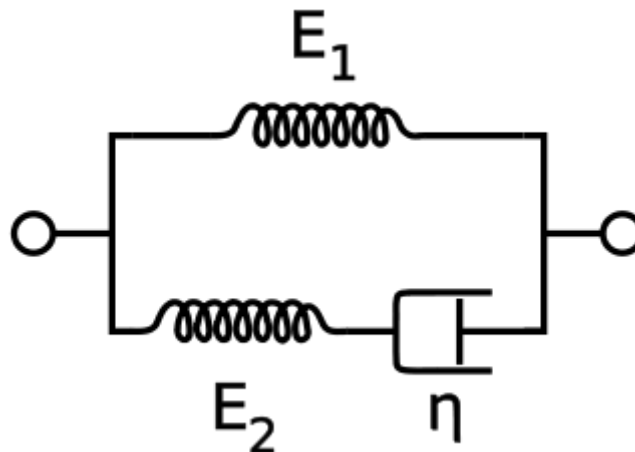


Figura 3.4 - Representação esquemática do modelo Zener (Stanger, 2005).

De modo a modelar este sistema devem ser feitas as seguintes relações:

$$\text{Para componentes paralelos: } \sigma_{\text{Total}} = \sigma_1 + \sigma_2, \text{ e } \varepsilon_{\text{Total}} = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (3.6)$$

$$\text{Para componentes em série: } \sigma_{\text{Total}} = \sigma_1 = \sigma_2, \text{ e } \varepsilon_{\text{Total}} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (3.7)$$

As equações seguintes relacionam as várias tensões e deformações no sistema em geral e na secção do modelo de Maxwell em particular:

$$\bullet \quad \sigma_{\text{Total}} = \sigma_M + \sigma_{m1} \quad (3.8)$$

$$\bullet \quad \varepsilon_{\text{Total}} = \varepsilon_M = \varepsilon_{m1} \quad (3.9)$$

$$\bullet \quad \sigma_M = \sigma_A = \sigma_{m2} \quad (3.10)$$

$$\bullet \quad \epsilon_M = \epsilon_A + \epsilon_{m2} \quad (3.11)$$

Onde a simbologia M , A , $m1$ e $m2$ refere-se respetivamente a *Maxwell*, *Amortecedor*, *mola um* e *mola dois*.

A partir destas relações, das suas derivadas temporais, e das relações tensão-deformação para o elemento amortecedor e para os elementos mola, o sistema pode ser modelado da seguinte forma:

$$\frac{d\epsilon(t)}{dt} = (E_1 + E_2)^{-1} \cdot \left[\frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{E_2}{\eta} \sigma(t) - \frac{E_1 E_2}{\eta} \epsilon(t) \right] \quad (3.12)$$

O tempo de relaxamento, τ , é diferente para material e é igual a:

$$\frac{\eta}{E_2} = \tau$$

3.2.3 Tensão superficial⁵

Uma molécula numa solução é rodeada por todos os lados por outras moléculas que irão normalmente interagir com ela. Quando a solução existe num estado de equilíbrio a força de repulsão de cada uma das moléculas circundantes é igualada pela força de repulsão de outra molécula do lado oposto. Contudo, considera-se que a molécula está na superfície da fronteira entre dois fluidos. Nesta superfície irá ocorrer um desequilíbrio nas forças pois a força entre as moléculas dos dois fluidos será diferente da força quando a molécula está rodeada apenas pelo seu fluido homólogo. Isto dá origem a uma força que repele o líquido de modo a minimizar a área de superfície e consequentemente o seu volume. No caso de ocorrer interação do líquido com o ar, este tem muito pouca interação com o líquido e a força de repulsão está próxima do seu máximo. O significado lato de tensão superficial é, em suma, demonstrado aproximadamente pela equação 3.13.

$$\gamma \approx \frac{\left(\frac{[\text{moléculas}]}{[\text{área}]} \right) \left(\frac{[\text{energia de ligação}]}{[\text{molécula}]} \right)}{[\text{fração de ligações não ligadas}]} \quad (3.13)$$

Um fluido sob forças de tensão superficiais irá adotar uma forma esférica, sendo esta a área de superfície mínima para um dado volume. A figura 3.5 mostra as forças exercidas nas

⁵ Propriedade da superfície de um fluido que lhe permite resistir à ação de uma força externa.

moléculas dos fluidos. Ao ocorrer uma força que atua na parte exterior da superfície é possível calcular a quantidade de trabalho necessário para modificar a forma do fluido. A equação 3.14 mostra a energia (trabalho) que deve ser despendida ou que irá ser gerada quando a superfície mudar a sua área (onde γ é a tensão superficial, E é o trabalho e δA é a variação da área). É também possível calcular a pressão exercida pela tensão superficial a partir da equação 3.15 (onde P é a pressão interna da partícula do fluido e r é o raio da partícula do fluido). Numa partícula livre esta pressão é a mesma em qualquer ponto mas para uma partícula hemisférica usada em *electrospinning* esta pressão necessitava de ser igualada pela pressão do fluido que a alimenta. Pode ser dito que para qualquer fluido que tenha atingido o seu estado de equilíbrio este irá precisar de outra força que faça com que o fluido adote outra forma qualquer que não seja a que possui a menor área de superfície.

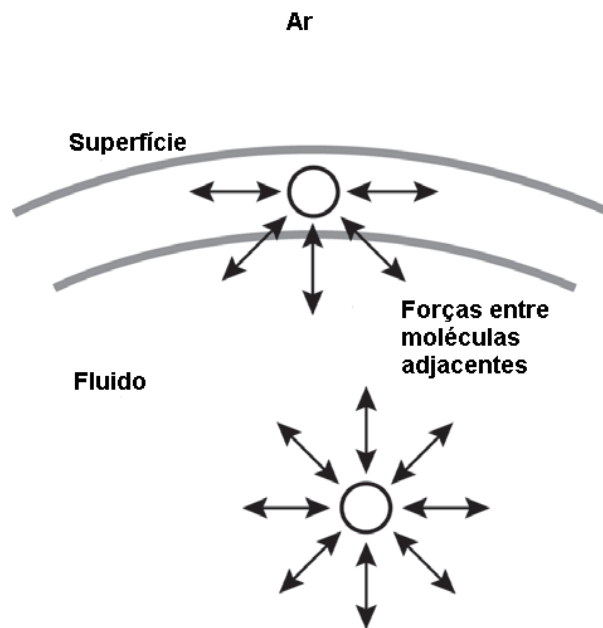


Figura 3.5 - Diagrama de forças que atuam nas moléculas de um fluido (Stanger, 2005).

$$E = \gamma \delta A \quad (3.14)$$

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.15)$$

3.2.4 Condutividade⁶

A condutividade de uma solução é determinada pelo potencial para ter movimento de massa de iões na solução. Quando é aplicada uma diferença de potencial ao longo do volume da solução, uma corrente elétrica vai percorrer o fluido, a qual é proporcional ao tipo de iões na solução e às suas concentrações respetivas. A condutividade devida a um tipo particular de iões em soluções aquosas pode ser vista em tabelas de condutividade molar (Λ). Para soluções muito diluídas a contribuição para a condutividade de uma solução pode ser calculada a partir da equação de Debye-Huckel-Onsanger (Equação 3.16), onde Λ é a condutividade molar, Λ_0 é a condutividade molar numa diluição infinita, c é a concentração de iões e A e B são tipicamente constantes com valores 60,20 e 0,229, respetivamente. Relativamente a concentrações mais elevadas, um eletrólito⁷ forte tem tipicamente uma condutividade molar constante, enquanto que num eletrólito fraco, esta irá variar normalmente entre todas as concentrações. A condutividade de uma dada célula está relacionada com a condutividade molar pela equação 3.17, onde κ é a condutividade (mS/cm) e c é a concentração de iões (mol/l). A condutividade molar, Λ tem as unidades Scm^2/mol .

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \times \sqrt{c} \quad (3.16)$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (3.17)$$

3.3 Forças Externas

3.3.1 Força Eletrodinâmica

Um simples eletrão (tendo uma carga negativa) ao movimentar-se no vácuo na presença de um campo elétrico irá ser afetado por uma força dada pela equação 3.18 (onde F é a força exercida, q é a carga e E é o campo elétrico). Sendo uma força, trata-se de uma equação vetorial e deste modo o eletrão vai movimentar-se na direção do campo elétrico. Um próton (tendo uma carga positiva) seria afetado por uma força idêntica mas na direção oposta à do eletrão; todas as cargas produzem os seus próprios campos elétricos. Tal como as linhas de fluxo magnético

⁶ Mede a capacidade de um material conduzir uma corrente elétrica.

⁷ É uma substância qualquer que contém iões livres, fazendo dela uma substância eletricamente condutora.

[linhas perpendiculares às superfícies equipotenciais⁸ (figura 3.6)], as linhas do fluxo elétrico não se podem cruzar. Uma carga negativa atua como um ponto de chegada (doravante “PC”) para as linhas de campo e a carga positiva atua como um ponto de partida (doravante “PP”). Todas as linhas de campo têm que movimentarem-se de um PP para um PC ou para o infinito, o qual pode ser um PP ou um PC.

$$F = q \cdot E \quad (3.18)$$

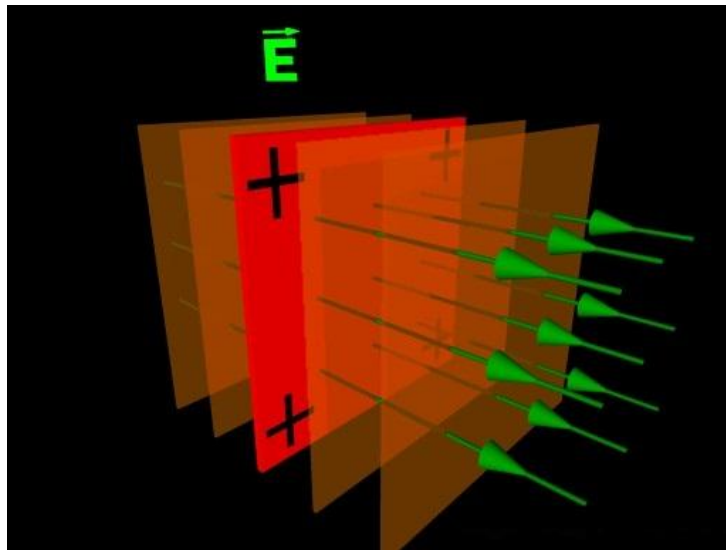


Figura 3.6 - Exemplo de linhas equipotenciais. A figura mostra um plano positivamente carregado, as linhas do campo elétrico perpendiculares, e quatro superfícies equipotenciais (Pelletier, 2011).

3.3.2 Carga Superficial

Se duas cargas com o mesmo sinal estão próximas uma da outra, vai existir uma força de repulsão entre as duas. Assim estas cargas vão atuar tanto como PPs ou PCs para as linhas de fluxo elétrico (figura 3.7); esta força é o resultado da deformação do campo para um estado de maior energia devido ao não cruzamento das linhas do fluxo elétrico. A força desta repulsão é dada pela lei de Coulomb (equação 3.19 onde F é a força, q_1 e q_2 são as cargas, d é a distancia entre as cargas e ϵ_0 é a permissividade do espaço livre). Portanto, se várias cargas igualmente espaçadas, do mesmo sinal, forem depositadas na superfície de um balão, então a superfície iria expandir até a força elástica da borracha estar em equilíbrio com a força de repulsão da carga.

⁸ São superfícies de potencial escalar constante. São usadas para visualizar uma função da potência escalar (n)-dimensional num espaço dimensional ($n-1$). O gradiente do potencial, alternando apenas a direção de acordo com o sinal da carga, é perpendicular à superfície.

Em eletrostática, o trabalho despendido para mudar uma carga de um qualquer ponto na superfície equipotencial para outro ponto é zero uma vez que eles estão ao mesmo potencial.

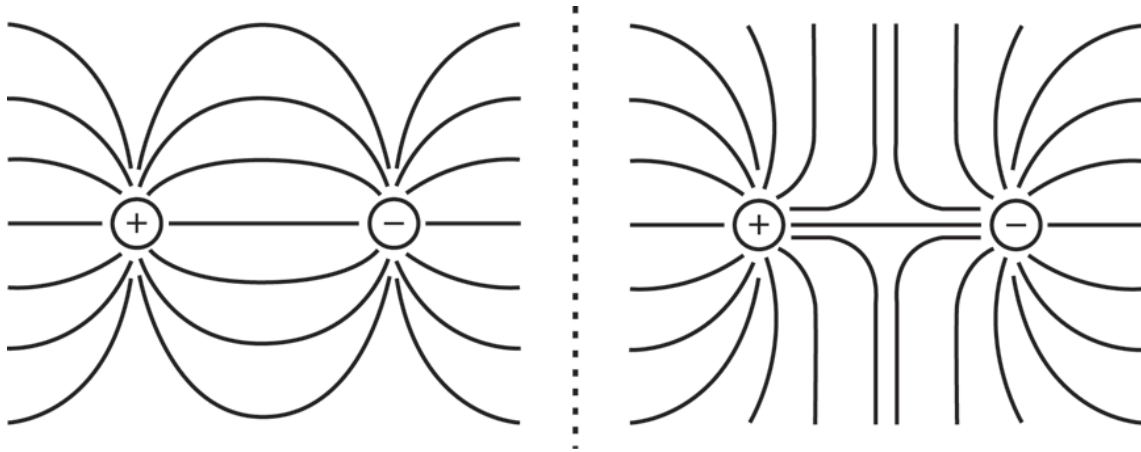


Figura 3.7 - Linhas de fluxo elétrico de um PP e de um PC (Stanger, 2005).

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_1||q_2|}{d^2} \quad (3.19)$$

O caso da partícula presente no momento em que o campo elétrico é aplicado para iniciar o *electrospinning* é similar ao exemplo do balão dado anteriormente. Nesta situação, a tensão superficial está a atuar como a força elástica da borracha ao tentar contrair o volume total para o mínimo possível. Como foi visto na secção de “tensão superficial”, a força da tensão superficial pode ser vista como uma pressão, com direção interior da partícula, onde a força de repulsão própria da carga gerada na superfície irá ser uma pressão com direção exterior da partícula. Esta pressão é dada por uma relação semelhante (equação 3.20 onde V é a voltagem aplicada e r é o raio da partícula) à equação 8 da secção de tensão superficial. Ambas as equações podem ser combinadas para dar resultado à equação 3.21, uma relação para a pressão total dentro da partícula. Deve ser sublinhado que esta equação não inclui a atração causada pelo campo elétrico presente, mas apenas a força causada pela repulsão da carga superficial, e assim torna-se inválida logo que a partícula muda a sua forma, devido a esta estar baseada numa aproximação esférica.

$$P = \frac{\epsilon_0 V^2}{r^2} \quad (3.20)$$

$$P_T = \frac{2}{r} \gamma - \frac{\epsilon_0 V^2}{2r} \quad (3.21)$$

3.3.3 Pressão do Fluido

A pressão pode influenciar um fluido de várias maneiras. A pressão hidrostática resultante do peso de um fluido sobre um dado ponto é dada pela equação 3.22 (onde p é a pressão hidrostática, ρ é a massa volúmica do fluido, g é a aceleração da gravidade e h é a altura da coluna do fluido que exerce pressão). A pressão pode também ser alcançada ao pressurizar o recipiente que contém o fluido tipicamente com um gás inerte. Neste caso em que um líquido é tipicamente incompressível, a pressão do gás vai estar diretamente traduzida para os outros limites do fluido. Outro procedimento comum em *electrospinning* é o uso de uma seringa que é pressionada uniforme e constantemente para ser alcançada uma taxa controlada de fluxo de volume. Aqui, desde que a pressão do fluido não exceda a potência da bomba que pressiona a seringa, a pressão estará relacionada com as outras forças e geometrias no sistema.

$$p = \rho \cdot g \cdot h \quad (3.22)$$

CAPÍTULO 4

Equipamento do Processo de *Electrospinning*

4.1 Descrição Simples do Processo

4.1.1 Convenções Axiais

De modo a discutir o processo de *electrospinning* de uma maneira concisa e transparente é importante definir as convenções normalizadas dos eixos usados nos modelos. Normalmente é usado um sistema coordenado cilíndrico (Anton, 1999). Este sistema descreve um ponto no espaço a três dimensões (3D) a partir de uma distância no eixo Z, de um ângulo em torno deste mesmo eixo e uma distância a percorrer perpendicular à direção do eixo Z (figura 4.1). A direção do eixo Z é escolhida de modo a que seja alcançado o máximo de simetria em torno do eixo. Em *electrospinning*, se o eixo é escolhido de forma a alinhar o centro do coletor e o centro da partícula de polímero, é possível que se obtenha o máximo de simetria possível. Este eixo pode então ser referenciado como o eixo primário.

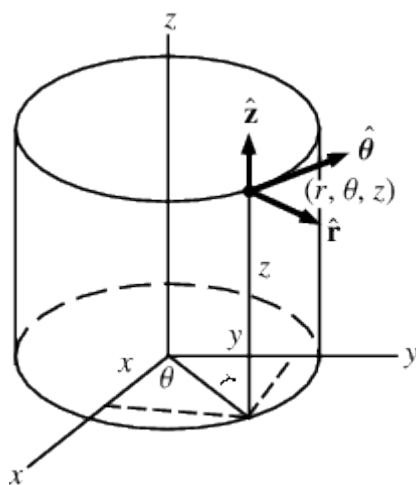


Figura 4.1 - Convenção das coordenadas cilíndricas (Mathworld, 2011).

4.1.2 Princípios Básicos do *Electrospinning*

O *electrospinning* pode ser visto como um caso especial de *electrospraying*. Este último é um método para reduzir à escala atômica (atomizar) os fluidos que são aplicados em espectrometria, aplicações industriais (e. g., revestimento de peças automóveis com formas complexas) e produtos de consumo (e. g., deposição de tinta por via de tinteiros de impressora).

Assim como acontece no *electrospraying*, a escolha do fluido a ser usado está relacionada com a potência da alta tensão a ser fornecida para aumentar o potencial electrostático do fluido. Soluções poliméricas ou pastosas com um grau mínimo de interação molecular podem ser usadas como matéria-prima. Ao aumentar o potencial electrostático aumenta também a carga superficial do líquido. Normalmente a forma de um volume de um fluido é ditado pela sua tensão superficial. Contudo, quando o fluido é carregado a carga superficial atua de maneira oposta à tensão superficial, resultando na mudança de forma do fluido, formando a estrutura que é conhecida como “cone de Taylor” (Taylor, 1964).

Se a superfície de um condutor forma um vértice, as tensões elétricas vão-se concentrar nesse ponto. Num cone de Taylor, existe um vértice na ponta do cone, então esta concentração de tensões elétricas leva à ejeção de um jato de fluido devido ao aumento da atração elétrica na ponta. Este jato de fluido está carregado eletricamente, e vai ser atraído em direção ao campo electrostático. Depois de uma curta quantidade de tempo de voo este jato vai-se tornar vulnerável a um certo número de instabilidades. Um controlo cuidadoso destas instabilidades assegura a formação de fibras bem-sucedida. Por exemplo, dentro do processo de *electrospinning*, a ocorrência de instabilidades da deformação do eixo é maioritariamente responsável pela produção de fibras com diâmetros mais reduzidos, obtidas durante o *electrospinning* (Reneker, 2000).

A instabilidade da deformação do eixo ocorre devido a pequenas perturbações na trajetória retilínea da fibra, a qual cria uma força perpendicular ao eixo primário devido à auto-repulsão do jato carregado eletricamente quando a simetria perfeita é perdida (figura 4.2). Esta força é muito pequena e é inicialmente contrariada pela natureza viscoelástica da solução polimérica. A componente viscosa vai resistir ao movimento criado por esta força e a componente elástica vai trabalhar de maneira a restaurar as fibras perturbadas às suas posições originais. Contudo, a certa altura as forças que criam as instabilidades tornam-se maiores que as forças resistivas, e é neste ponto que a instabilidade da deformação começa a crescer, causando um alongamento adicional do jato. Este processo vai-se estender ao voo do jato restante, assumindo que a repulsão eletrostática localizada permanece maior que a resistência mecânica ao alongamento do jato/fibra (Yarin, 2001b).

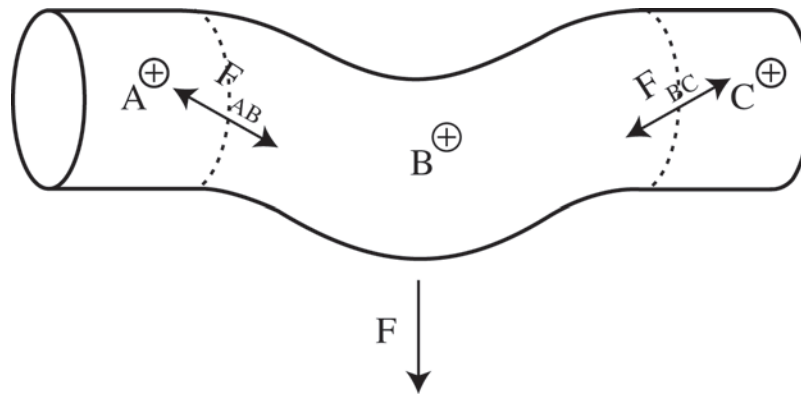


Figura 4.2 - Esquema das perturbações que causam a instabilidade da deformação (adaptado de Ramakrishna, 2006). A, B e C representam três secções discretas igualmente carregadas do jato onde B foi perturbado do eixo simétrico (Stanger, 2005).

A grande área superficial destes jatos estreitos permite uma rápida perda de solvente, levando à conversão do jato de fluido numa fibra sólida dentro do pouco tempo de voo. Tem sido observado que as moléculas poliméricas dentro destas fibras podem ter um elevado grau de orientação⁹. Isto tem sido explicado tanto pelo alinhamento das moléculas do polímero devido ao campo electroestático como pelo elevado volume de escoamento da fibra durante o voo.

4.2 Modelos do Processo de *Electrospinning*

Na última década foram desenvolvidos significativamente vários modelos do processo de *electrospinning* a partir do trabalho de Zeleny (Zeleny, 1914) e Taylor (Taylor, 1964). Muitos destes modelos propostos foram validados quando confrontados com dados experimentais e têm sido usados para auxiliar a explicação das observações experimentais. Isto sugere que um bom entendimento dos modelos, apesar de não serem completamente eficazes na previsão dos resultados, pode reduzir significativamente o tempo de pesquisa e de desenvolvimento de novas aplicações para fibras. Thompson e os seus colaboradores afirmam ao referenciar Yarin e os seus colaboradores que o modelo proposto é “o único modelo existente de *electrospinning*, contando com as enormes perturbações não-lineares, viscoelasticidade, evaporação e solidificação” (Yarin, 2001a). Isto faria com que este fosse o modelo mais completo proposto até então. As secções seguintes expandem a discussão esboçada na secção “Princípios básicos de *electrospinning*”.

⁹ A extensão para onde as moléculas se orientam numa fibra na direção do comprimento da fibra.

4.2.1 Formação do Jato

A formação do jato é uma das consequências diretas de expor uma gota de fluido em contacto com um condutor com um forte campo elétrico. Assim, muito do trabalho sobre a formação do jato tem sido feito em parceria com tratamentos teóricos de *electrospinning*. Muitos autores [(Zeleny, 1914), (Taylor, 1964), (Carson, 1964)] têm-se focado no conceito de uma tensão crítica: a tensão em que começa o descarregamento de massa (tanto um jato fluídico suave ou uma pulverização).

Taylor (Taylor 1964, 1965, 1969) levou a cabo uma examinação teórica dos jatos que se formam a partir de um fluido polimérico no final de metais capilares. Taylor descreveu a formação do cone com um ângulo semivertical de $49,3^\circ$ (figura 4.3), aparentemente verdadeiro para qualquer fluido condutor. Taylor encontrou uma relação entre as suas condições iniciais e a formação do seu cone (equação 4.1). Aqui o H é a distância entre os eléctrodos, L é o comprimento do tubo capilar (agulha da seringa), R é o raio do tubo e γ é a tensão superficial do fluido (todas expressas no sistema de unidades CGS¹⁰. Apesar do modelo de Taylor de *electrospinning* poder apenas assegurar a veracidade para casos específicos, a sua equação simples nega a necessidade de modelação extensiva e pode ser mesmo assim usada para prever a tensão crítica necessária para iniciar a formação do jato.



Figura 4.3 - Cone de Taylor formado por glicerina (98%) e 2% de uma solução de NaCl a 10% com um tempo de exposição de 1 ms (Stanger, 2005).

$$V_C^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0,117\pi\gamma R) \quad (4.1)$$

¹⁰ Sistema de medidas baseado em centímetros, gramas e segundos.

Outro trabalho mais recente, feito por Reznik e os seus colaboradores sobre a evolução de partículas num plano infinito ao longo do tempo mostrou que o ângulo de contacto estático formado pelas partículas do fluido era crítico em prever a formação do jato. Reznik e a sua equipa introduzem o conceito do número de ligação elétrica¹¹ (equação 4.2 onde E_∞ é o campo elétrico aplicado, γ é a tensão superficial e a_0 é o volume equivalente do raio de queda ou comprimento característico) que permite a descrição da importância relativa das tensões elétricas e capilares (Reznik, 2004). Para um curto número de ângulos de contacto, foram calculados os valores críticos para o número de ligação elétrica (figura 4.4) e por isso, a tensão crítica necessária para formar o cone de Taylor pode ser calculado para uma dada solução polimérica.

$$Bo_E = \frac{a_0 E_\infty^2}{\gamma} \quad (4.2)$$

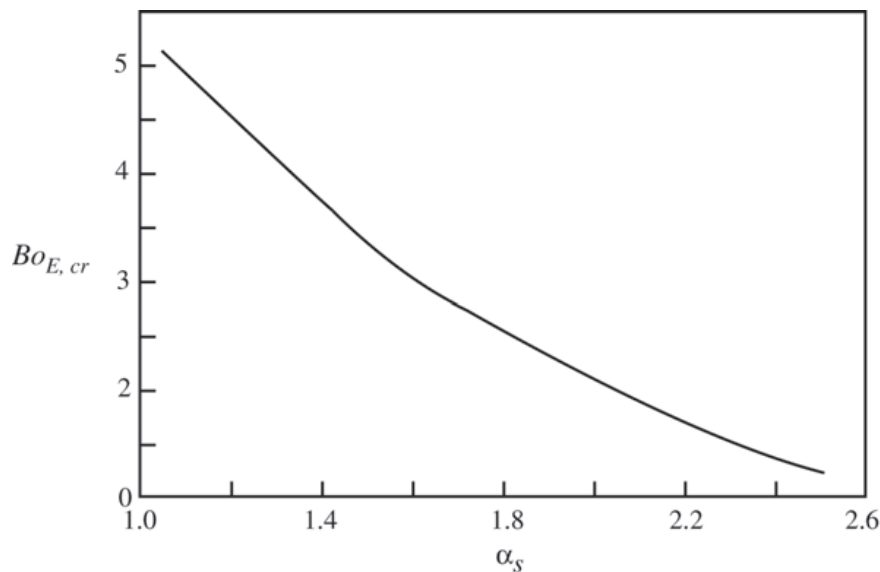


Figura 4.4 - Número de ligação elétrica crítica versus ângulo de contacto estático (Reznik, 2004).

A evolução da forma da partícula pode ser subcrítica ou supercrítica. Se o número de ligação elétrica é baixo então ocorre uma evolução subcrítica. Aqui a partícula adota a forma parcial de um cone, mas as forças hidrodinâmicas ainda são dominantes e a partícula não evolui para um jato. Se o número de ligação elétrica está acima do nível crítico então vai ocorrer uma evolução supercrítica relativamente ao cone de Taylor típico devido às tensões mecânicas do

¹¹ Também conhecido como número elétrico de Eötvös.

campo elétrico que dominam a evolução da partícula. A concentração de tensão elétrica na ponta do cone (Yarin, 2001a) vai provocar a formação contínua de um jato de *electrospinning* típico.

4.2.2 Alongamento do Jato

Assim que o jato sai do cone de Taylor, vai começar a alongar-se devido às forças que atuam nele e aos requisitos da conservação de massa, até que ele atinge o coletor. O alongamento do jato tem duas fases diferentes. A fase inicial é um período de alongamento como um jato retilíneo e a última fase é um período de alongamento devido à instabilidade da curvatura (ver subcapítulo “Instabilidade da curvatura”).

O comportamento inicial do alongamento do jato pode ser descrito simplesmente com o princípio de Bernoulli (Batchelor, 2000). Em *electrospinning*, as perdas resultantes do fluxo viscoso devem ser incorporadas na fórmula de Bernoulli (equação 4.3) (White, 2002) e as forças eletrodinâmicas vão substituir a gravidade como a força condutora.

$$\frac{p_1}{\rho} + \frac{1}{2} V_1^2 + gz_1 = \frac{p_2}{\rho} + \frac{1}{2} V_2^2 + gz_2 = \text{const.} \quad (4.3)$$

À medida que o jato continua a alongar-se, a sua área superficial aumenta e por isso o potencial para perdas de solvente aumenta também. A um dado momento todo o solvente é perdido e o jato deixa de ser um fluido e torna-se num material com um módulo de elasticidade em vez de uma viscosidade. Neste momento a maneira de alongar altera-se. A solidificação resulta numa porção bastante mais elevada da força de alongamento, a qual é próxima a um alongamento elástico, resultando daí uma redução significativa na taxa de alongamento (Huang, 2003).

4.2.3 Instabilidades do Fluido

As instabilidades do fluido podem ser prejudiciais para o processo de *electrospinning* devido a serem a causa da quebra do jato (i. e., *electrospraying*), impedindo a formação de fibras. Contudo, a instabilidade da curvatura, de acordo com Renecker *et al.* (Renecker, 2000), é vital para o processo de *electrospinning*, sendo que o controlo da instabilidade do jato do fluido é o que diferencia o *electrospinning* do *electrospraying*. Este controlo pode ser alcançado por via das propriedades da solução, e.g., aumentando o componente polimérico, que leva a um

aumento da interação intermolecular. Hohman e colaboradores (Hohman, 2001) demonstraram que existem três tipos típicos de instabilidade que podem ocorrer no jato carregado eletricamente de *electrospinning*. O primeiro é a instabilidade de Plateau-Rayleigh (Tabeling, 2005) ou seja, a simetria de rotação clássica, o segundo é uma simetria de rotação idêntica causada por existir um jato condutor, e o terceiro é a instabilidade da curvatura ou “chicote” (ver subcapítulo “Instabilidade da curvatura”).

A instabilidade de Plateau-Rayleigh é um fenômeno axisimétrico dependente da tensão superficial, que é normalmente observada quando a água que sai de uma torneira passa de um jato contínuo para gotas sucessivas (Figura 4.5). Isto ocorre porque a tensão superficial conduz o jato do fluido a uma forma com o mínimo de área superficial para um dado volume. A área de superfície de uma coluna (tal como um jato contínuo de água) é reduzida significativamente se a coluna for quebrada numa série de esferas. Quando uma perturbação oscilatória é introduzida nas equações que regem o caudal, a solução demonstra que alguns comprimentos de onda vão crescer rapidamente e eventualmente resultar na quebra do jato em pequenas gotas. Trabalhos realizados por Shin *et al.* e Hohman *et al.* mostram que esta instabilidade só ocorre na presença de campos electroestáticos externos baixos onde as tensões do campo elétrico são pequenas comparadas com as tensões capilares [(Hohman, 2001), (Shin, 2001)].

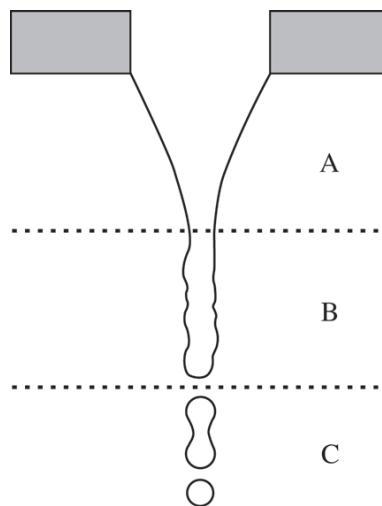


Figura 4.5 - Instabilidade de Plateau-Rayleigh onde A é a região estável, B é onde as perturbações começam-se a tornar visíveis e C é onde as perturbações se tornam maiores do que o raio, originando a formação de gotas (Stanger, 2005).

A segunda instabilidade axisimétrica substitui a instabilidade de Plateau-Rayleigh na ocorrência de forças do campo elétrico maiores. Esta instabilidade só acontece porque o jato tem uma condutividade finita e possui inicialmente uma carga superficial. Neste caso as tensões

elétricas, como resultado de ondas de perturbações na superfície do jato, causam mudanças da carga superficial de modo a manter um fluxo do campo elétrico constante na coluna do jato. O resultado disto é que a perturbação é reforçada e o jato vai eventualmente quebrar-se em gotas. Hohman e os seus colaboradores descobriram através de modelação matemática que esta instabilidade desenvolver-se-ia preferencialmente em detrimento da instabilidade de curvatura (Hohman, 2001).

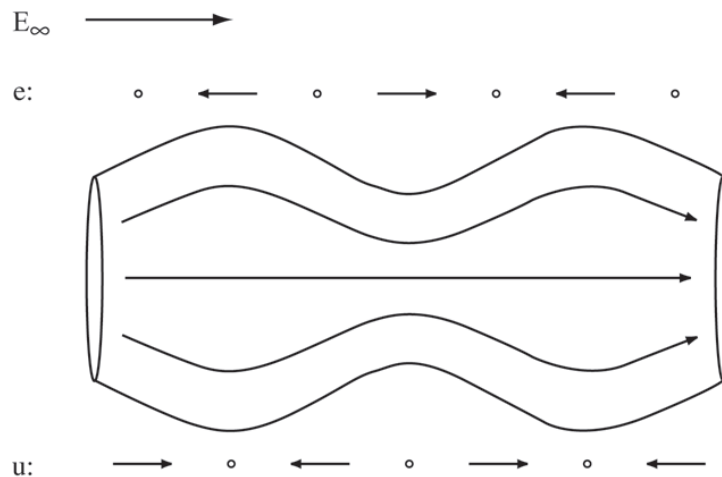


Figura 4.6 - Instabilidade axisimétrica para uma coluna de fluido perfeitamente condutor onde “e” é a contribuição eletrostática para a perturbação do fluxo e “u” é a contribuição da velocidade para a perturbação do fluxo devido a uma perturbação radial introduzida (Stanger, 2005).

4.2.4 Instabilidade da Curvatura

Inicialmente foi proposta por Doshi e Renecker que o mecanismo primário para a produção de nanofibras seria a carga superficial, que ao alcançar um valor crítico, faria com que um jato único se separasse em jatos múltiplos, conhecido como “splaying” (Doshi, 1995). Contudo, estudos com a ajuda de fotografia de alta velocidade usando um tempo de exposição de 18 ns (Shin, 2001) mostraram que esta observação de “splaying” é simplesmente uma ilusão ótica causada pela velocidade elevada da fibra. A verdadeira instabilidade é um jato “chicote” rápido que forma curvas múltiplas que expandem momentaneamente e que eventualmente se depositam no coletor. A instabilidade de curvatura é idealizada como uma série de curvas que se expandem ordenadamente (figura 4.7).

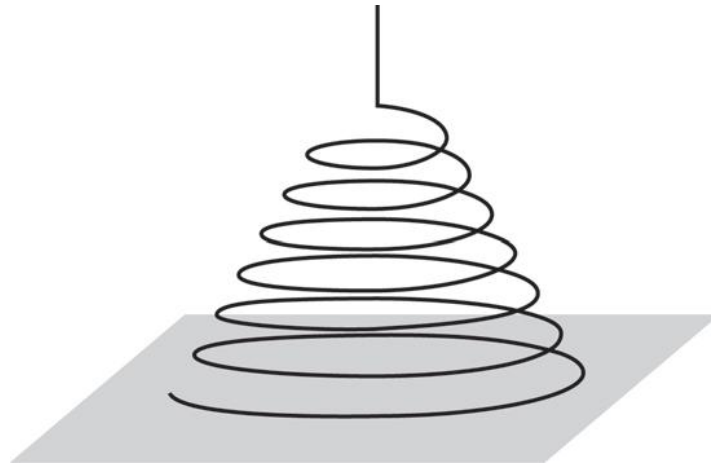


Figura 4.7 - Representação típica da instabilidade de curvatura (Stanger, 2005).

Esta instabilidade de curvatura permite ao jato alongar-se consideravelmente mais durante o tempo de voo, em relação a um jato simplesmente retilíneo. Ao tomar uma aproximação localizada da força eletrostática entre dois pontos numa fibra curvada de 3 dimensões, Yarin e os seus colaboradores mostraram que é possível derivar uma equação para a força que rege a instabilidade de curvatura (equação 4.4 onde σ_s é a carga superficial, L é o comprimento característico, a é o raio do jato, k é a curvatura do jato e ξ é o sistema co-ordenado ao longo do eixo central do jato encurvado) (Yarin, 2001b). Também demonstraram que o percurso dos jatos é tal que as curvas formadas pela instabilidade de curvatura crescem em raio ao alongarem-se e estreitam-se consecutivamente (Yarin, 2001b). Observações experimentais são executadas através da solidificação do jato, que limita a rápida expansão das curvas. Assim, a instabilidade de curvatura é atualmente uma preocupação primária para pesquisa na produção das propriedades desejadas da nanofibra¹².

$$F = -\sigma_s^2 \ln \frac{L}{a} |k| d\xi \quad (4.4)$$

¹² Fibra resultante do processo de *electrospinning*.

4.3 Variáveis do Processo

Em *electrospinning*, foram identificados numerosos parâmetros que afetam as propriedades finas da nanofibra; estes fatores vão ser explicados de seguida. Mituppatham e os seus colaboradores (Mituppatham, 2004) distribuem estas variáveis em três categorias:

1. Propriedades da solução polimérica - parâmetros da solução;
2. Parâmetros associados ao *design*, geometria e funcionamento do aparelho de *electrospinning* - parâmetros do processo;
3. Condições de processamento local e atmosférico - parâmetros ambientais.

Tabela 4.1 - Variáveis do processo de *electrospinning* [adaptado de (Mituppatham, 2004)].

Variáveis do processo de <i>electrospinning</i>		
Parâmetros da solução	Parâmetros do processo	Parâmetros ambientais
Concentração	Potencial eletrostático	Temperatura
Viscosidade	Força do campo elétrico	Humidade
Tensão superficial	Forma do campo eletrostático	Fluxo da atmosfera local
Condutividade	Distância de trabalho	Composição da atmosfera
Constante dielétrica	Taxa de alimentação	Pressão
Volatilidade do solvente	Diâmetro do orifício de alimentação	

4.3.1 Parâmetros da Solução

As propriedades da solução tais como a volatilidade, a constante dielétrica, a condutividade e a tensão superficial podem ser afetadas por aditivos (e.g., um tensoativo ou surfactante reduz a tensão superficial). Quando é usado um solvente com uma volatilidade muito baixa, as fibras recolhidas são muito húmidas (i.e., aparência de uma amostra com poros em vez de uma amostra homogénea). Assim, se o solvente for demasiado volátil o cone de Taylor vai solidificar, o que faz com que a produção da nanofibra pare.

Um estudo teórico recente (Thompson, 2007) mostrou que a tensão superficial não tem praticamente qualquer efeito nas propriedades finais da nanofibra. Esta descoberta é consistente com outros trabalhos de investigação que chegaram à conclusão que uma vez criada a instabilidade de curvatura, as tensões elétricas são consideravelmente maiores do que as tensões capilares [(Hohman, 2001), (Yarin, 2001b)]. Contudo, Fong *et al.* mostraram que a modificação da tensão superficial (por meio de tensoativos ou misturas de solventes) pode criar

condições favoráveis para a formação de fibras mais macias (Fong, 1999). A introdução de aditivos na solução, normalmente sais iônicos, permite a modificação tanto da condutividade da solução (Zhang, 2005) como da tensão superficial (Zeng, 2003). Foi demonstrado que para soluções com uma condutividade muito baixa, estes sais promovem francamente a formação do jato, mas ainda é uma matéria que está sob debate.

Outro fator importante é obviamente a concentração de polímero na solução. Este é adicionado pela necessidade de um nível suficiente de interação intermolecular que irá ajudar a minimizar as instabilidades do fluido e prevenir que o fluxo do jato quebre. Quando a concentração é demasiado baixa, ocorre um padrão de deposição da fibra semelhante ao *electrospraying*. Numa dada concentração adequada é obtida uma fibra macia. Diretamente relacionada com a concentração do polímero está a viscosidade da solução, a qual é extremamente importante tanto na fase de iniciação do jato como nas propriedades finais da nanofibra. Foi observado que a viscosidade da solução é diretamente proporcional ao diâmetro da nanofibra (Demir, 2002).

4.3.2 Parâmetros do Processo

A operação de um aparelho típico de *electrospinning* envolve em primeiro lugar o acerto do potencial eletrostático aplicado, a distância de trabalho e a taxa de alimentação. A variação do potencial eletrostático aplicado e a distância de trabalho vai provocar variações na força do campo elétrico. Normalmente os investigadores têm como indicadores principais o potencial eletrostático (Lee, 2004) ou a força do campo elétrico (Buchco, 1999). Foi verificado que ao aumentar o potencial eletrostático, o diâmetro das nanofibras diminui (Megelski, 2002).

A distância de trabalho, juntamente com o potencial eletrostático, determina a força do campo elétrico. Contudo, e como é óbvio, a distância de trabalho altera o tempo total de voo da nanofibra. Sendo assim, ao aumentar a distância de trabalho, o diâmetro das nanofibras diminui (Reneker, 2000) devido a um intervalo maior de tempo, que permite a instabilidade de curvatura desenvolver-se e assim permitir ao jato alongar-se mais.

Noutros casos, ao aumentar-se a distância de trabalho, as fibras ficam mais grossas devido à redução do campo elétrico. Todavia, ao aumentar ou encurtar esta distância, a formação do jato irá ser sempre afetada pelo campo elétrico, que pode ser demasiado forte ou demasiado fraco. Normalmente, a força do campo elétrico necessária para iniciar a formação do jato terá um valor entre 0,5 e 1,5 kV/cm.

Por outro lado, alguns autores têm vindo a examinar várias hipóteses para o diâmetro do orifício de alimentação [(Thompson, 2007), (Mo, 2004)]. Conclui-se que orifícios maiores dão origem a fibras mais grossas (Mo, 2004). Porém, quando o orifício é muito grande é difícil obter um cone de Taylor estável. Por outro lado, orifícios muito pequenos vão tornar o processo definitivamente inexecutável, uma vez que o cone de Taylor vai solidificar ou o polímero vai ser extremamente viscoso para fluir através do orifício (Zhao, 2004).

4.3.3 Parâmetros Ambientais

Os parâmetros ambientais podem ser divididos naqueles que têm origem nas condições locais do processo de *electrospinning* ou nas propriedades da atmosfera onde o processo ocorre. É sabido que o aumento da temperatura local origina uma evaporação mais rápida do solvente. Por isso, são usados solventes com uma taxa de evaporação mais baixa. Por outro lado, para solventes excessivamente voláteis, e para que o cone de Taylor não solidifique em pleno voo, é possível introduzir em torno do cone um fluxo local de um gás saturado pelo solvente (Larsen, 2004). A introdução de gases secos também foi experimentada para controlar a taxa de evaporação do solvente durante a fase do jato. Por último, a humidade é também um fator de extrema importância pois pode ditar a formação de uma nanofibra porosa ou a solidificação da solução ainda na fase do jato.

4.4 Estrutura Básica de um Aparelho de *Electrospinning*

Na sua forma mais simples, um aparelho de *electrospinning* não precisa de possuir nada mais, nada menos do que uma fonte de alta tensão, uma alimentação de uma solução polimérica e um coletor com ligação à massa (figura 4.8). A patente frequentemente citada de 1934 registada por Formhals mostra um aparelho com componentes muito semelhantes aos necessários (figura 4.9). Um aparelho típico de *electrospinning* usado em pesquisa, tal como os que são produzidos pela *Electrospinz, Blenheim*, Nova Zelândia (figura 4.10), consiste numa fonte de uma solução polimérica a ser bombeada a uma pressão constante, um eletrodo de alta tensão, um orifício por onde a solução polimérica é projetada e um coletor com ligação à terra. No caso do aparelho usado para estudo da presente dissertação, trata-se de uma máquina mais evoluída de *electrospinning* com cabine isolada do ambiente exterior, eixos automatizados nas três dimensões, controlo do processo por meio de um terminal com interface gráfico, etc. (figura 4.11 e 4.12).

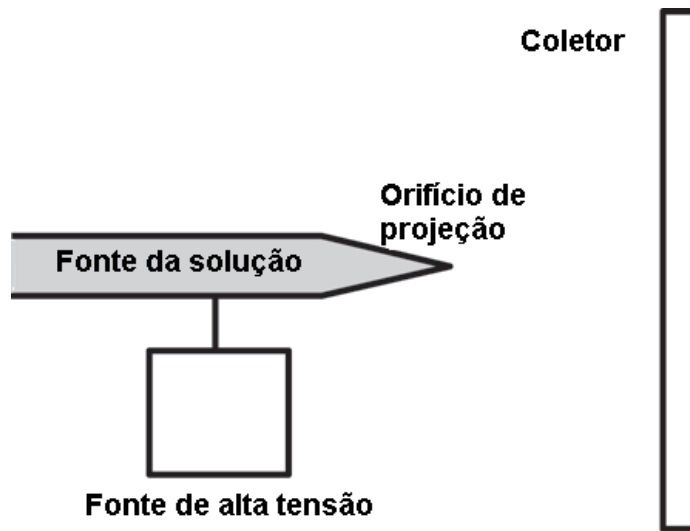


Figura 4.8 - Elementos simples necessários para o processo de *electrospinning* (Stanger, 2005).

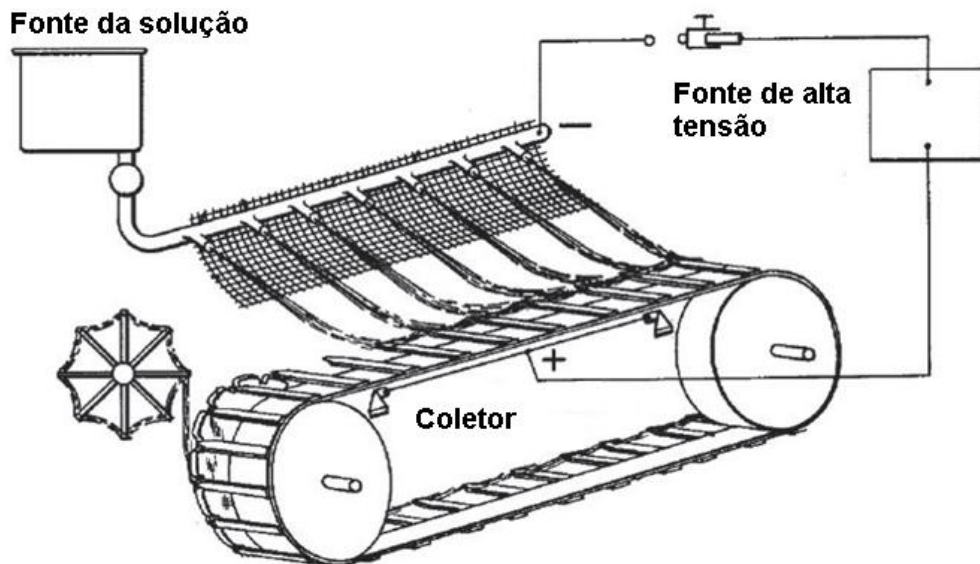


Figura 4.9 - Esquema do aparelho proposto por Formhals (Formhals, 1938).



Figura 4.10 - Aparelho *Electrospinz ES1* (Stanger, 2005).



Figura 4.11 - Vista exterior do aparelho *MECC, Electrospinning Setup NF-103*.

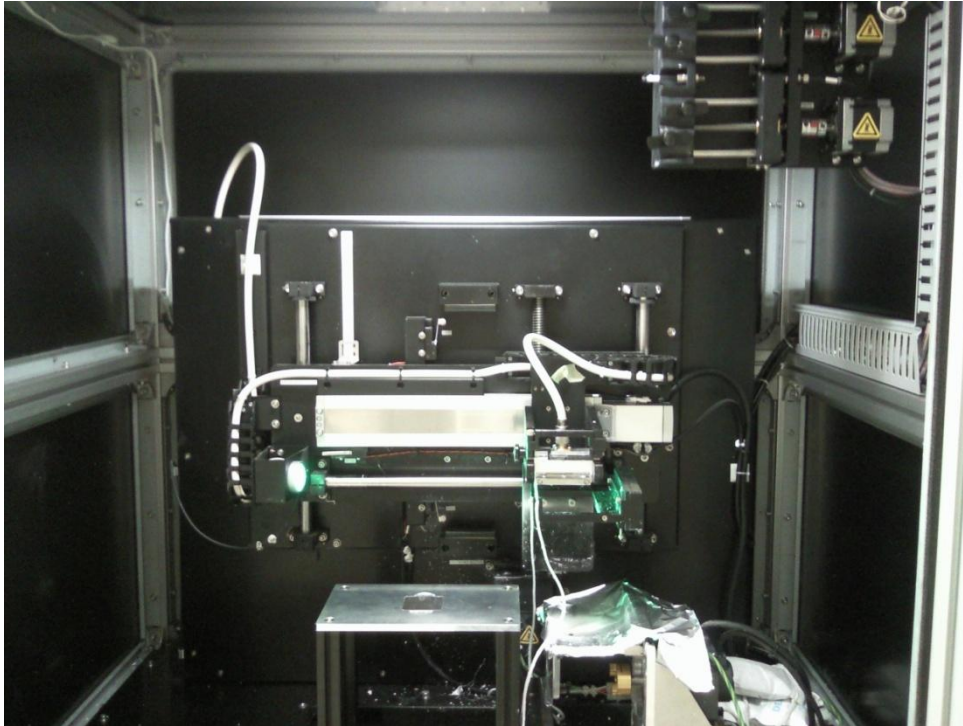


Figura 4.12 - Pormenor do espaço interior da *MECC, Electrospinning Setup NF-103*.

O polímero é alimentado até à ponta capilar ou orifício, formando uma gotícula hemisférica a qual é o precursor do cone de Taylor. O método de alimentação pode ser controlado por uma pressão constante e/ou por uma taxa do fluxo de volume constante. A pressão constante é normalmente fornecida por um sistema de ar comprimido ou por um parafuso sem fim e um pequeno motor elétrico. O sistema mais comum de manter uma taxa de fluxo de volume constante é o uso de uma seringa.

O eléctrodo de alta tensão é usado para conduzir a carga para a solução polimérica. Outro método comum de carregar eletricamente a solução é a de inserir um fio descarnado diretamente na solução polimérica (Doshi, 1995).

Os coletores aparecem em formas e tamanhos variados, em que os mais usados são os planos metálicos (Norton, 1936). Estes coletores estão normalmente ligados à massa, estando assim carregados com a carga oposta à da fonte de alta tensão. Eles estão montados de um forma tal que permite modificar a sua posição relativa ao orifício de alimentação.

4.5 Modificações e Adições da Estrutura Básica do Aparelho

4.5.1 Modificações da Fonte de Alimentação da Solução Polimérica

A motivação para a modificação da fonte da solução polimérica é a de aumentar a quantidade de nanofibras produzidas. Uma das primeiras modificações feitas ao mecanismo da fonte da solução polimérica foi a desta possuir vários orifícios em vez de um só (Fang, 2003).



Figura 4.13 - Exemplo de modificação: este suporte apresenta três apoios para três orifícios de projeção da solução polimérica distintos.

Também é usada a adição de um fluxo de um gás inerte em torno do orifício que projeta o polímero para influenciar o movimento do jato. Uma atmosfera gasosa saturada pelo solvente vai evitar que a mistura volátil polímero-solvente seque aquando da sua saída do orifício de projeção e antes de ocorrer o *electrospinning* (Gladding, 1939).

Também é possível a produção de nanofibras ocas ou misturadas (material composto) através de tubos capilares inseridos dentro do orifício principal de projeção do polímero (Li, 2004). Por exemplo, o tubo capilar é alimentado com um óleo mineral e o capilar exterior (orifício principal) é alimentado com polivinilpirrolidona (povidona ou PVP). Depois de a fibra ser fabricada o óleo mineral é removido através do processo de pirólise¹³, deixando apenas a nanofibra oca.

¹³ Trata-se de uma decomposição termoquímica de material orgânico a elevadas temperaturas e na ausência de oxigénio.

4.5.2 Modificações do Campo Eletrostático

São tomadas três hipóteses em relação à modificação do campo eletrostático. Uma é modificar o campo na origem da projeção da nanofibra. Outra hipótese é a de executar modificações ao coletor, as quais vão ser melhor discutidas no subcapítulo seguinte. E por fim, a terceira hipótese prende-se com a introdução de campos elétricos exteriores. Normalmente o uso de um eléctrodo auxiliar carregado negativamente em contacto direto com a nanofibra é uma das formas possíveis de adicionar o tal campo elétrico exterior.

Uma abordagem à modificação do campo elétrico ao nível capilar é a de rodear o capilar com um tubo de policloreto de vinil (PVC). Assim cria-se um campo elétrico mais concentrado e uniforme, o que leva a um melhor controlo da deposição da fibra (Yang, 2008).

4.5.3 Modificações do Coletor

A modificação do coletor é pensada quando se pretende algum grau específico de alinhamento diferente daquele que é obtido na típica placa metálica plana aquando da deposição das nanofibras. Isto é demonstrado pela enorme diversidade de coletores rotativos e barras paralelas, por exemplo.

Um bom exemplo do uso de coletores rotativos é mostrado pelo trabalho de Sundaray *et al.* no qual usaram um motor elétrico de alta velocidade para produzirem nanofibras alinhadas (Sundaray, 2004).

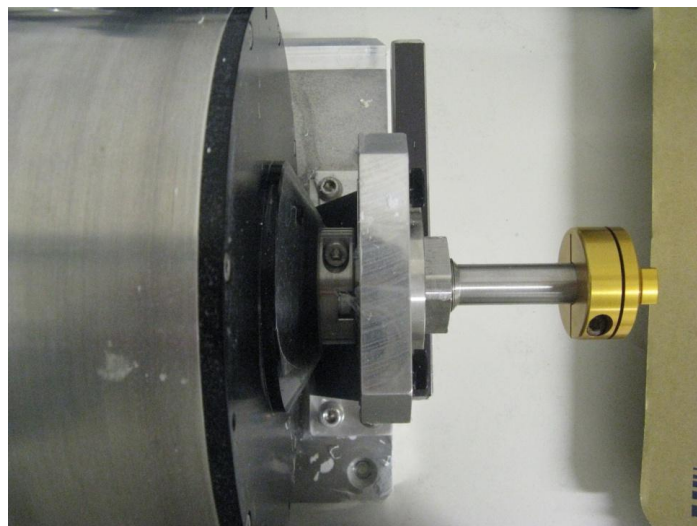


Figura 4.14 - Coletor rotativo tipo cilíndrico ou tambor. Pormenor do veio de ligação com o motor elétrico.

4.6 Aplicações

O interesse do *electrospinning* em aplicações reais é devido a três aspetos do processo. Primeiro, o tamanho da fibra está ao nível da nanoescala ou a sua superfície tem uma textura ao mesmo nível da nanoescala, o que leva a diferentes maneiras de interagir com outros materiais, quando comparada com materiais com propriedades apenas macroscópicas (Moroni, 2006). Em segundo lugar, devido às nanofibras serem produzidas com um baixo número de defeitos é possível alcançar os valores calculados teoricamente. Por último, as fibras que são produzidas possuem uma proporção inerente de elevada área de superfície para muito pouco volume. A combinação destes três aspetos abre as portas para aplicações desta tecnologia nas mais diferentes áreas como a filtração, substitutos catalíticos, compósitos fortísimos, reatores biológicos, têxteis funcionais, encapsulamento de fármacos, proteções ao nível de traumatismos cutâneos e produção de material médico. De seguida abordamos um pouco de cada uma destas áreas de aplicação.

4.6.1 Nanomateriais

Tem sido demonstrado amplamente no ramo da nanotecnologia que quando é formado um material com uma nanoestrutura tal como as nanopartículas ou as nanofibras, o comportamento e a interação destes materiais pode mudar drasticamente (Moroni, 2006). Em sistemas biológicos as micro- e nanoestruturas dos materiais tornam-se um fator muito significativo tendo em conta que o comportamento de uma célula está dependente da estrutura do material local. Recentemente isto tem-se tornado cada vez mais importante à medida que o ramo da engenharia de tecidos tem criado e desenvolvido novos nanomateriais com vista ao suporte de tecidos vivos. De igual maneira, devido à supremacia das interações à escala molecular, os materiais compósitos nanoestruturados estão na vanguarda no que toca ao ramo dos materiais. Também tem vindo a ser demonstrado que o uso de nanofibras com a finalidade da filtração é amplamente superior aos materiais de filtração tradicionais, tanto ao nível operacional como de desempenho geral.

4.6.2 Fibras de Alta Resistência à Tração

Foi demonstrado por Feng *et al.* que a nanofibra, durante o processo de *electrospinning*, sofre um grande alongamento (Feng, 2002). Assim, devido a esta força de alongamento que é exercida na nanofibra e também devido ao diâmetro da nanofibra que é aproximado à escala

molecular, é esperado que as moléculas do polímero tenham um alinhamento quase perfeito com muito pouco espaço para defeitos na sua estrutura - como principio geral pode então ser dito que quanto mais fina for a nanofibra, mais próxima ela estará da sua força máxima teórica (Co, 2003).

4.6.3 Proporção Entre a Área Superficial e o Volume

A fórmula do volume para um dado cilindro é $V=\pi \times r^2 \times h$ enquanto a área superficial de um dado cilindro excluindo as extremidades é $A=2 \times \pi \times r \times h$. Podemos assumir que o diâmetro médio das nanofibras pode ser medido a partir de uma dada amostra e que a nanofibra pode ser representada por um cilindro. A partir destes pressupostos podemos simplificar a proporção entre a área superficial e o volume como $\frac{2}{r}$. Ou seja, sendo esta simples relação o inverso do raio médio de uma nanofibra, para maximizar a relação, deverá ser usado o diâmetro mais pequeno da nanofibra. As nanofibras mais pequenas [3 nm, afirmado por Viswanathamurthi *et al.* (Viswanathamurthi, 2004)] estão a aproximar-se da escala das moléculas que constituem as próprias nanofibras. Isto tem um valor muito significativo na medida em que o *electrospinning* é um método capaz de produzir fibras que se aproximam do limite da proporção entre a área superficial e o volume.

4.6.4 Aplicações Médicas

Os produtos orientados para o mercado médico tem normalmente um enorme valor acrescentado e volumes de produção reduzidos. Por isso, a indústria médica tem participado ativamente nos desenvolvimentos de aplicações de *electrospinning*. Estas aplicações distribuem-se em dois grandes grupos, consumíveis do paciente, tais como curativos e libertação de fármacos, e consumíveis dos procedimentos, tais como suportes de regeneração cutânea. A procura de materiais sintéticos e biocompatíveis tem colocado alguns problemas para os investigadores na medida em que nenhum material sintético é totalmente aceite e assim integrado no corpo. Por isso, o objetivo tem sido criar um tecido substituto que se assemelhe aproximadamente ao tecido natural e que ative a regeneração natural do corpo, e eventualmente será absorvido pelo corpo sem danos para este depois da regeneração natural iniciar (Gingras, 2006).

Um exemplo simples do uso de uma nanofibra como curativo é o que é mostrado na patente de Siniaguine, o qual descreve um curativo com várias camadas (Siniaguine, 2006). Este

curativo incorpora uma camada exterior microfibrosa hidrofóbica, para repelir a humidade exterior, uma camada intermédia parcialmente solúvel em água para poder reter fluidos e manter o ferimento húmido, e uma camada interna de fibra também hidrofóbica que possui poros largos para potenciar a saída dos fluidos do ferimento. Uma patente assinada por Larsen adiciona a este último curativo uma enzima que acelera o processo de coagulação do sangue (Larsen, 2007).

Graças à capacidade da nanofibra de agir como um meio de transporte de moléculas não poliméricas, tem-se usado as nanofibras noutra aplicação importante - os fármacos. Assim, foram propostas tanto nanofibras biodegradáveis como permanentes. A patente de Kaplan e Lorenz descreve fibras que são formadas a partir da seda que foi processada para controlar a cristalização e conseqüentemente controlar a libertação de fármacos (Kaplan, 2008). Esta patente propõe estruturas de uma só camada ou de várias camadas para permitir a libertação ao longo do tempo de vários agentes terapêuticos ou de diferentes concentrações.

4.6.5 Aplicações em Materiais

A utilização pretendida para o processo de *electrospinning* em primeira instância foi a produção de fibras têxteis. Isto está nitido nas patentes de Formhals onde um campo elétrico de alta tensão é usado para retirar fibra de uma solução de celulose (Formhals, 1934). Está também sob investigação o uso de nanofibras como meio de transporte para espécies quimicamente ativas para criar tecidos inteligentes e funcionais (Wendorff, 2007).

4.6.6 Aplicações Industriais

A primeira comercialização bem-sucedida de nanofibras foi por parte da empresa *Donaldson Inc.*, para elementos de filtração. A *Donaldson Co. Inc.*, tem vindo a desenvolver elementos de filtração baseados na nanofibra chamados filtros *Ultra-Web®* para recolha de pó, filtros *Spider-Web®* para filtração de ar de turbinas, e filtros de ar *Donaldson Endurance™* para máquinas pesadas desde os anos 70 e é possivelmente a empresa a produzir nanofibra em maior quantidade. No que diz respeito a tecidos de alto desempenho, a empresa coreana *Finetex Technology Global Limited* é também uma referência no mercado.

4.6.7 Aplicações Eletrônicas e Energéticas

O uso da nanofibra na eletrônica e na indústria energética é uma área em expansão, onde têm sido perseguidas um número interessante de aplicações. Alguns exemplos são o uso de nanofibra como um elemento de baterias poliméricas de lítio (Kim, 2004) e a produção de condensadores devido à elevada área de superfície específica da nanofibra (Maruyama, 2008).

CAPÍTULO 5

Componentes Modelados

5.1 Introdução

Teve-se o objetivo de modelar computacionalmente os componentes mecânicos de um aparelho de *electrospinning*, nomeadamente, o coletor, o suporte da agulha e tensão, o sistema de eixos tridimensional e a chapa que protege todo o sistema dos fatores ambientais externos ao processo.

Usando o método de engenharia inversa, os componentes foram desenhados e consequentemente aparafusados virtualmente para dar origem aos objetos seguintes.

Por fim, é apresentada a montagem completa de todos os componentes aqui apresentados, formando assim a ideia estrutural e funcional básica para o aparelho de *electrospinning* a prever construir.

5.2 Coletores

Como visto anteriormente, o coletor é o objeto onde se deposita o polímero expelido pela seringa. Assim, este pode tomar geometrias diversas de acordo com a finalidade da amostra a ser produzida. Atualmente está-se a trabalhar com a geometria tipo superfície plana, disco e tambor ou cilíndrica. Estas diferentes geometrias servem o propósito de conseguir alinhamentos das nanofibras diferentes para servirem também aplicações diferentes.

Em relação às peças estruturais do coletor, elas estão presentes pura e simplesmente para dar estabilidade ao coletor e, no caso do veio, para transmitir o movimento do motor elétrico ao coletor.

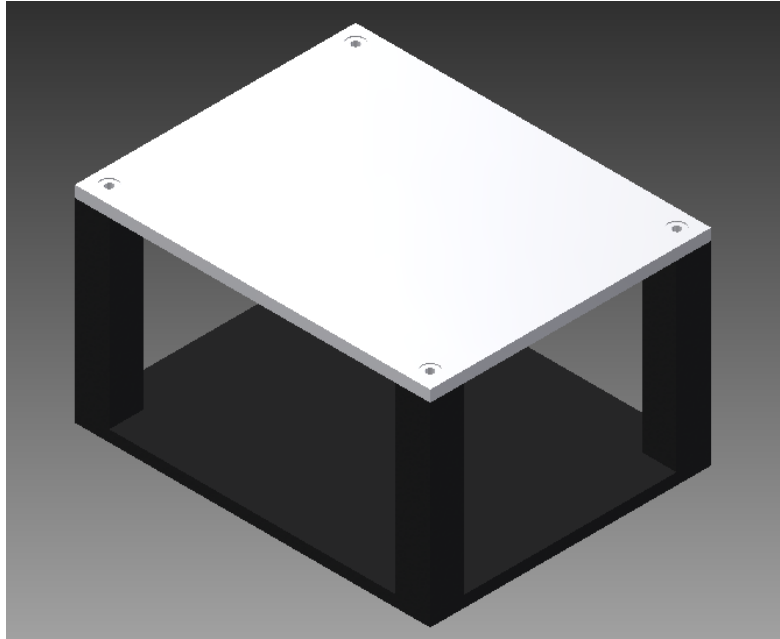


Figura 5.1 - Coletor plano.

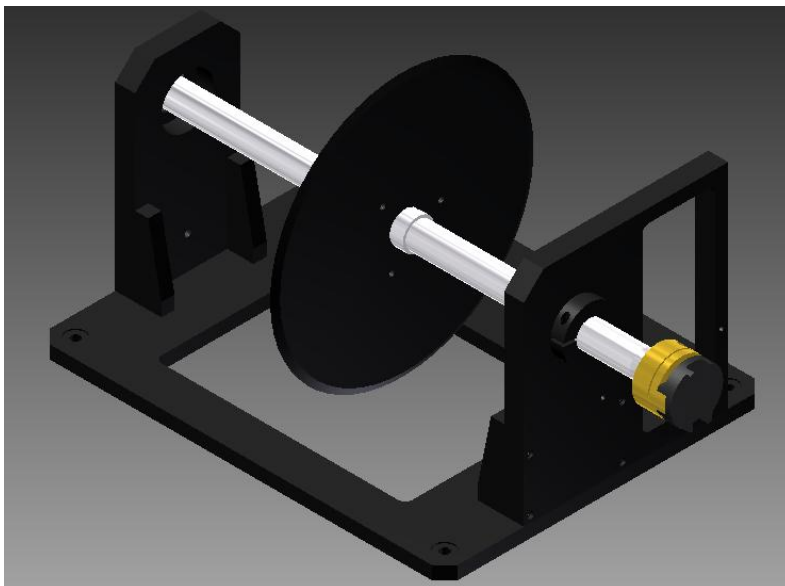


Figura 5.2 - Coletor do tipo “disco”.

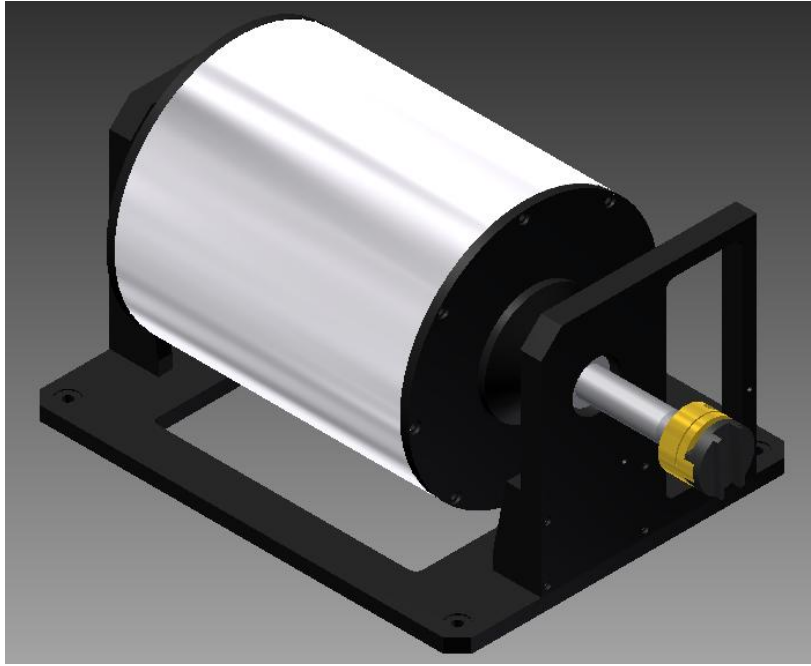


Figura 5.3 - Coletor cilíndrico.

5.3 Suporte do Terminal de Tensão e Agulha da Seringa

Em relação ao suporte que foi estudado para dar origem à modelação desta peça (ver Anexos, figuras A.5, A.6 e A.7), é importante referir que foi feita uma modificação importante: em vez de possuir apenas três zonas de suporte de agulhas, irá possuir seis zonas para colocação de agulhas, dando mais liberdade ao operador do equipamento para fabricar o produto de várias formas, de acordo com o seu objetivo.

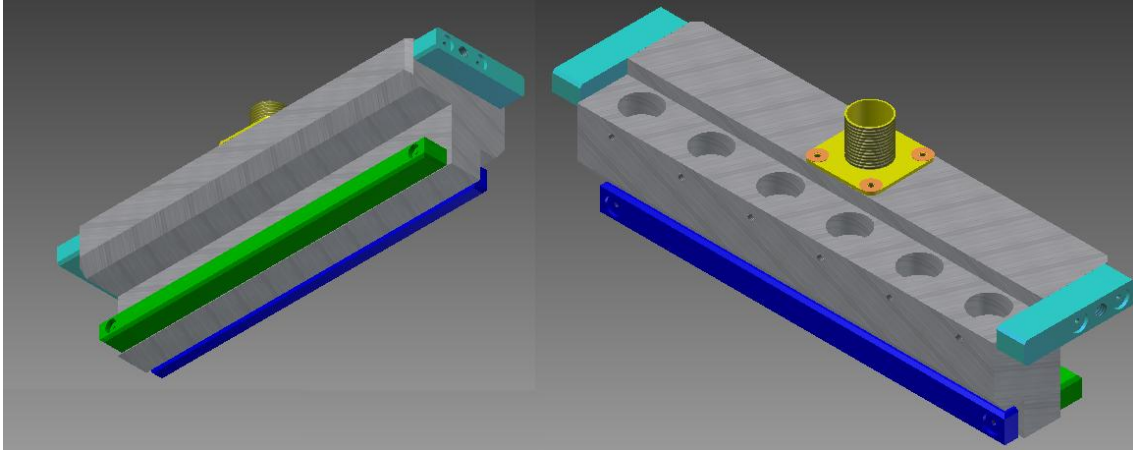


Figura 5.4 - Suporte de tensão e de seis agulhas possíveis. Vistas inversas e simétricas.

5.4 Sistema de Eixos

O sistema de eixos, controlado por motores de passo e autómatos, permite à agulha deslocar-se com elevada exatidão no espaço tridimensional do aparelho de *electrospinning*.

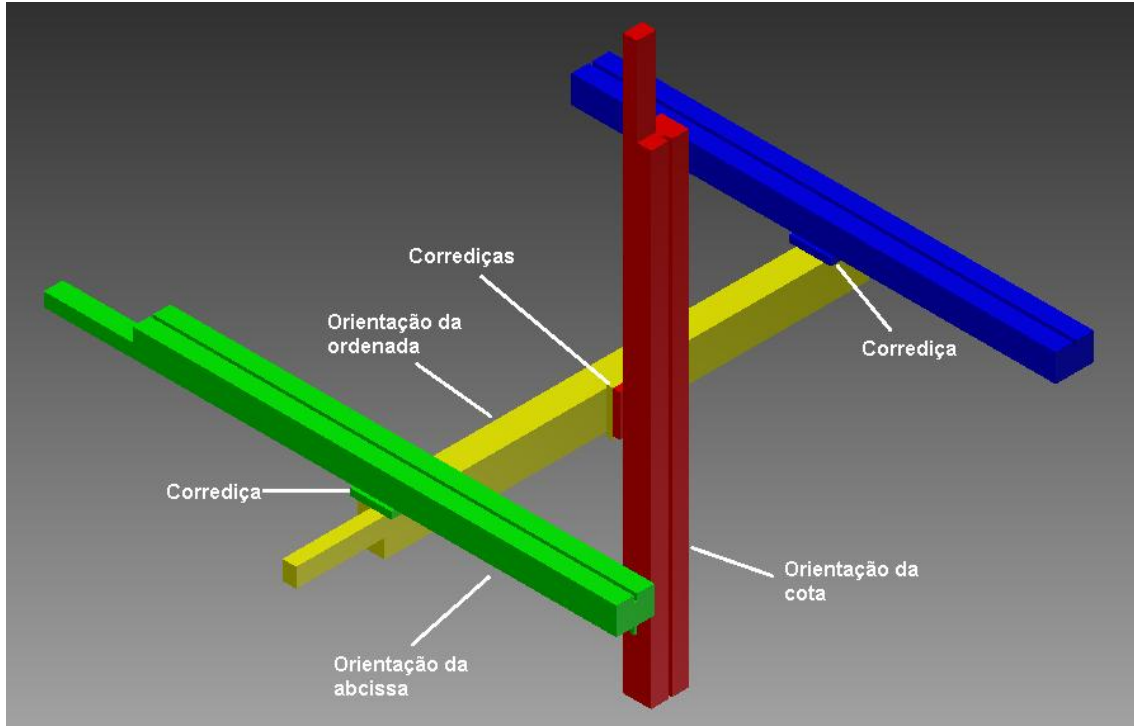


Figura 5.5 - Sistema de eixos esquemático. Os eixos vermelho, amarelo e verde são os que tem acoplado motores de passo. O azul é apenas estrutural.

5.5 Câmara de deposição

Um elemento simples mas de extrema importância na concepção do aparelho pois é onde todos os componentes são aparafusados e colocados nas suas posições de operação.

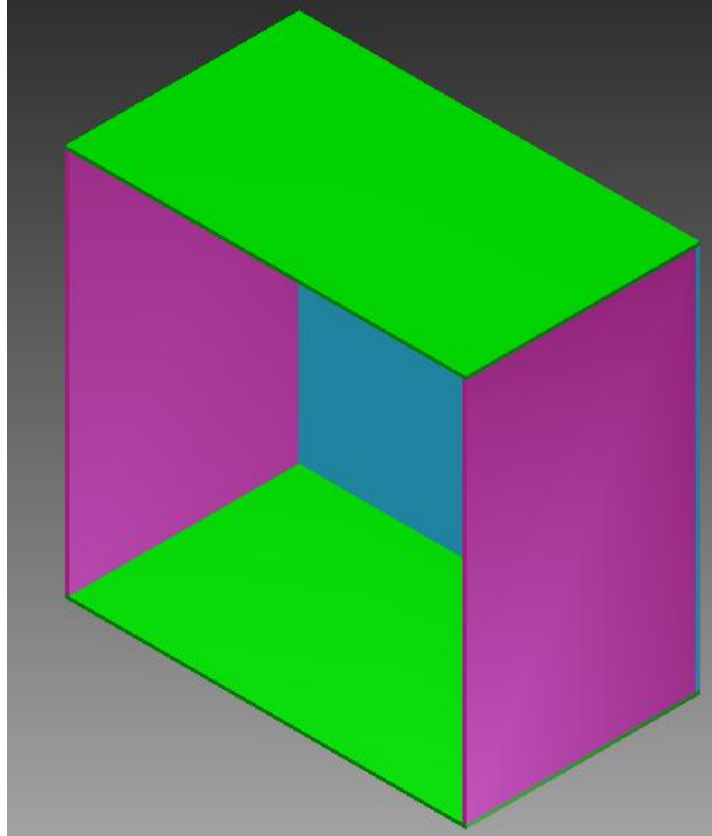


Figura 5.6 - Câmara de deposição do aparelho de *electrospinning*. Foi adotado um esquema de cores para que a percepção das suas dimensões seja aprimorada.

5.6 Aparelho de *Electrospinning*

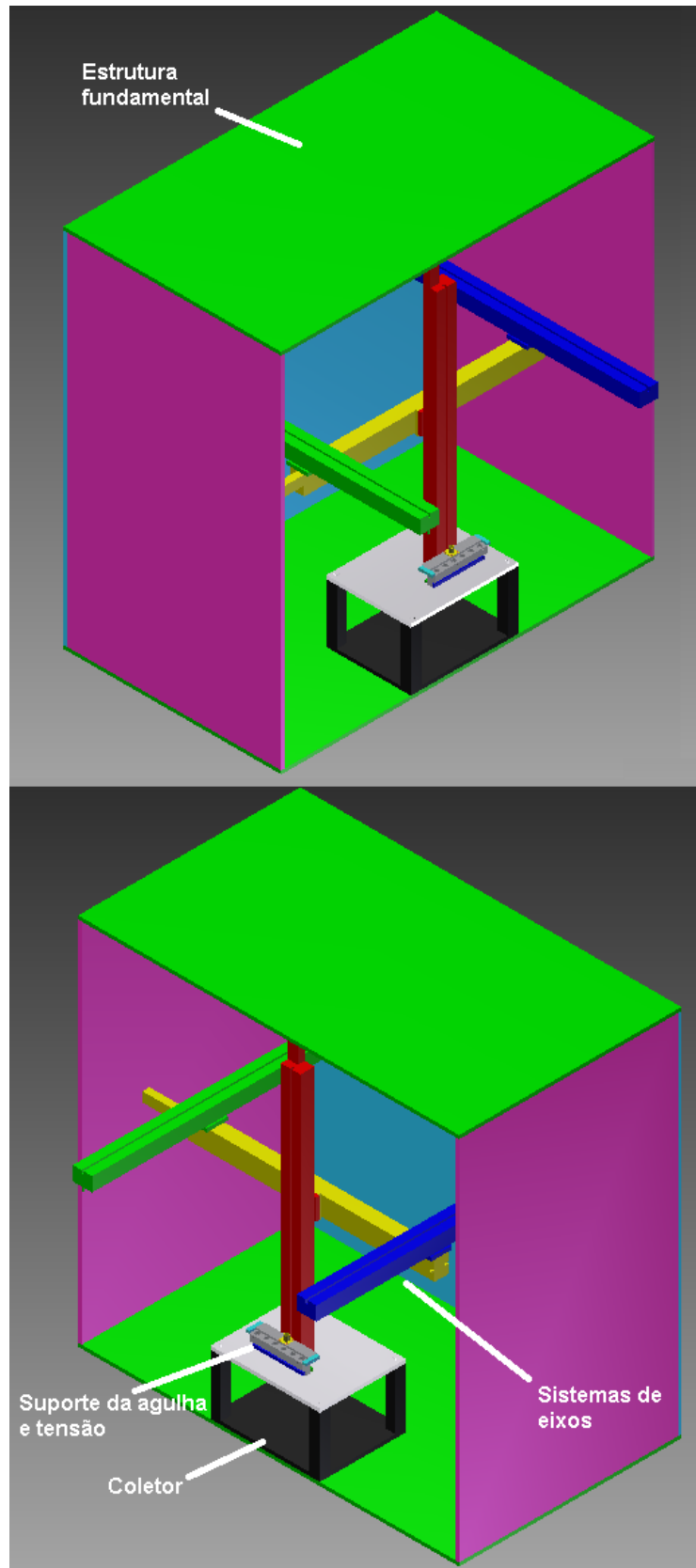


Figura 5.7 - Vistas opostas da esquematização do aparelho de *electrospinning* concebido. As cores usadas são puramente ilustrativas.

CAPÍTULO 6

Considerações Finais

Apesar do *electrospinning* ser um processo bastante simples, que requer equipamento laboratorial simples para fabricar fibras à nanoescala, a ciência que o suporta não é de todo simples. O processo de *electrospinning* envolve o conhecimento da eletrostática, da reologia e das propriedades das soluções poliméricas tais como a taxa de evaporação do solvente, a tensão superficial e a condutividade da solução. Estas propriedades fundamentais estão constantemente em interação e influenciam-se mutuamente durante o processo de *electrospinning*.

As combinações, misturas ou precursores de polímeros distintos podem ser usados para fazer com que as fibras se adaptem especificamente à aplicação. Perceber os princípios básicos por de trás dos materiais e os aspetos fundamentais que afetam o *electrospinning* irá abrir novas portas e criar novas aplicações para as fibras fabricadas por este processo.

Foi dado o primeiro passo para a construção de um aparelho de *electrospinning* na Universidade do Minho. A realização deste projeto contribuirá para o aumento da qualidade de ensino da nossa instituição e potenciará o nível de conhecimento sobre estas matérias em particular.

Por último, são deixadas algumas propostas para trabalhos futuros sobre este tema:

- Estudar a seleção de materiais para todos os componentes;
- Modelar a estrutura exterior do aparelho (câmara de deposição) de modo a que obedeça aos requisitos ergonómicos, com vista a ser operada em plenas condições;
- Criar um *design* apelativo e que englobe também um terminal de interação entre o operador e o instrumento;
- Maquinar os componentes aqui modelados.

Referências

- ANTON, H. - **“Calculus: A New Horizon”**. - 6th Edition- Nova Iorque, EUA: Wiley, 1999.
- BATCHELOR, G. K. - **“An Introduction to Fluid Dynamics”**. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 2000.
- BUCHCO, C. J. [et al.] - **“Processing ABD Microstructural Characterisation Of Porous Biocompatible Protein Polymer Thin Films”**. EUA: Universidade de Michigan, 1999.
- CARSON, R. S. [et al.] - **“Photo-micrography of electrically sprayed heavy particles”**. AIAA Journal, 1964.
- CO, F. [et al.] - **“Electrospinning of Continuous Carbon Nanotube-Filled Nanofiber Yarns”**. Los Angeles, EUA: Universidade de Drexel; Universidade da Califórnia, 2003.
- COOLEY, J. F. - **“Apparatus for electrically dispersing fluids”**. 1902. US 692631.
- DEMIR, M. M. [et al.] - **“Electrospinning Of Polyurethane Fibers”**. Turquia: Universidade de Sabanci, 2002.
- DOSHI, J. ; RENEKER, D. H. - **“Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibres”**. Journal of Electrostatics, 1995.
- FANG, D.; HSIAO, B. S.; CHU, B. - **“Multiplejet Electrospinning of Non-woven Nanofiber Articles”**. Polymer Preprints, 2003.
- FENG, J. J. - **“The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning”**. Physics of Fluids, 2002.
- FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. - **“Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning”**. Ohio, EUA: University of Akron, 1999.
- FORMHALS, A. - **“Artificial Fibre Construction”**. 1938. US 2109333.
- FORMHALS, A. - **“Method and Apparatus for Spinning”**. 1944. US 2349950.
- FORMHALS, A. - **“Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads”**. 1934. US 1975504.
- FORMHALS, A. - **“Production of Artificial Fibres from Fiber forming Liquids”**. EUA: 1943.
- FORMHALS, A. ; SCHREIBER-GASTELL, R. - **“Artificial Thread and Method of Producing Same”**. EUA: 1940.

- FORMHALS, A. ; SCHREIBER-GASTELL, R. - **“Method and Apparatus for Spinning”**. EUA: 1939a.
- FORMHALS, A. ; SCHREIBER-GASTELL, R. - **“Method of producing artificial fibres”**. EUA: 1939b.
- GILBERT, W. - **“De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellur”** (*Sobre o magnetismo e os corpos magnéticos, e sobre o grande íman que é a Terra*). Londres, Reino Unido: Peter Short, 1628.
- GINGRAS, P. - **“Tissue Scaffold”**. Irlanda: International, Proxy Biomedical Ltd, 2006.
- GLADDING, E. K. - **“Apparatus for the production of filaments, threads, and the like”**. El DuPont de Nemours & Company, 1939. US 2168027.
- HE, J. H [et al.] - **“Electrospun nanofibres and their applications”**. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, Reino Unido: Smithers Rapra Update, 2008.
- HOHMAN, M. M.; SHIN, M.; RUTLEDGE, G. - **“Electrospinning and electrically forced jets”**. Stability theory, Physics of Fluids, 2001.
- HUANG, Z. M. [et al.] - **“A review on polymer nanofibras by electrospinning and their applications in nanocomposites”**. Composites Science and Technology, 2003.
- KAPLAN, D. L.; LORENZ, M. - **“Silk-Based Drug Delivery System”**. EUA: Trustees of Tufts College, 2008.
- KIM, J. R. [et al.] - **“Electrospun PVdF-based fibrous polymer electrolytes for lithium ion polymer batteries”**. Electrochimica Acta, 2004.
- LARSEN, G.; SPRETZ, R.; VELARDE-ORTIZ, R. - **“Method of Manufacturing Fibrous Hemostatic Bandages”**. EUA: 2007.
- LARSEN, G.; SPRETZ, R.; VELARDE-ORTIZ, R. - **“Use of coaxial gas jackets to stabilize Taylor cones of volatile solutions and to induce particle-to-fibre transitions”**. Advanced Materials, 2004.
- LEE, J. S. [et al.] - **“Role Of Molecular Weight Of Atactic Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) In The Structure And Properties Of PVA Nanofabric Prepared By Electrospinning”**. Coreia: University of Yeungnam; National University of Chonbuk, 2004.
- LI, D.; XIA, Y. - **“Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibres by Electrospinning”**. Nano Letters, 2004.

- MARUYAMA, T.; KAMAKURA, A. - **“Electrode for Capacitor and Electric Double Layer Capacitor using the same”**. EUA: The Yokohama Rubber Co. Ltd, 2008.
- MATHWORLD, WOLFRAM - **“Cylindrical Coordinates”**. Disponível em: http://mathworld.wolfram.com/images/eps-gif/CylindricalCoordinates_1001.gif. Acedida a: 22 de setembro de 2011.
- MEGELSKI, S. [et al.] - **“Micro- And Nanostructured Surface Morphology On Electrospun Polymer”**. EUA: Universidade de Delaware, 2002.
- MELCHER, J. R. ; TAYLOR, G. I. - **“Electrohydrodynamics: A Review of the Role of Interfacial Shear Stresses”**. Annual Review of Fluid Mechanics, 1969.
- MITUPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. - **“Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers. Effect Of Solution Conditions On Morphology And Average Fiber Diameter”**. Tailândia: Universidade Chulalongkorn, 2004.
- MO, X. M. [et al.] - **“Electrospun PLLA-CL Nanofiber. A Biomimetic Extracellular Matrix for Smooth Muscle Cell and Endothelial Cell Proliferation”**. Singapura: Singapore, National University, 2004.
- MORONI, L. [et al.] - **“Fiber diameter and texture of electrospun PEOT/PBT scaffolds influence human mesenchymal stem cell proliferation and morphology, and the release of incorporated compounds”**. Biomaterials, 2006.
- MORTON, W. J. - **“Method of dispersing fluids”**. 1902. US 705691.
- NORTON, C. L. - **“Method of and apparatus for producing fibrous or filamentary material”**. Massachusetts Institute of Technology, 1936. US 20486513.
- PELLETIER, Y. - **“PHYSICS ANIMATIONS”**. Disponível em: <http://web.ncf.ca/ch865/englishdescr/EquipotPlane.html>. Acedida a: 19 de setembro de 2011.
- RAMAKRISHNA, S. [et al.] - **“An Introduction to Electrospinning and Nanofibres”**. Singapura; Malásia: World Scientific, 2006.
- RENEKER, D. H. [et al.] - **“Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning”**. Journal of Applied Physics, 2000.
- REZNIK, S. N. [et al.] - **“Transient and steady shapes of droplets attached to a surface in a strong electric field”**. Journal of Fluid Mechanics, 2004.
- SHIN, Y. M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P. - **“Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibres”**. Applied Physics Letters, 2001.

- SINIAGUINE, O. - **“Wound Dressing and Apparatus for forming the same”**. EUA: PolyRemedy Inc, 2006.
- STANGER, J.; TUCKER, N.; STAIGER, M. - **“Electrospinning”**. Rapra Review Reports, volume 16, número 10, 2005. ISBN: 978-1-84735-091-6.
- SUNDARAY, B. [et al.] - **“Electrospinning of continuous aligned polymer fibres”**. Applied Physics Letters, 2004.
- TABELING, P. - **“Introduction to Microfluidics”**. Oxford, Reino Unido: Oxford University Press, 2005.
- TAYLOR, G. - **“Disintegration of Water Drops in an Electric Field”**. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical and Sciences, 1964.
- TAYLOR, G. - **“Electrically Driven Jets”**. Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1969.
- TAYLOR, G. - **“The force exerted by an electric field on a long cylindrical conductor”**. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1965.
- THOMPSON, C. J. [et al.] - **“Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model”**. Polymer, 2007.
- VISWANATHAMURTHI, P. [et al.] - **“Ruthenium doped TiO₂ fibres by electrospinning”**. Inorganic Chemistry Communications, 2004.
- WENDORFF, J. H. - **“Electrospinning of Nanofibres: Towards New Techniques, Functions and Applications”**. Hobart, Tasmania: Proceedings of the 29th Australasian Polymer Symposium, 2007.
- WHITE, F. M. - **“Mecânica dos Fluidos”**. Rio de Janeiro, Brasil: McGraw-Hill Interamericana do Brasil Ltda., 2002.
- YANG, Y. [et al.] - **“Controlled deposition of electrospinning jet by electric field distribution from an insulating material surrounding the barrel of the polymer solution”**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008.
- YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. - **“Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibres”**. Journal of Applied Physics, 2001a.
- YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H.; **“Bending instability in electrospinning of nanofibres”**. Journal of Applied Physics, 2001b.

- ZELNY, J. - **“The Electrical Discharge from Liquid Points and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces”**. Physical Review, 1914.
- ZENG, J. [et al.] - **“Ultrafine Fibers Electrospun From Biodegradable Polymers”**. China: Changchun, Institute of Applied Chemistry; Chinese Academy of Sciences, 2003.
- ZHANG, C. [et al.] - **“Morphology Of Electrospun Polyvinyl Alcohol Mats”**. China: Universidade de Tianjin, 2005.
- ZHAO, S. [et al.] - **“Electrospinning of Ethyl–Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions”**. Journal of Applied Polymer Science, 2004.

Anexos

Anexo A - Imagens registadas durante a modelação dos componentes

Anexo B - Estudo primário do esquema de montagem do equipamento

Anexo C - Desenho técnico de alguns componentes fundamentais modelados computacionalmente

Anexo A

Imagens registadas durante a modelação dos componentes

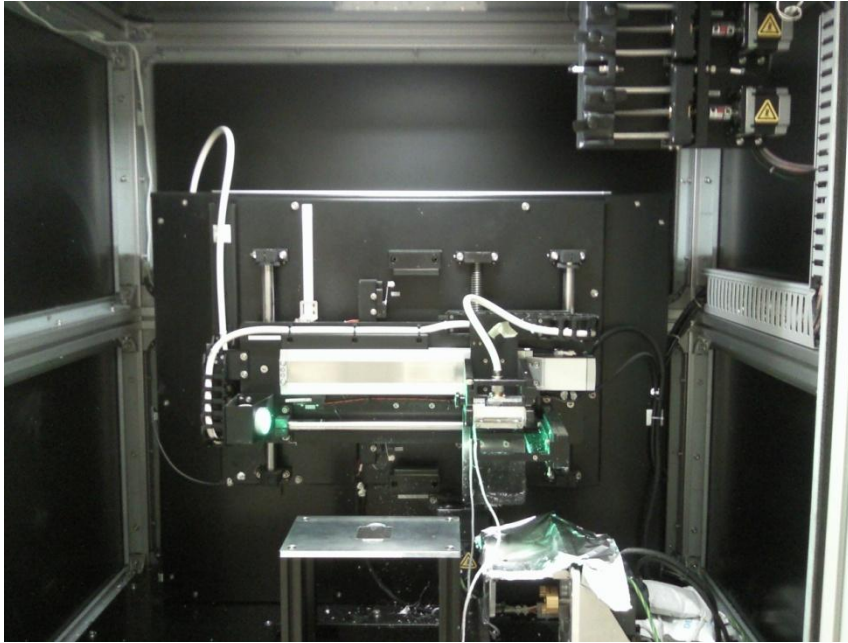


Figura A.1 - Pormenor do interior da *MECC, Electrospinning setup NF-103*.

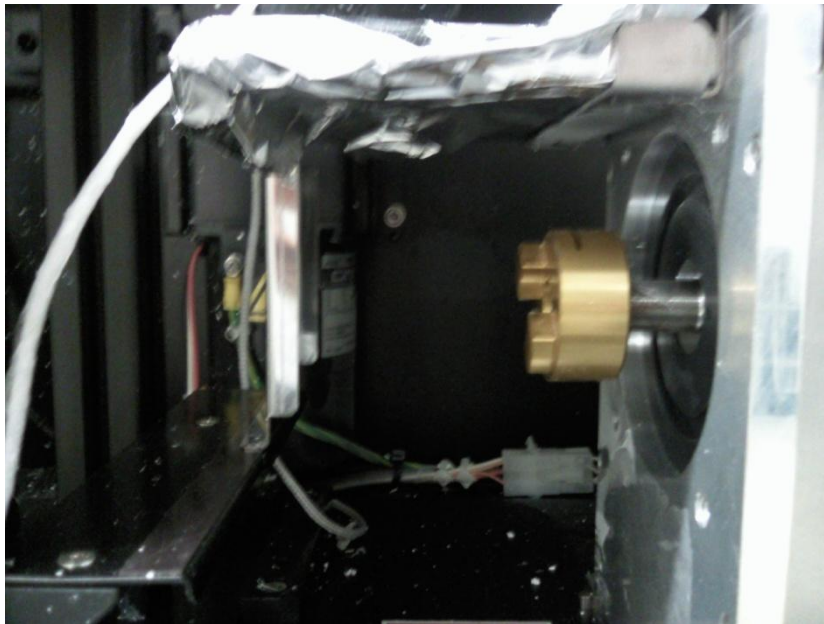


Figura A.2 - Pormenor da peça que transmite o movimento do veio do motor ao coletor.

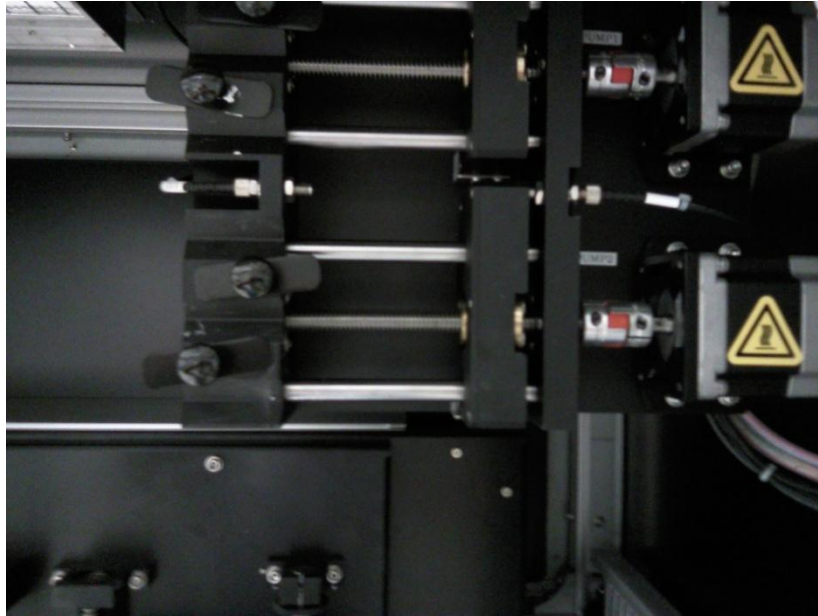


Figura A.3 - Pormenor dos motores de passo e estrutura adjacente que bombeiam e suportam as seringas.

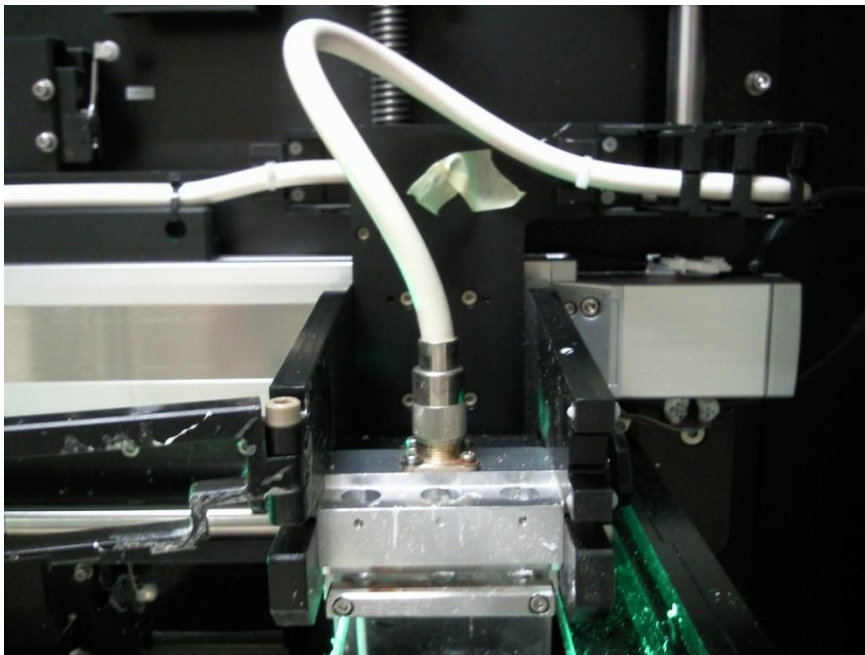


Figura A.4 - Pormenor do componente de suporte do terminal de tensão e agulha.

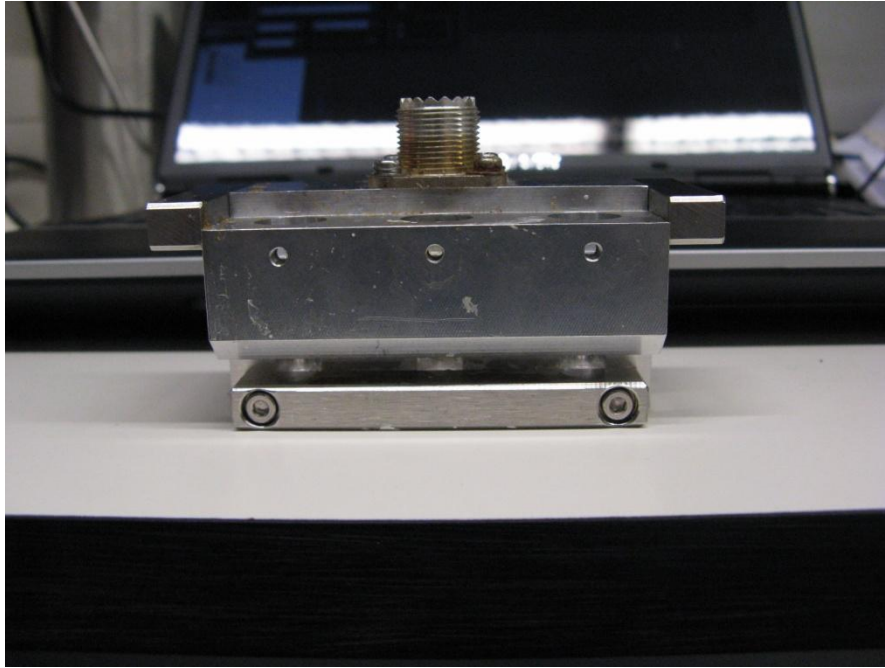


Figura A.5 - Pormenor do componente de suporte do terminal de tensão e agulha.

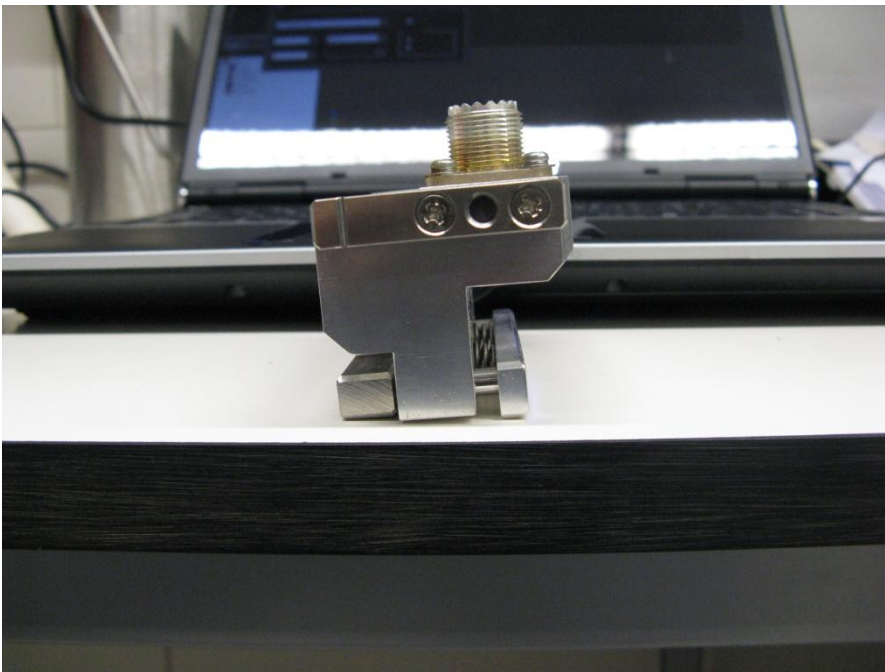


Figura A.6 - Pormenor do componente de suporte do terminal de tensão e agulha.

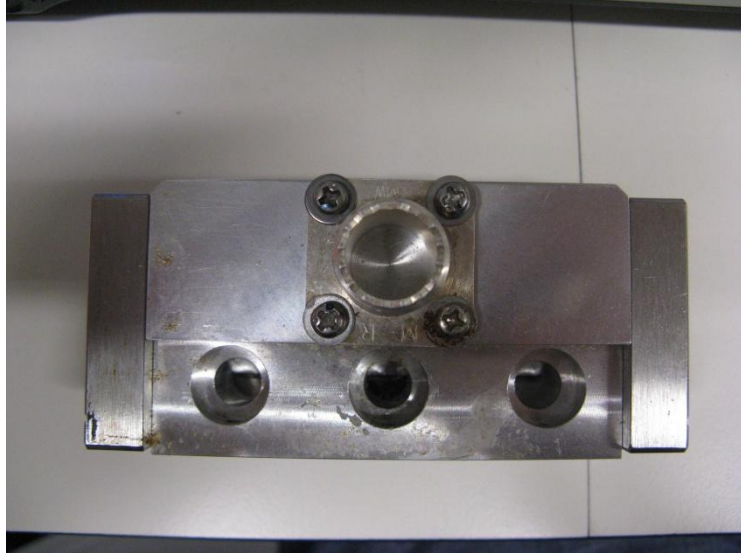


Figura A.7 - Pormenor do componente de suporte do terminal de tensão e agulha.

Anexo B

Estudo primário do esquema de montagem do equipamento

Este estudo foi elaborado com o objetivo de definir uma ideia para a qual devêssemos orientar a nossa atenção. Na figura A.8 são visíveis blocos esquemáticos que representam tanto o coletor como o motor elétrico que transmite o movimento no caso de o coletor ser giratório. Esclarece-se também as suas posições. O sistema de eixos embora subdimensionado em relação à câmara de deposição, consegue transmitir a necessidade aperfeiçoar os seus apoios.

Com esta vista opaca com linhas de construção, é possível também observar duas prateleiras na parte posterior do equipamento, que serviria de apoio para todo o equipamento eletrónico (dispositivos de infusão da solução polimérica, motores de passo, etc.).

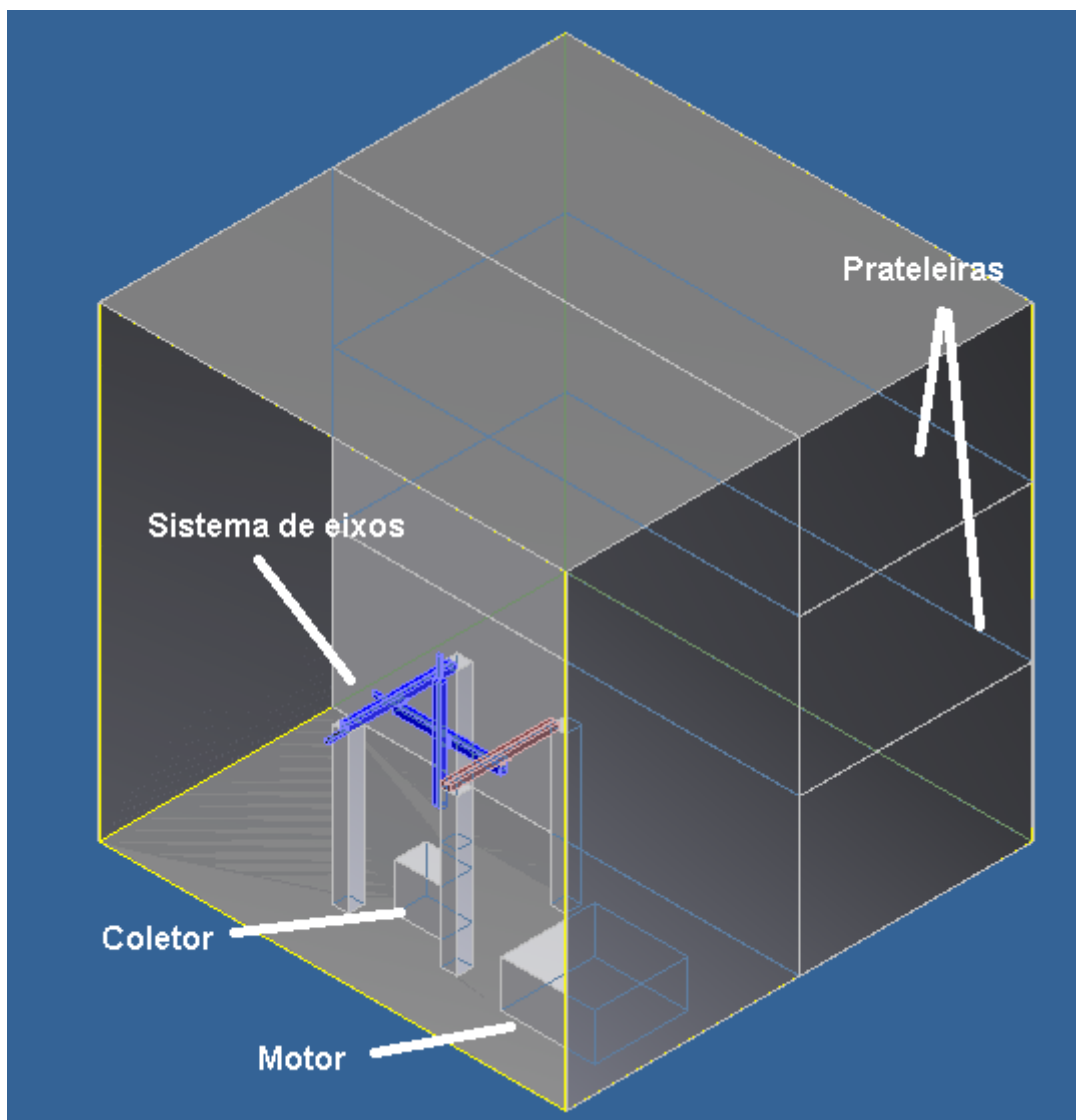


Figura A.8

Anexo C

Desenho técnico dos componentes modelados computacionalmente