

# **Conceção e Otimização de um Sistema de Eletrofiagem para a Produção de Nanofibras de Poliamida**

**Teresa Raquel Aurélio da Silva Nunes Barata**

Tese para obtenção do Grau de Doutor em  
**Engenharia Têxtil**  
(3<sup>o</sup> ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Nuno José Ramos Belino  
Co-orientador: Prof. Doutor Luís Manuel Meneses Guimarães Almeida

**julho de 2020**



*“Não vês que somos viajantes?  
E tu me perguntas:  
Que é viajar?  
Eu respondo com uma palavra: é avançar!  
Experimentais isto em ti?  
Que nunca te satisfaças com aquilo que és  
Para que sejas um dia aquilo que ainda não és.  
Avança sempre! Não fiques parado no caminho.”*

Santo Agostinho



# Dedicatória

À memória das minhas Avós.

Aos meus Pais, João Ambrósio e M<sup>a</sup> Ascensão Silva.

Aos meus filhos João, Francisco e Pedro.

Ao meu marido João António.



# Agradecimentos

Diz o ditado que “do trabalho e da experiência, aprende o homem a ciência” ...

Para a realização da presente tese, contei com o apoio direto e indireto de várias pessoas e instituições às quais estou muito grata. Quero deixar expressos os meus agradecimentos:

Ao orientador desta tese, o Professor Doutor Nuno José Ramos Belino, pela orientação prestada, pelo seu incentivo, paciência, disponibilidade, amizade e apoio que sempre demonstrou, ao longo destes anos de trabalho, a minha imensa gratidão.

Ao Co-orientador, o Professor Doutor Luís Manuel Meneses Guimarães Almeida, pela orientação prestada e disponibilidade ao longo da realização deste trabalho.

A todos os Professores do Departamento de Ciência e Tecnologia Têxtil da Universidade da Beira Interior, com quem tive o privilégio de aprender durante a minha formação académica e profissional, sou muito grata.

Ao Departamento de Ciência e Tecnologia Têxtil da Universidade da Beira Interior, por disponibilizar os meios físicos e técnicos, indispensáveis para a concretização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luís Alexandre, docente do Departamento de Informática na Universidade da Beira Interior, o meu agradecimento pela disponibilidade e a concretização do programa NIM (*Nanofiber Images Measurer*).

Ao Professor Doutor Pedro Araújo, docente do Departamento de Informática na Universidade da Beira Interior, o meu agradecimento pela ajuda ao nível do protótipo de eletrofição.

Ao Centro de Ótica da Beira Interior, na pessoa da Engenheira Paula Gomes, pela disponibilidade na realização dos ensaios de microscopia eletrónica de varrimento.

À Cristina P, Cristina Q, Elisabeth, Ana Raquel, Laura, Patrícia e à minha irmã Salomita, a minha eterna gratidão e admiração pela amizade, amor e alegria com que partilhamos muitas vidas.

Correndo o risco de não nomear todas as pessoas, amigos, professores, colegas, que de alguma forma contribuíram e influenciaram a realização deste trabalho, o meu agradecimento pela amizade, incentivo e partilha de conhecimento.

Um agradecimento especial à minha família, filhos, marido, pais, irmã, cunhados, sobrinhos, pelo amor, pelo carinho, pela partilha, incentivo contínuo e apoio incondicional em cada dia.

A todos, que de uma ou outra forma deram o seu apoio e contributo para este trabalho, o meu Bem-Haja de coração e em oração!

# Resumo

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito dos materiais aplicados aos substratos têxteis, especificamente à produção de fibras de origem sintética à nanoescala, recorrendo à tecnologia de eletrofiação. A técnica de eletrofiação ou fiação eletrostática é um método direto, que permite produzir fibras contínuas com diâmetros bastante reduzidos, até à gama dos nanómetros. A versatilidade do processo de eletrofiação, a facilidade de implementação à escala do laboratório e, essencialmente, as propriedades dos materiais obtidos conduziram, nos últimos anos, à eletrofiação de uma grande variedade de polímeros, simples ou em combinação, e à sua aplicação como nanomateriais. Os mantos fibrosos obtidos por eletrofiação, devido à sua elevada área de superfície em relação ao volume, com uma estrutura à nanoescala, elevada porosidade, e pequeno tamanho dos poros, o que possibilita diferentes modos de interação com outros materiais, encontram aplicações em diversas áreas, incluindo roupas de proteção, filtração e separação, fibras de reforço em materiais compósitos, aplicações óticas e eletrônicas, dispositivos biomédicos, revestimento de feridas, sistemas de distribuição de fármacos e a engenharia de tecidos. A tecnologia da eletrofiação tem inúmeras aplicações em várias indústrias, incluindo a indústria têxtil. Há um potencial considerável na aplicação da eletrofiação na produção de nanofibras, acabamentos funcionais e de têxteis com aplicações biomédicas.

O processo de eletrofiação é, no entanto, caracterizado pela oscilação descontrolada e caótica do jato eletricamente carregado de solução de polímero, o que leva à formação de contas, fibras com contas e fibras irregulares nos mantos de nanofibras. Este trabalho de investigação teve como objetivo geral o desenvolvimento e otimização de um sistema de eletrofiação para controlar a deposição de nanofibras eletrofiadas de poliamida 6, 6.6 e 11, através da utilização de uma série de aros de metal, colocados ao longo da trajetória do jato carregado de solução de polímero, ligados a uma segunda fonte de alimentação de alta tensão. A alteração/modelação do campo eletrostático, como resultado da introdução dos aros metálicos, permitiu um maior controlo sobre as instabilidades a que o jato de solução de polímero é sujeito durante o processo de eletrofiação, possibilitando a formação de nanofibras mais uniformes e a redução, simultaneamente, da área de deposição do manto fibroso. Ao longo dos trabalhos desenvolvidos, foi investigado o efeito da adição de aros metálicos com diferentes tensões aplicadas e de alguns dos parâmetros do processo de eletrofiação na aparência morfológica e no diâmetro médio das nanofibras.

A tecnologia de eletrofiação utiliza uma fonte de alta tensão (5 - 50 kV) para produzir um campo elétrico entre a extremidade de uma agulha carregada eletricamente e uma placa coletora onde são depositadas as fibras. A polaridade do eletrodo ligado à agulha pode ser positiva ou negativa (tendo o painel coletor a polaridade contrária). À medida que se forma uma gota de solução polimérica na ponta da agulha (por onde se faz passar um caudal

constante) as cargas elétricas acumulam-se na superfície da gota, ocorrendo uma destabilização da sua forma hemisférica, que afunila em forma de um cone (cone de Taylor). Quando a tensão aplicada excede o valor do potencial elétrico crítico, a partir do qual as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da solução polimérica, é ejetado um jato eletricamente carregado de solução de polímero a partir da ponta do cone de Taylor. O jato segue, inicialmente, uma trajetória quase retilínea até que é sujeito a instabilidades de flexão, seguindo, então, uma trajetória complexa e aleatória até que é depositado no coletor.

No processo de eletrofiação de uma solução polimérica, as variáveis que podem influenciar a morfologia das fibras obtidas são diversas, entre elas: parâmetros relacionados com o polímero (peso molecular); parâmetros relacionados com a solução (concentração, viscosidade, tensão superficial, condutividade); parâmetros relacionados com o processo em si (potencial eletrostático aplicado, distância de deposição, caudal de alimentação); e parâmetros ambientais (temperatura, humidade relativa, convecção do ar circundante).

Neste trabalho de investigação foram estudados os efeitos da variação da concentração da solução polimérica, da distância agulha-coletor, da tensão aplicada entre a agulha e o coletor, do caudal de alimentação, bem como o efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação ligada a aros circulares metálicos numa configuração em série ou em paralelo, com distribuição de tensão crescente ou decrescente, localizados ao longo da trajetória agulha-coletor, sobre a morfologia e diâmetro médio de fibras produzidas por eletrofiação de soluções poliméricas de poliamida 6 (PA6), poliamida 6.6 (PA6.6) e poliamida 11 (PA11).

Para este trabalho experimental foi projetado um sistema protótipo de eletrofiação, desenvolvido no laboratório do Departamento de Ciência e Tecnologia Têxteis da Universidade da Beira Interior. O sistema era constituído por duas fontes de alimentação de alta voltagem, um dosímetro PHD 2000 Infusion da Harvard Apparatus, um painel coletor (que consistiu em uma rede de cobre de dimensões 10 × 12 cm, revestida com folha de alumínio) em suporte móvel de cortiça, aros circulares de aço inoxidável com 10 cm de diâmetro em suporte ajustável de cortiça, seringas de vidro de 5 mL e agulhas de ponta romba de aço inoxidável e conector de polipropileno, calibre 25 (diâmetro interno de 0,25 mm e diâmetro externo de 0,52 mm).

A viscosidade das soluções poliméricas foi medida usando um reómetro RheoStress® RS 150 em ensaios de varrimento de tensão de corte com uma geometria cone-prato apropriada e uma temperatura ambiente controlada de 23 °C. A condutividade foi medida com um condutímetro de bancada inoLab® Level2.

A análise dos mantos de nanofibras foi efetuada por microscópio eletrónico de varrimento (SEM), sendo que o diâmetro médio das nanofibras foi calculado usando uma amostra de 50 medições aleatórias de fibras em cada imagem, obtida com ampliação de 20000× para a PA6 e PA6.6 e de 10000× para a PA11. A análise da porosidade dos mantos de nanofibras foi

realizada com o programa NIM (Nanofiber Images Measurer), desenvolvido especificamente para este trabalho.

A utilização do sistema de eletrofiação desenvolvido neste trabalho, na variante com os aros metálicos ligados à segunda fonte de alimentação com aplicação de valores de tensão crescentes, provou ser bem-sucedido na obtenção de nanofibras mais uniformes, sem formação de contas, com diâmetros reduzidos e menor desvio padrão. Com este sistema, foram produzidas nanofibras de poliamida 6, 6.6 e 11 com diâmetros médios de  $71.7 \pm 13.3$  nm,  $91.1 \pm 15.8$  nm e  $145.7 \pm 23.7$  nm, respectivamente.

## **Palavras-chave**

Eletrofiação, nanofibras, poliamidas, parâmetros do processo, campo eletrostático, instabilidade de flexão, lente eletrostática.



# Abstract

This work was developed in the scope of the materials applied to the textile substrates, specifically to the production of nanoscale synthetic fibers, using electrospinning technology. The electrospinning or electrostatic spinning technique is a direct method, which allows to produce continuous fibers with very small diameters, up to the nanometer range. The versatility of the electrospinning process, the ease of implementation on a laboratory scale and, essentially, the properties of the materials obtained have, in recent years, led to the electrospinning of a wide variety of polymers, simple or in combination, and their application as nanomaterials. Fibrous mats obtained by electrospinning, due to their high surface to volume ratio, with a nanoscale structure, high porosity, and small pore size, which enables different modes of interaction with other materials, find applications in several areas, including protective clothing, filtration and separation, reinforcement fibers in composite materials, optical and electronic applications, biomedical devices, wound dressing, drug delivery systems and tissue engineering. Electrospinning technology has numerous applications in various industries, including the textile industry. There is considerable potential in the application of electrospinning in the production of nanofibers, functional finishes and textiles with biomedical applications.

The electrospinning process is, however, characterized by the uncontrolled and chaotic oscillation of the electrically charged jet of polymer solution, which leads to the formation of beads, fibers with beads and irregular fibers in the nanofiber mats. This research work had as its general objective the development and optimization of an electrospinning system to control the deposition of electrospun nanofibers of polyamide 6, 6.6 and 11, through the use of various metal rings, placed along the trajectory of the charged jet of polymer solution, connected to a second high-voltage power supply. The alteration/ modeling of the electrostatic field, as a result of the introduction of the metal rings, allowed for greater control over the instabilities to which the polymer charged jet is subjected during the electrospinning process, allowing the formation of more uniform nanofibers and simultaneously reducing the deposition area of the fibrous mat. Throughout the work developed, the effect of adding metallic rings with different applied voltages and some of the parameters of the electrospinning process on the morphological appearance and the average diameter of the nanofibers was investigated.

The electrospinning technology uses a high-voltage source (5 - 50 kV) to produce an electric field between the end of an electrically charged needle and a collecting plate where the fibers are deposited. The polarity of the electrode connected to the needle can be positive or negative (with the collector panel having the opposite polarity). As a drop of polymeric solution is formed at the tip of the needle (through which a constant flow is passed) the electrical charges accumulate on the surface of the drop, destabilizing its hemispherical shape, which tapers in the shape of a cone (Taylor cone). When the applied voltage exceeds the value of the critical

electrical potential, from which the electrostatic forces exceed the surface tension of the polymeric solution, an electrically charged jet of polymer solution is ejected from the tip of the Taylor cone. The jet initially follows an almost straight path until it is subject to bending instabilities, then follows a complex and random path until it is deposited in the collector.

In the electrospinning process of a polymeric solution, the variables that can influence the morphology of the obtained fibers are diverse, among them: parameters related to the polymer (molecular weight); parameters related to the solution (concentration, viscosity, surface tension, conductivity); parameters related to the process itself (applied electrostatic potential, deposition distance, flow rate); and environmental parameters (temperature, relative humidity, surrounding air convection).

In this research work, the effects of the variation of the concentration of the polymeric solution, the needle-collector distance, the tension applied between the needle and the collector, the flow rate, the effect of the introduction of a second hi-voltage power supply connected to circular metal rings in a series or parallel configuration, with increasing or decreasing voltage distribution, located along the needle-collector path, on the morphology and average diameter of fibers produced by electrospinning of polymer solutions of polyamide 6 (PA6), polyamide 6.6 (PA6.6) and polyamide 11 (PA11), were studied.

For this experimental work, an electrospinning prototype system was developed in the laboratory of the Department of Textile Science and Technology at the University of Beira Interior. The system consisted of two high voltage power supplies, a PHD 2000 Infusion dosimeter from Harvard Apparatus, a collector panel (consisting of a 10 × 12 cm copper network, covered with an aluminum foil) on a mobile cork support, 10 cm diameter stainless steel circular rings on adjustable cork support, 5 mL glass syringes and blunt stainless steel needles and polypropylene connector, 25 gauge (0.25 mm inner diameter and outer diameter 0.52 mm).

The viscosity of the polymer solutions was measured using a RheoStress® RS 150 rheometer in shear stress sweeping tests with an appropriate cone-plate geometry and a controlled ambient temperature of 23 °C. Conductivity was measured with an inoLab® Level2 bench conductivity meter.

The analysis of the nanofiber mats was performed by scanning electron microscope (SEM), where the average diameter of the nanofibers was calculated using a sample of 50 random measurements of fibers in each image, obtained with a 20000x magnification for PA6 and PA6.6 and 10000x for PA11. The porosity analysis of the nanofiber sheets was carried out with the NIM program (Nanofiber Images Measurer), developed specifically for this work.

The use of the electrospinning system developed in this work, in the variant with the metal rings connected to a second power supply with application of increasing voltages, proved to be successful in obtaining more uniform nanofibers, without forming beads, with reduced diameters and less standard deviation. With this system, polyamide 6, 6.6 and 11 nanofibers were produced with average diameters of  $71.7 \pm 13.3$  nm,  $91.1 \pm 15.8$  nm and  $145.7 \pm 23.7$  nm, respectively.

## **Keywords**

Electrospinning, nanofibers, polyamides, process parameters, electrostatic field, bending instability, electrostatic lens.



# Índice

Resumo .....	ix
Abstract.....	xiii
Lista de Figuras.....	xix
Lista de Tabelas.....	xxv
1. Introdução .....	1
1.1. Motivação pessoal .....	1
1.2. Metodologia.....	1
1.3. Estrutura da tese .....	3
1.4. Outros métodos de produção de nanofibras .....	3
1.4.1. <i>Drawing</i> .....	3
1.4.2. <i>Síntese por modelo</i> .....	5
1.4.3. <i>Separação de fases</i> .....	5
1.4.4. <i>Auto-montagem</i> .....	6
1.5. Aplicações .....	6
2. Revisão Bibliográfica .....	11
2.1. Eletrofiação.....	11
2.1.1. Introdução à eletrofiação .....	11
2.1.2. Fundamentos da eletrofiação .....	14
2.1.2.1. Eletrofiação versus eletropulverização.....	14
2.1.2.2. Processo de Eletrofiação.....	19
2.1.2.3. Parâmetros que afetam a eletrofiação de soluções poliméricas.....	24
2.1.2.3.1. Parâmetros da solução .....	26
2.1.2.3.1.1. Concentração da solução polimérica e viscosidade .....	26
2.1.2.3.1.2. Massa molecular do polímero .....	33
2.1.2.3.1.3. Tensão superficial.....	35
2.1.2.3.1.4. Condutividade/ densidade de carga superficial .....	36
2.1.2.3.1.5. Propriedades do solvente .....	39
2.1.2.3.2. Parâmetros de processamento.....	41
2.1.2.3.2.1. Tensão .....	41
2.1.2.3.2.2. Caudal.....	45
2.1.2.3.2.3. Distância agulha-coletor .....	46
2.1.2.3.2.4. Tipo de coletor .....	49
2.1.2.3.3. Parâmetros ambientais .....	50
2.2. Produção de nanofibras de poliamida 6, 6.6 e 11 por eletrofiação .....	52
2.2.1. Introdução .....	52
2.2.2. Eletrofiação de poliamida 6 .....	53
2.2.3. Eletrofiação de poliamida 6.6.....	63
2.2.4. Eletrofiação de poliamida 11 .....	67

3.	Desenvolvimento Experimental.....	73
3.1.	Objetivos.....	73
3.2.	Introdução .....	73
3.3.	Materiais e métodos .....	75
3.3.1.	Materiais .....	75
3.3.1.1.	Poliamidas 6, 6.6 e 11 .....	75
3.3.1.2.	Solventes.....	83
3.3.2.	Preparação das soluções poliméricas .....	85
3.3.3.	Caracterização das soluções poliméricas .....	86
3.3.4.	Montagem para a eletrofiação .....	86
3.3.5.	Métodos analíticos .....	87
3.4.	Procedimento experimental.....	90
3.4.1.	Estudo do efeito da concentração da solução polimérica.....	90
3.4.2.	Estudo do efeito da variação da distância entre a agulha e o coletor.....	90
3.4.3.	Estudo do efeito da variação da tensão aplicada.....	91
3.4.4.	Estudo do efeito da variação do caudal de alimentação .....	92
3.4.5.	Estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação.....	92
3.5.	Resultados e discussão .....	96
3.5.1.	Efeito da concentração da solução polimérica.....	96
3.5.2.	Efeito da variação da distância entre a agulha e o coletor .....	99
3.5.3.	Efeito da variação da tensão aplicada.....	103
3.5.4.	Efeito da variação do caudal de alimentação .....	107
3.5.5.	Efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação.....	112
3.5.5.1.	Ligação dos aros em série .....	112
3.5.5.2.	Ligação dos aros em paralelo: tensão crescente ou decrescente .....	116
3.5.6.	Otimização do sistema de eletrofiação.....	121
4.	Conclusões.....	127
5.	Perspetivas de investigação futura .....	131
	Referências .....	133

# Lista de Figuras

Figura 1 - Método de Drawing esquematizado - desenho de uma fibra (adaptada da ref. [2]) ..4	4
Figura 2 - Representação esquemática do comprimento de uma nanofibra desenhada em função da velocidade de desenho (drawing) e a viscosidade da solução (adaptada da ref. [1]). .....4	4
Figura 3 - Obtenção de nanofibras pelo processo de síntese por modelo (adaptada de ref. [1]). .....5	5
Figura 4 - Esquema da formação de nanofibras pelo processo de separação de fases (adaptada da ref. [1]). .....5	5
Figura 5 - Principais modos de quebra do jato. Instabilidade: (a) - axissimétrica (de Rayleigh), (b) - de flexão/ chicoteamento (bending/whipping) e (c) - ramificada. (adaptado da ref. [66]) ..... 16	16
Figura 6 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) de um fio de cabelo humano envolvido por fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) (adaptado da ref. [40]). ..... 17	17
Figura 7 - Representação esquemática do processo de eletrofiação (adaptado da ref. [84]). 19	19
Figura 8 - Evolução da forma de uma gotícula de fluido pendente (solução de óxido de polietileno) após a aplicação de um elevado potencial elétrico. Imagens obtidas de um vídeo, com imagens adquiridas a cada 2 ms. O jato aparece aproximadamente 28 ms após o potencial elétrico ter sido aplicado. (adaptado da ref. [39]). ..... 20	20
Figura 9 - Forma da gota no ponto crítico observada para uma gota pendente (adaptado da ref. [87]). ..... 21	21
Figura 10 - Imagens do jato de uma solução de PEO a 2% (m/m) em água, obtidas durante o processo de eletrofiação: (a) jato estável (campo elétrico reduzido e caudal elevado); (b) jato instável, exposição de 1 ms; (c) close-up do início da instabilidade, exposição 18 ns (adaptado da ref. [93])...... 22	22
Figura 11 - Zona do cone de Taylor modificada, zona de transição e o início do jato fino num jato eletricamente carregado. (adaptado da ref. [88])...... 22	22
Figura 12 - Observação experimental de um jato durante o processo de eletrofiação: (a) - jato eletricamente carregado retilíneo, antes da zona de instabilidade, após o cone de Taylor; (b) - jato de eletrofiação com loops, que aparecem após o início da instabilidade de flexão elétrica a alguma distância da formação do cone de Taylor (adaptado da ref. [92]). ..... 23	23
Figura 13 - Imagem estereográfica, estroboscópica, de um jato de PEO, dissolvido a uma concentração de 6% numa mistura de 75% de água e 25% de etanol, obtida durante o processo de eletrofiação (adaptado da ref. [39]). ..... 23	23
Figura 14 - Estágios na formação do jato eletricamente carregado durante o processo de eletrofiação (adaptado da ref. [61]). ..... 24	24
Figura 15 - Imagens FE-SEM de fibras de PS obtidas por eletrofiação de soluções com diferentes concentrações: (a) 5% (m/m), (b) 10% (m/m), (c) 20% (m/m) e (d) 30% (m/m) (adaptado da ref. [105])...... 27	27
Figura 16 - Relação entre a concentração do polímero (% (m/v)), a viscosidade da solução (a) e o diâmetro das fibras (b), obtidas a partir da eletrofiação de uma solução de PAN/DMF (adaptado da ref. [109])...... 29	29

Figura 17 - Número de entrelaçamento calculado em função da concentração para soluções de PVP em água/etanol, para várias massas moleculares do polímero (adaptado da ref. [103]).	33
Figura 18 - Imagens SEM da estrutura típica de fibras de PVA obtidas a partir da eletrofição de soluções de PVA, com vários pesos moleculares, em água: (a) 9 - 10 kg/mol; (b) 13 - 23 kg/mol; e (c) 31 - 50 kg/mol (concentração da solução: 25% (m/m)) (adaptado da ref. [119]).	35
Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanofibras de PVP, obtidas a partir da eletrofição de soluções de PVP, com uma concentração de 4% (v/v), para vários solventes: (a) etanol, (b) cloreto de metileno (MC) e (c) N,N-dimetilformamida (DMF) (adaptado da ref. [122]).	36
Figura 20 - Imagens SEM de nanofibras de PS, obtidas a partir de soluções com uma concentração de PS de 8% (m/m), uma tensão de 6.5 kV e diferentes concentrações, em massa, de LiCl: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2% (m/m). (adaptado da ref. [127]).	38
Figura 21 - A trajetória de um jato de eletrofição de uma solução de PS em THF, com uma concentração de PS de 8% (m/m), com 2% (m/m) de LiCl: (a) tensão de 4.0 kV; (b) tensão de 6.5 kV (adaptado da ref. [127]).	38
Figura 22 - Imagem SEM de nanofibras de PS eletrofiadas a partir de uma solução de PS a 10% (m/v) em DMF/THF (1:1 (v/v)) - sem adição de surfactante (a) e com surfactante adicionado: (b) TBAC 0.1 mmol/L e (c) Triton X-405 0.01% (adaptado da ref. [73]).	39
Figura 23 - Efeito da tensão na morfologia e na distribuição dos diâmetros das fibras eletrofiadas a partir de uma solução de PVA/água com uma concentração de 7.4% (m/m). Tensão: (a) 5 kV; (b) 8 kV; (c) 10 kV; (d) 13 kV (adaptado da ref. [137]).	44
Figura 24 - Imagens SEM de nanofibras de PVA obtidas a partir da eletrofição de uma solução aquosa de PVA, com concentração de 7% (m/m), para diferentes caudais: (a) 0.1 ml/h; (b) 0.2 ml/h; (c) 0.3 ml/h (adaptado da ref. [137]).	46
Figura 25 - Imagens SEM de nanofibras de poliamida 6 (PA6) obtidas por eletrofição com uma distância da agulha ao coletor de: (a) 2 cm e (b) 0.5 cm (adaptado da ref. [146]).	47
Figura 26 - Imagens SEM e distribuições dos diâmetros de nanofibras de PES eletrofiadas a partir de soluções de PES/DMF, com concentração de 27% (m/m), com distâncias ao coletor de: (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25 e (e) 30 cm (adaptado da ref. [147]).	48
Figura 27 - Variação do diâmetro médio de nanofibras de PES, eletrofiadas a partir de soluções de PES/DMF, com uma concentração de 25% (m/m), e um caudal de 6.0 mL/h, em função: (a) da distância ao coletor, para uma tensão de 28.8 kV; (b) da tensão aplicada, para uma distância ao coletor de 20 cm (adaptado da ref. [147]).	49
Figura 28 - Imagens SEM de nanofibras semi-cristalinas de PLLA, orientadas aleatoriamente - coletor plano (A) e alinhadas - coletor rotativo (B) (adaptado da ref. [154]).	50
Figura 29 - (a) Diâmetro médio das fibras e (b) viscosidade da solução em função da concentração de PA6, para soluções de PA6 em AF(85% (v/v)), preparadas a partir de PA6 com três massas moleculares médias diferentes: PA-6-17 (17000 g/mol); PA-6-20 (20000 g/mol) e PA-6-32 (32000 g/mol). (adaptado da ref. [159]).	54
Figura 30 - Imagens SEM de fibras de PA6 eletrofiadas a partir de soluções de PA6/AF, com uma concentração de 15% (m/m), para uma distância de eletrofição de 15 cm, humidade relativa de 20% e tensão aplicada de: (A) 10 kV, (B) 20 kV e (C) 30 kV. (adaptado da ref. [179]).	57

Figura 31 - (a) Viscosidade (b) condutividade e (c) tensão superficial da solução em função da concentração de PA6, para soluções de PA6 em: AF (□); AF(80%)/DCM(20%) (○) e AF(60%)/DCM(40%) (Δ). (adaptado da ref. [178]).	61
Figura 32 - Poliamida 6.6: reação da hexametilenodiamina e do ácido adípico (adaptado da ref. [197]).	76
Figura 33 - Poliamida 6.6: unidades estruturais resultantes da (a) hexametilenodiamina e do (b) ácido adípico.	76
Figura 34 - Esquema da síntese da poliamida 6.6 (adaptado da ref. [197]).	78
Figura 35 - Esquema da síntese da poliamida 6 a partir da polimerização por abertura hidrolítica do anel da ε-caprolactama (adaptado da ref. [192]).	80
Figura 36 - Esquema da síntese da poliamida 11 por policondensação do ácido 11-aminoundecanóico (adaptado da ref. [192]).	80
Figura 37 - Dipolo permanente nos ácidos carboxílicos.	84
Figura 38 - Reômetro (a) e condutivímetro (b) utilizados na caracterização das soluções poliméricas.	86
Figura 39 - (a) Sistema protótipo de eletrofiação utilizado: 1 - Fonte de alimentação controlada manualmente (F1); 2 - Fonte de alimentação controlada por computador (F2); 3 - Dosímetro; 4 - Seringa e agulha com solução polimérica; 5 - Aros de aço inoxidável; 6 - Painel coletor; (b) Aros de aço inoxidável em suporte ajustável de corticite usados na montagem do sistema protótipo de eletrofiação.	87
Figura 40 - Esquema da montagem do sistema de eletrofiação usado nos estudos do efeito da concentração das soluções poliméricas: 1 - Seringa com solução polimérica e agulha; 2 - Fonte de alimentação F2, controlada por computador; 3 - Painel coletor revestido com folha de alumínio.	90
Figura 41 - Ensaio de eletrofiação usando uma única fonte de alimentação (F2) no estudo do efeito da distância agulha - coletor. A mancha branca no painel coletor corresponde à deposição de polímero sobre a folha de alumínio que o reveste.	91
Figura 42 - Esquema da montagem do sistema de eletrofiação usado no estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação, com os aros ligados à fonte F1, com a mesma tensão aplicada nos três aros (ligação em série).	93
Figura 43 - Esquemas das montagens do sistema de eletrofiação usado no estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação, com os aros ligados à fonte F1 através de um divisor de tensão (ligação em paralelo): (a) com distribuição de tensão crescente; (b) com distribuição de tensão decrescente.	94
Figura 44 - Esquema do divisor de tensão utilizado para aplicar valores de tensão crescentes ou decrescentes aos aros metálicos a partir da tensão selecionada na segunda fonte de alta tensão (F1).	94
Figura 45 - Imagens SEM de deposições obtidas na eletrofiação de soluções de PA6 (a,b) e PA6.6 (c,d), ampliadas 5000x, e de PA11 (e,f), ampliadas 3000x, com concentrações de 8 e 10% (m/v), obtidas com uma tensão de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min, para a PA6 e PA6.6, e de 0.03 mL/min para a PA11.	98
Figura 46 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 com a distância agulha-coletor. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio ± desvio padrão].	101

Figura 47 - Imagens SEM, com ampliação de 5000x, de deposições obtidas na eletrofição de soluções (10% (m/v)) de PA6 (a,b), PA6.6 (c,d), e PA11 (e,f), para distâncias agulha-coletor de 4 e 16 cm, obtidas com uma tensão de 25 kV e caudal de 0.01 mL/min, para a PA6 e PA6.6, e de 0.03 mL/min para a PA11. ....	102
Figura 48 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6 com a tensão aplicada, para distâncias agulha-coletor de 4 e 8 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio $\pm$ desvio padrão]. ....	105
Figura 49 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6.6 com a tensão aplicada, para distâncias agulha-coletor de 4 e 8 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio $\pm$ desvio padrão]. ....	105
Figura 50 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA11 com a tensão aplicada, para distâncias agulha-coletor de 4 e 8 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio $\pm$ desvio padrão]. ....	106
Figura 51 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, PA6.6 e PA11 a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl e de PA11 em AF, para tensões de 15 kV e 20 kV, para uma distância agulha-coletor de 8 cm e caudal de 0.01 mL/min, para a PA6 e PA6.6, e de 0.03 mL/min para a PA11. Ampliação de 5000x para a PA6 e PA6.6 e de 3000x para a PA11. ....	107
Figura 52 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6 com o caudal da solução, para distâncias agulha-coletor de 8 e 12 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio $\pm$ desvio padrão]. ....	109
Figura 53 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6.6 com o caudal da solução, para distâncias agulha-coletor de 8 e 12 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio $\pm$ desvio padrão]. ....	109
Figura 54 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA11 com o caudal da solução, para distâncias agulha-coletor de 8 e 12 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio $\pm$ desvio padrão]. ....	110
Figura 55 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, PA6.6 e PA11 a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl e de PA11 em AF, para caudais de 0.03 e 0.06 mL/min, para uma tensão 25 kV e uma distância agulha-coletor de 12 cm. Ampliação de 5000x para a PA6 e PA6.6 e de 3000x para a PA11. ....	111
Figura 56 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA11, com ampliação de 3000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA11 em AF, com 1, 2 ou 3 aros ligados em série, a uma segunda fonte de alimentação (25 kV), para uma tensão no coletor de 25 kV, uma distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.03 mL/min. ....	114
Figura 57 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6 e PA6.6, com ampliação de 5000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl, com 1, 2 ou 3 aros ligados em série, a uma segunda fonte de alimentação (25 kV), para uma tensão no coletor de 25 kV, uma distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min. ....	115
Figura 58 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11, obtidas no processo de eletrofição com uma segunda fonte de alimentação ligada a 1, 2 ou 3 aros em série, ou ligada a 2 ou 3 aros em paralelo, com tensão crescente ou decrescente. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio $\pm$ desvio padrão]. ....	118
Figura 59 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA11, com ampliação de 3000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA11 em AF, com aros ligados em paralelo à segunda fonte: 2 aros com tensão crescente (a) ou decrescente (b); 3 aros com tensão decrescente (c). Tensão no coletor de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.03 mL/min. ....	119

Figura 60 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, com ampliação de 5000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 em AF/AA/NaCl, com aros ligados em paralelo à segunda fonte: 2 aros com tensão crescente (a) ou decrescente (c); 3 aros com tensão crescente (b) ou decrescente (d). Tensão no coletor de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min. ....	120
Figura 61 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6.6, com ampliação de 5000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6.6 em AF/AA/NaCl, com aros ligados em paralelo à segunda fonte: 2 aros com tensão crescente (a) ou decrescente (c); 3 aros com tensão crescente (b) ou decrescente (d). Tensão no coletor de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min. ....	121
Figura 62 - Resultado da aplicação do programa NIM - Nanofiber Image Measurer, à imagem SEM, com uma ampliação de 20000x, da deposição de fibras de PA6 obtida na eletrofição com 3 aros ligados em paralelo e tensão crescente. Imagem SEM com uma dimensão de 1024x853 pixels e 4.96 nm/pixel.....	124
Figura 63 - Fotográfica das folhas de alumínio (que revestem o painel coletor), com as deposições de nanofibras de PA6, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 em AF/AA/NaCl com: (a) o sistema de eletrofição com 3 aros ligados à segunda fonte (20 kV) com distribuição de tensão crescente e uma tensão no coletor de 20 kV; (b) o sistema de eletrofição apenas com uma fonte de alimentação, sem a utilização de aros, e uma tensão no coletor de +15 kV. Para uma distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min. ....	125
Figura 64 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, PA6.6 e PA11, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl, e de PA11 em AF, após a otimização do sistema de eletrofição. Com 3 aros, PA6 e PA6.6, e 2 aros, PA11, ligados à segunda fonte (20 kV) com distribuição de tensão crescente. Tensão no coletor de 20 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min. Ampliação de 5000x e 10000x para as fibras de PA6 e PA6.6 e de 3000x e 5000x para a PA11. ....	126



# Lista de Tabelas

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das várias técnicas de produção de nanofibras (adaptada da ref. [1]).	6
Tabela 2 - Parâmetros na eletrofiação de soluções poliméricas.	24
Tabela 3 - Parâmetros na eletrofiação (solução, processamento e ambiente) e os seus efeitos na morfologia das fibras (adaptado da ref. [38]).	25
Tabela 4 - Solventes usados na preparação das soluções e principais parâmetros investigados na eletrofiação de nanofibras de PA6, PA6.6 e P11, em trabalhos de investigação publicados por vários autores.	70
Tabela 5 - Algumas propriedades das fibras de Poliamida 6, 6.6 e 11 (adaptada da ref. [198]).	83
Tabela 6 - Algumas propriedades dos solventes utilizados usados na preparação das soluções de PA6, PA66 e PA11 (adaptada da ref. [162]).	84
Tabela 7 - Condições operatórias dos ensaios efetuados no estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação no sistema de eletrofiação.	95
Tabela 8 - Caracterização das soluções poliméricas de PA6, PA6.6 e PA11 usadas ao longo deste trabalho.	97
Tabela 9 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas a partir de soluções poliméricas com uma concentração de 8 e 10% (m/v).	97
Tabela 10 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas com 4, 8, 12 e 16 cm de distância agulha - coletor.	100
Tabela 11 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas com uma única fonte de alimentação e tensão aplicada de 15, 20 e 25 kV.	104
Tabela 12 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas com uma única fonte de alimentação, para uma tensão de 25 kV e para diferentes distâncias agulha-coletor e diferentes caudais.	108
Tabela 13 - Diâmetros médios das fibras poliméricas eletrofiadas com duas fontes de alimentação e aros metálicos ligados em série na trajetória agulha-coletor.	113
Tabela 14 - Diâmetros médios das fibras poliméricas eletrofiadas com duas fontes de alimentação e aros metálicos ligados em paralelo na trajetória agulha-coletor, com tensão crescente ou decrescente.	116
Tabela 15 - Diâmetro médio das fibras e porosidade das deposições de PA6 produzidas, após a otimização do sistema, na eletrofiação de soluções (10% (m/v)) de PA6, em AF/AA com NaCl (1% (m/v)), com um caudal de 0.01 mL/min e com as condições operatórias indicadas.	123
Tabela 16 - Diâmetro médio das fibras e porosidade das deposições de PA6.6 produzidas, após a otimização do sistema, na eletrofiação de soluções (10% (m/v)) de PA6.6, em AF/AA com NaCl (1% (m/v)), com um caudal de 0.01 mL/min e com as condições operatórias indicadas.	123

Tabela 17 - Diâmetro médio das fibras e porosidade das deposições de PA11 produzidas, após a otimização do sistema, na eletrofição de soluções (10% (m/v)) de PA11, em AF, com um caudal de 0.01 mL/min e com as condições operatórias indicadas..... 123

# Lista de Acrónimos

AA	ácido acético
AF	ácido fórmico
AC	acetato de celulose
DCM	diclorometano
DMF	dimetilformamida
DMAc	dimetilacetamida
DTAB	brometo de dodeciltrimetilamónio (surfactante catiónico)
HA	ácido hialurónico
HTAB	brometo de hexadeciltrimetilamónio (surfactante catiónico)
NIM	Nanofiber Image Measurer
PA11	poliamida 11
PA6	poliamida 6
PA6.6	poliamida 6.6
PAA	poli(ácido acrílico)
PAN	poliacrilonitrilo
PCL	policaprolactona
PDLLA	poli(ácido D,L - láctico)
PEO	poli(óxido de etileno)
PES	poli(éter sulfona)
PET	poli(tereftalato de etileno)
PLGA	poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)
PLLA	poli(ácido L-láctico)
PMMA	poli(metacrilato de metilo)
PS	poliestireno
PVA	poli(álcool vinílico)
PVDF	poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	poli(vinil pirrolidona)
SDS	dodecilsulfato de sódio (surfactante aniónico)
SEM	microscopia eletrónica de varrimento
TBAC	cloreto de tetrabutílamónio (surfactante catiónico)
TFAA	ácido trifluoroacético
THF	tetrahidrofurano



# 1. Introdução

## 1.1. Motivação pessoal

Durante o meu trabalho na Indústria têxtil, na área da fiação, tinha em “mente” a mistura de fibras naturais com microfibras. Por constrangimentos técnicos esta experiência nunca foi conseguida ficando apenas na vontade da minha experimentação.

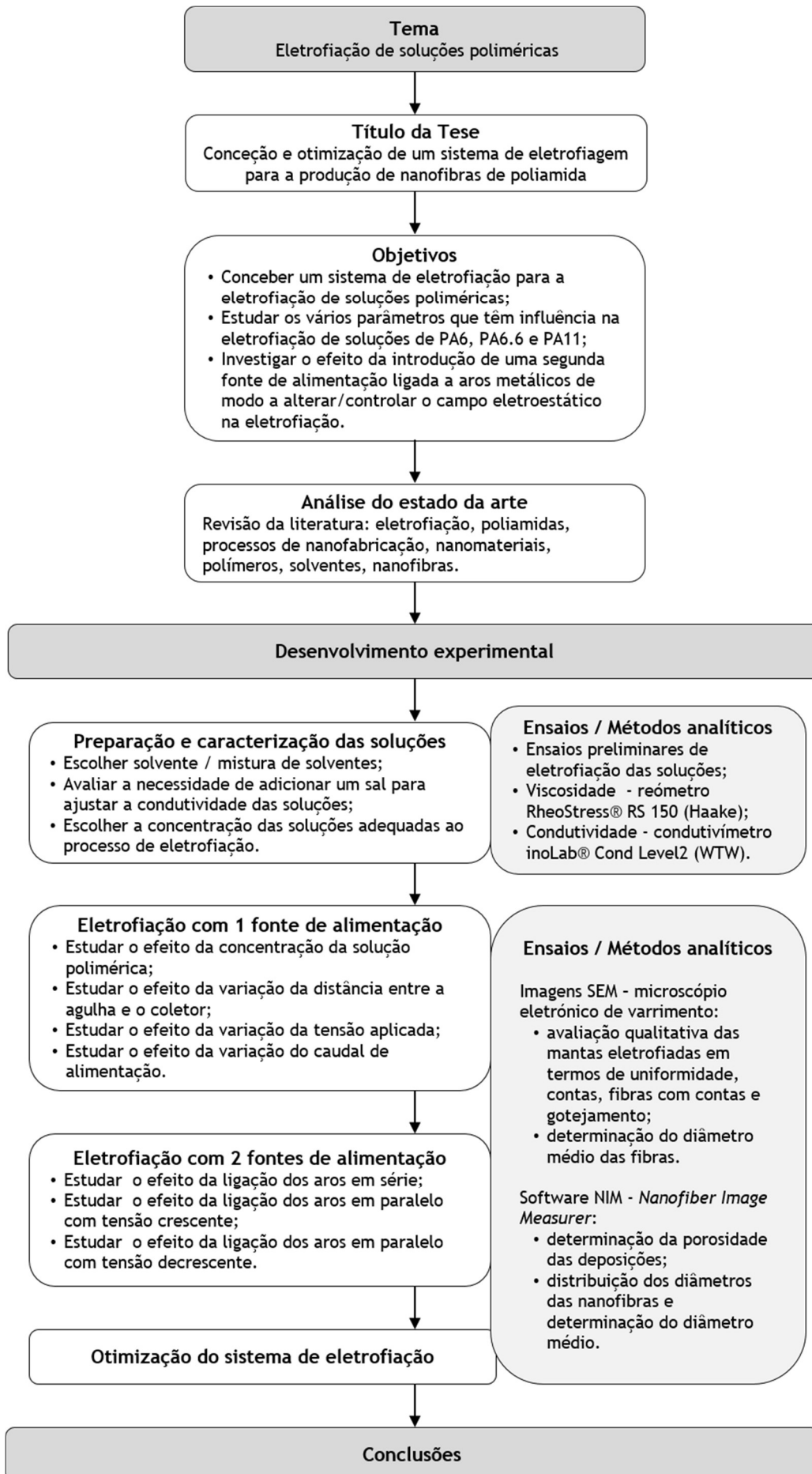
Durante a frequência do Mestrado em Gestão da Produção Têxtil, na Universidade da Beira Interior, sob a orientação do Professor Doutor Mário Nunes, aquando da escolha do tema da dissertação para a obtenção do Grau de Mestre, foi clara a minha pretensão em investigar na área da nanofabricação, tendo inclusive visitado feiras, por minha iniciativa, com incidência nas inovações tecnológicas ao nível das matérias nano para visualizar algumas das soluções emergentes neste domínio. Por questões de cariz financeiro, na altura não foi possível seguir por esta área.

Decorridos alguns anos, foram reunidas as condições técnicas e humanas para o desenvolvimento do presente trabalho de investigação na área da nanofabricação. O próprio trabalho em si foi tendo alterações/inovações, perante novas ideias que foram surgindo, não só pela contínua publicação de artigos científicos nesta área, mas também pelas sugestões do Orientador e Co-Orientador.

## 1.2. Metodologia

A investigação foi desenvolvida em duas etapas. Sendo a primeira parte essencialmente teórica, foi o fio condutor para a segunda etapa, que teve um carácter essencialmente experimental. A primeira parte foi constituída por uma extensa revisão bibliográfica com o objetivo de fazer um levantamento teórico do tema ao nível da nanofabricação de uma forma geral e, em particular do processo de eletrofiação, dos parâmetros de que depende, e da produção de nanofibras de poliamidas 6, 6.6 e 11 por eletrofiação. Na segunda parte decorreu o desenvolvimento e otimização do protótipo de eletrofiação e a produção de nanofibras de PA6, PA6.6 e PA11, tendo sido realizado um estudo experimental dos diferentes parâmetros inerentes ao processo de eletrofiação.

No esquema seguinte está representada a metodologia dos trabalhos de investigação realizados durante o desenvolvimento desta tese.



### 1.3. Estrutura da tese

A tese está organizada em 5 capítulos: introdução; revisão da literatura e caracterização da técnica de eletrofiação; desenvolvimento experimental, implementação e otimização do sistema de eletrofiação; conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

Neste capítulo de introdução, para além da motivação e da descrição da metodologia seguida no trabalho de investigação que têm por base esta tese, são descritos outros métodos de produção de nanofibras e apresentados alguns exemplos de aplicações de nanomateriais.

No segundo capítulo é efetuada uma análise ao estado da arte da técnica de eletrofiação, referindo os fundamentos da eletrofiação e os vários parâmetros que têm influência no processo de eletrofiação. Neste capítulo é, ainda, feito um levantamento das publicações científicas relativas à eletrofiação de soluções de poliamida 6, poliamida 6.6 e poliamida 11.

No terceiro capítulo, relativo ao desenvolvimento experimental, é feita a descrição dos estudos que foram realizados com o objetivo de otimização de um sistema de eletrofiação de nanofibras de poliamida. Ao longo do capítulo são apresentados, analisados e discutidos os resultados experimentais e apresentadas as conclusões obtidas em cada um dos estudos realizados. Estas conclusões permitiram otimizar o sistema de eletrofiação e obter nanofibras uniformes e com diâmetros reduzidos.

Nos dois últimos capítulos, são apresentadas as conclusões finais e as perspetivas para trabalhos futuros.

### 1.4. Outros métodos de produção de nanofibras

Existem várias técnicas para a produção de nanofibras poliméricas, tais como: *drawing*, síntese por modelo (*template synthesis*), separação de fases (*phase separation*), auto-montagem (*self-assembly*) e eletrofiação (*electrospinning*). Enquanto que o processo convencional de fiação de um polímero (*gel spinning*, *wet spinning*, *melt spinning* e o *dry spinning*) assenta numa base mecânica para “ajustar” o diâmetro da fibra pretendido, a técnica de fiação eletrostática (*electrostatic spinning*) tem por base uma força eletrostática para a produção de fibras à escala nanométrica.

#### 1.4.1. *Drawing*

Na produção de nanofibras pelo método de *Drawing*, é utilizada uma micropipeta, com um diâmetro de alguns micrómetros, para a deposição de uma gota de solução polimérica numa superfície. A micropipeta é então levantada da gota e ao deslizar produz uma fibra que é puxada. O deslizamento da micropipeta vai desenhando uma fibra que rapidamente solidifica

pela evaporação do solvente. A fibra puxada é então depositada quando a micropipeta desce e toca na superfície. No ponto onde terminou a fibra que foi desenhada forma-se outra gota de solução, iniciando-se o processo. A nova fibra, que foi desenhada é ligada a uma outra gota de solução e o processo repete-se. O desenho das nanofibras é repetido várias vezes em cada gota [1]. Segundo Nain *et al.* [2], a micropipeta colocada na perpendicular, associada a um motor de elevada resolução, tem a possibilidade de efetuar um deslocamento da gota de solução nos três eixos cartesianos (x, y e z), Figura 1.

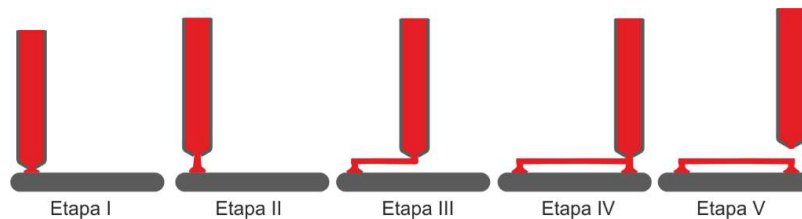


Figura 1 - Método de *Drawing* esquematizado - desenho de uma fibra (adaptada da ref. [2])

O facto desta técnica requerer a deposição prévia das gotas de solução limita significativamente a capacidade de estender esta técnica, especialmente em configurações tridimensionais. Acresce ainda o facto de existir um tempo limitado, no qual as fibras podem ser desenhadas, pois a viscosidade da gota aumenta continuamente com o tempo, devido à evaporação do solvente. A viscosidade do material na borda da gota aumenta com a evaporação. No início da evaporação, correspondente à parte inicial (X) da curva na Figura 2, ocorre a quebra da fibra devido à instabilidade de Rayleigh. Durante a segunda fase da evaporação do solvente (parte Y da curva) é possível desenhar as fibras sem quebras. Na fase final de evaporação da gota (parte Z da curva) a solução fica concentrada na borda da gota e ocorre a quebra de forma coesa. O desenho de uma fibra na técnica de *Drawing* requer um material viscoelástico que possa sofrer fortes deformações enquanto é suficientemente coesivo para suportar as tensões desenvolvidas durante a tração [1].

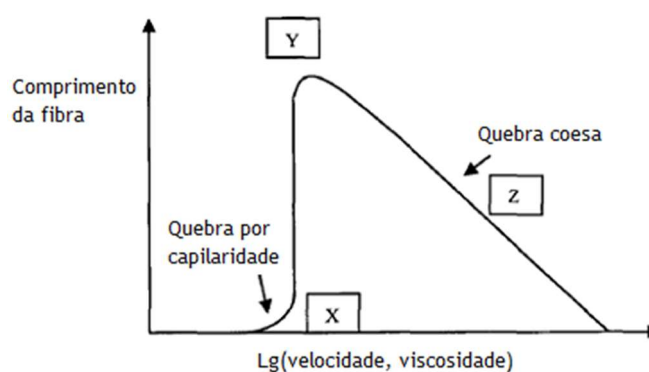


Figura 2 - Representação esquemática do comprimento de uma nanofibra desenhada em função da velocidade de desenho (*drawing*) e a viscosidade da solução (adaptada da ref. [1]).

### 1.4.2. Síntese por modelo

A técnica de síntese por modelo (*template synthesis*) implica o uso de um modelo ou de um molde para obter um material ou estrutura desejada. Como exemplo desta técnica, Feng *et al.* [3], desenvolveram um modelo com uma membrana de óxido de alumínio cujos poros tinham um diâmetro à escala nanométrica. Colocando a água sob pressão num dos lados, Figura 3, a solução do polímero é pressionada contra a membrana porosa resultando num processo de extrusão do polímero que, ao entrar em contacto com uma solução de solidificação, é solidificado formando nanofibras cujos diâmetros são determinados pelos diâmetros dos poros da membrana.

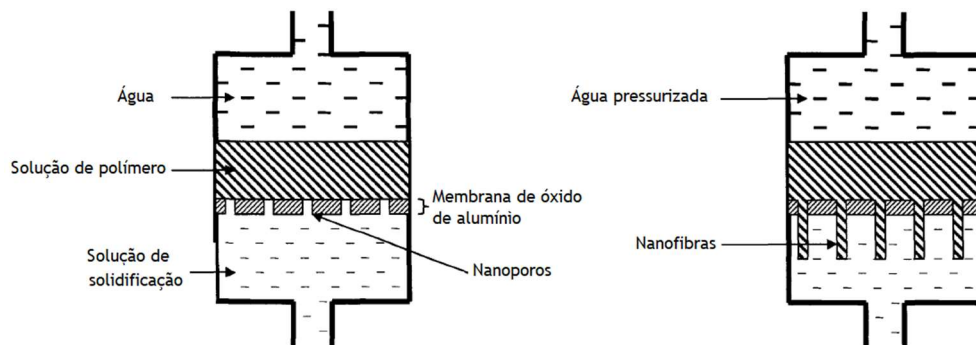


Figura 3 - Obtenção de nanofibras pelo processo de síntese por modelo (adaptada de ref. [1]).

### 1.4.3. Separação de fases

No processo de separação de fases (*phase separation*), inicialmente, um polímero é misturado com um solvente antes da gelificação. Na gelificação forma-se uma rede contínua tridimensional de macromoléculas, resultante das interações entre cadeias de polímero, o que permite a captura de uma grande quantidade de solvente. O principal mecanismo desta técnica é a separação de fases devido à incompatibilidade física. Uma das fases - que é a do solvente - é extraída, deixando para trás a outra fase. O procedimento para a obtenção de nanofibras por separação de fases consiste essencialmente em 3 fases: dissolução do polímero, gelificação e remoção/ evaporação do solvente [1], Figura 4.

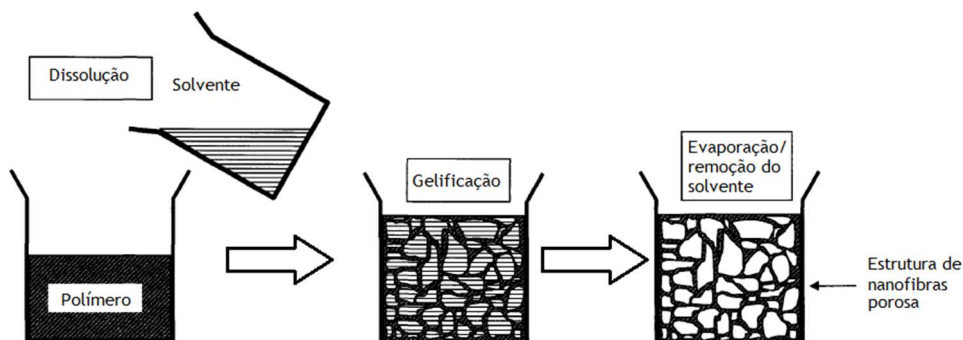


Figura 4 - Esquema da formação de nanofibras pelo processo de separação de fases (adaptada da ref. [1]).

#### 1.4.4. Auto-montagem

O processo de auto-montagem (*self-assembly*), na produção de nanofibras tem como princípio a autoformação, que se assemelha a uma montagem em blocos de unidades menores que se vão ligando entre si até se alcançar a dimensão pretendida. A nano-estrutura vai sendo construída a partir de um sistema de pequenas unidades moleculares que se vão ligando com resultado das forças intermoleculares [1].

Na Tabela 1, são apresentadas as principais vantagens e desvantagens das técnicas, descritas anteriormente, para a produção de nanofibras.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das várias técnicas de produção de nanofibras (adaptada da ref. [1]).

Processo	Vantagens	Desvantagens
<i>Drawing</i>	Requer pouco equipamento.	Processo descontínuo
Síntese por modelo	Permite produzir fibras de diferentes diâmetros usando moldes/ <i>templates</i> diferentes.	Sistema de baixa produção.
Separação de fases	Requer pouco equipamento. O processo pode produzir diretamente um manto de nanofibras. As propriedades mecânicas do manto podem ser ajustadas em função da concentração do polímero.	Limitado a uma determinada gama de polímeros.
Auto-montagem	É um processo adequado para pequenas nanofibras.	Processo complexo
Eletrofiação	Custo efetivo. Produção de nanofibras em processo contínuo.	Instabilidade do jato de solução polimérica.

Das técnicas apresentadas para a produção de nanofibras, Tabela 1, a eletrofiação é, sem dúvida, o processo mais simples e versátil para a produção em contínuo de nanofibras e com versatilidade para reprodutibilidade à escala industrial. Os maiores desafios do processo de eletrofiação são a uniformidade do diâmetro das fibras e o controlo da sua orientação, para além do aumento da taxa de produção. O tipo de estruturas produzidas pode também ser variado. Podem ser usadas diferentes configurações e eletrofiados vários tipos de materiais. A manipulação do campo elétrico e a utilização de diferentes tipos de coletores permitem produzir estruturas tubulares, fios multifilares e mantos de fibras com elevada área superficial de forma alinhada ou aleatória, com diferentes composições, funcionalidades, morfologias ou propriedades mecânicas [1].

### 1.5. Aplicações

Os materiais à nanoescala, contrariamente ao que se possa pensar, fazem parte do nosso quotidiano nos mais diversos produtos e sob diferentes formas, inclusive em produtos de larga

escala. Ao nível dos têxteis há uma grande diversidade de aplicações/funcionalidades que vão desde a respirabilidade, impermeabilização, repelência a nódoas/sujidade, tratamentos anti vinco e proteção eletrostática. Estes são apenas alguns exemplos pois o espectro de aplicações é muito alargado ao nível dos diferentes substratos têxteis. Na área da biomedicina, verifica-se a existência de materiais com tecnologia incorporada, como por exemplo sensores para a monitorização contínua de várias funções corporais ou mesmo com sistemas de terapêutica personalizada, sistemas de diagnóstico, materiais para a regeneração de ossos, enxertos vasculares, tendões, articulações, rins artificiais, válvulas cardíacas, pele, ligaduras, compressas, aparelhos de audição e até próteses ortopédicas [4] [5] [6]. Na área militar, há um forte investimento nos nanomateriais. A curto e a médio prazo, prevê-se que seja uma das áreas com mais destaque neste campo, por exemplo com a utilização de nanoporos para deteção de agentes biológicos e químicos [6]. Na área do desporto são vários os exemplos, desde bolas de bowling, golf ou de ténis, as quais são revestidas no interior com nanocompósitos conferindo ao material uma maior durabilidade, tacos de golf e raquetes de ténis com nanotubos de carbono, ceras com elevada performance para utilização em materiais de ski/snowbord [7]. Já no sector automóvel a nível dos vidros observam-se melhorias significativas na repelência à sujidade e hidrofobicidade, por exemplo com a utilização de partículas de óxido de titânio, também a introdução de lubrificantes com nanoesferas de materiais inorgânicos, tornando-os mais duradouros que os lubrificantes correntes e também novos tipos de baterias, através da aplicação de materiais mais leves e circuitos mais pequenos [5]. Tintas termocrómicas com nanopartículas com possibilidade de mudança de cor em resposta a variações térmicas ou na presença de determinados componentes químicos, tintas com baixa absorção de infravermelhos reduzindo a perda de calor. Na área alimentar a utilização de embalagens inteligentes que visam alargar o período de validade dos alimentos diminuindo a perecibilidade dos mesmos. Processos de purificação da água através de membranas com estruturas de nanofibras e em sistemas de descontaminação de solos/águas poluídos. Nas tecnologias de informação e comunicação novos dispositivos e processos sem fios [5].

Existem várias publicações científicas com referência à produção de nanofibras de poliamida pelo processo de eletrofiação, bem como as potenciais aplicações para as nanofibras/nanoestruturas constituídas por poliamidas e poliamidas combinadas com outros polímeros/moléculas. É sabido que as aplicações são transversais aos diversos sectores.

Atualmente, a maior parte da investigação na área da eletrofiação assenta nas novas aplicações, e não em novos materiais ou em novos processos. Aplicações tais como em filtros especiais (filtros de ar, filtros de aglutinação) sendo expectável que venham a ter um peso significativo na cota de mercado, dado ser um mercado emergente nos próximos anos [8]. Já a engenharia de tecidos será outro campo de aplicações bem-sucedido para as nanofibras biodegradáveis. Uma das vantagens neste processo é o potencial que estas nanoestruturas têm em incorporarem aditivos biologicamente ativos, desde sais, medicamentos a proteínas [8]. Na

área do vestuário militar esperam-se melhorias significativas nomeadamente na proteção química e biológica.

A elevada porosidade e uma elevada relação entre a área superficial e o volume, fazem dos nanomateriais obtidos por eletrofiação altamente indicados para sensores ultrasensíveis e com uma importância crescente em muitas aplicações tecnológicas. Foi observado que as características elétricas dos compósitos de poliamida 6/quitosana aumentaram, com o acréscimo de quitosana, tendo-se observado que a quitosana envolveu as redes de nanofibras ultrafinas de poliamida 6 [9]. Foi verificado um acréscimo da condutividade devido à formação de nanofibras ultrafinas, com potencial aplicação no desenvolvimento de biossensores com melhor desempenho e sensibilidade [9].

Wang *et al.* [10], no estudo de sensores de humidade, com base em nanofibras de poliamida 6 funcionalizadas com polietilenoimina, observaram a formação de nano-redes semelhantes a teias de aranha. As fibras PA6 eletrofiadas funcionaram como um suporte para as nano-redes. Dada a elevada taxa de cobertura (acima de 90%) resultante da disposição camada por camada, foi indicado para a produção de filtros para a remoção de partículas ou vírus à escala nanométrica.

A engenharia de tecidos baseada em células é uma das principais áreas de pesquisa na área da bioengenharia. Os andaimes (*scaffolds*) de nanofibras são estruturas relevantes para a engenharia de tecido ósseo, imitando a matriz extracelular, permitindo o crescimento e a diferenciação celular. Mantos de nanofibras de PA6/lecitina, obtidas por eletrofiação, foram usados em culturas de células osteoblásticas. Foi observado que as células osteoblásticas humanas ancoravam-se nos *scaffolds*, ligadas com fibras por extensões citoplasmáticas [11]. Estes resultados sugeriram que nanofibras compostas de PA6/lecitina podem ser utilizadas para a regeneração óssea [11].

A eletrofiação de nanofibras de PA6 com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , produz um material têxtil nanocompósito multifuncional [12], em que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  formam, como que, teias de aranha, o que permite aumentar o número de sítios reativos com uma melhoria correspondente na hidrofiliabilidade, na atividade fotocatalítica e nas propriedades antimicrobianas e hidrofílicas com grande potencial para aplicações em filtros de água. Uma das aplicações dos mantos fibrosos dos materiais eletrofiados é em membranas de água devido às suas características únicas, pela sua elevada área específica bem como uma alta porosidade, hidrofobicidade ajustável, hidrofiliabilidade e boa orientação das nanofibras [13].

As nanofibras de poliamida 6 obtidas pelo processo de eletrofiação, apresentam uma elevada porosidade e facilidade de funcionalização da superfície. Foram observadas propriedades antibacterianas em mantos de nanofibras eletrofiadas de PA6 após serem enxertadas (*grafting*) com vinilimidazol e colocadas numa solução de  $\text{AgNO}_3$  [14].

Foram realizados estudos ao nível do desenvolvimento de um sensor de nanofibras sensível ao pH [15]. Corantes indicadores de pH foram adicionados a soluções de poliamida 6.6 antes da eletrofiação. Foi observado que a adição do indicador de pH não influencia o diâmetro médio da fibra, mas provocava instabilidades no processo de eletrofiação das soluções onde os corantes não estavam completamente dissolvidos. As estruturas de nanofibras investigadas mostraram uma clara mudança de cor com uma mudança no pH do meio [15].



## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Eletrofiação

#### 2.1.1. Introdução à eletrofiação

As nanofibras são estruturas longas, filiformes, com diâmetros da ordem dos nanómetros. O diâmetro de uma única nanofibra pode variar de alguns nanómetros a centenas de nanómetros e é limitado pelo tamanho das moléculas que a formam. Embora existam métodos diferentes para produzir nanofibras, tais como, *direct drawing* [16], *template synthesis* [17], *phase separation* [18], *self assembly* [19], a eletrofiação (*electrospinning*) tem sido, nos últimos anos, o método preferido devido à sua configuração relativamente simples, versatilidade, facilidade de produção e custo-efetividade.

A eletrofiação é um processo que utiliza a atracção eletrostática entre um polímero eletricamente carregado e uma placa coletora, usualmente ligada à terra para produzir fibras extremamente finas com diâmetros que variam de menos de 10 nanómetros a vários micrómetros. As forças eletrostáticas vão complementar ou substituir as forças mecânicas convencionais e são usadas para formar o jato e reduzir o diâmetro das fibras. A eletrofiação está intimamente relacionada com a tecnologia mais comum de eletropulverização (*electrospraying*), em que as forças eletrostáticas são usadas para controlar a formação de gotículas.

A primeira descrição do processo conhecido como eletrofiação surgiu em 1902 e foi realizada por J. F. Cooley através da patente, US 692631, com a designação “*Apparatus for electrically dispersing fibres*” [20] e por W. J. Morton, através da patente, US 705691, com a designação “*Method of dispersing fluids*” [21]. Cooley descreve um método para produzir fibras através da utilização de uma fonte de alta tensão. Foi observado, na altura, que para a produção de fibras, ao invés de gotas (conhecido por processo de *electrospraying*), o fluido devia ser suficientemente viscoso, o solvente suficientemente volátil para evaporar e permitir a solidificação do polímero e a intensidade do campo elétrico aplicado deveria estar compreendido numa gama de valores bem definidos. Em 1914, John Zeleny, publicou um trabalho onde descrevia o comportamento de gotículas de fluido na ponta de capilares metálicos [22]. Este trabalho foi precursor do estudo da modelação matemática do comportamento de fluidos quando sujeitos a forças eletrostáticas.

O primeiro dispositivo de eletrofiação foi registado em 1934 por Formhals, com a designação “*Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads*” [23], onde foi descrita uma montagem para a produção de filamentos de polímero usando a força eletrostática. Formhals produziu fibras de acetato de celulose, utilizando como solvente, uma solução de acetona/álcool. A

montagem era constituída por um reservatório com a solução, uma fonte de alta tensão em corrente contínua que permitia aplicar um campo elétrico entre os dois elétrodos, um colocado na saída da solução e o outro no coletor onde os filamentos de polímero eram depositados. Nos anos seguintes Formhals registou uma série de patentes adicionais [24] [25] [26] [27] [28] [29], relativas ao processo de produção de filamentos de fibras, aproveitando as repulsões eletrostáticas entre as cargas superficiais, para utilização em máquinas têxteis convencionais. Na patente registada em 1944, “*Production of Artificial Fibres from Fiber forming Liquids*” [29], Formhals utilizou um processo diferente, no qual a solução polimérica era depositada diretamente sobre uma base móvel, a partir de um conjunto de agulhas contendo a solução.

Em 1939, E.K. Gladding [30], propôs a utilização da técnica de eletrofiação para a produção de fibras descontínuas. Em 1966, Simons [31] registou a patente de um aparelho para a produção de não-tecidos ultrafinos e muito leves, com diferentes padrões, usando fiação elétrica. O eletrodo positivo da fonte era imerso na solução de polímero e o negativo estava ligado a um tapete rolante onde o não-tecido era depositado. Observou que as fibras produzidas a partir de soluções de baixa viscosidade, tinham tendência a ser mais curtas e mais finas, enquanto que as obtidas a partir de soluções com maior viscosidade, eram relativamente contínuas.

Entre 1964 e 1969, G. I. Taylor [32] [33] [34], desenvolveu a base teórica da eletrofiação, a partir do modelo onde os líquidos dielétricos apresentam pequenas condutividades (*leaky dielectrics model*). Nestes trabalhos, Taylor descreve matematicamente a geometria cônica da gotícula de fluido sob a influência de um campo elétrico. Quando sujeita a um campo elétrico são formadas cargas superficiais na gotícula, mantendo-se nula a sua carga total. A forma cônica da gotícula ficou conhecida como Cone de Taylor. Taylor também descreveu a formação e emissão de um jato estreito de fluido a partir da zona mais fina do cone, ápice, como resultado da instabilidade. A partir dos trabalhos de Taylor, foram publicados diversos estudos que permitiram relacionar os parâmetros utilizados no processamento e as propriedades das fibras produzidas.

Em 1971, Baumgarten apresentou uma montagem para a eletrofiação de fibras acrílicas com diâmetros entre 0.05 e 1.10  $\mu\text{m}$  [35]. A solução a ser eletrofiada era introduzida num tubo capilar de aço inoxidável e, a gota formada à saída do capilar, era mantida com uma dimensão constante, ajustando a taxa de alimentação da solução com uma bomba de infusão. A fonte de alta tensão de corrente contínua, era ligada ao capilar e as fibras eram recolhidas num painel metálico ligado à terra. Os resultados experimentais mostraram que o diâmetro das fibras e o comprimento do jato dependiam diretamente da viscosidade da solução.

A partir do início dos anos 1990, como resultado dos avanços da nanociência e da nanotecnologia, houve um interesse crescente na produção de nanofibras. O trabalho pioneiro de Doshi e Reneker publicado em 1995 [36] foi responsável por relançar o interesse na eletrofiação, como um processo eficaz de produzir nanofibras para diferentes aplicações e veio

popularizar o conceito de eletrofiação. Ao investigarem o processo de eletrofiação, Doshi e Reneker, observaram que era possível obter fibras com diâmetros à escala do nanómetro, demonstrando as potencialidades da eletrofiação para a produção de nanomateriais. A partir da publicação desse trabalho, o número de estudos e publicações científicas relacionados com a técnica de eletrofiação aumentou significativamente.

As principais vantagens da eletrofiação têm sido a facilidade de implementação à escala do laboratório e o vasto campo de aplicações devido, nomeadamente, ao tamanho das fibras na ordem dos nanómetros ou de superfícies com uma estrutura à nanoescala, possibilitando diferentes modos de interação com outros materiais. Diferentes configurações experimentais têm sido propostas para a eletrofiação de soluções de polímeros, e muitos polímeros diferentes têm sido eletrofiados com sucesso em nanofibras, como está documentado em vários artigos de revisão [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43].

Através do processo de eletrofiação é possível produzir fibras contínuas com diâmetros bastante reduzidos, até à gama dos nanómetros, que apresentam elevada relação superfície-volume, estrutura controlável e boa resistência à tração. É uma técnica bastante versátil, onde as fibras são produzidas através da aplicação de um campo elétrico e que permite obter vários tipos de nanofibras, incluindo compósitos, fibras multicomponente, núcleo-bainhas, ocas e porosas, a partir de uma grande variedade de materiais [44] [45] [46] [47] [48].

Os materiais mais comuns utilizados na eletrofiação são polímeros, tais como, o poli(álcool vinílico) (PVA), o poli(óxido de etileno) (PEO), o poli(vinil pirrolidona) (PVP) e a poli(acrilonitrilo) (PAN). Os polímeros são fundidos ou dissolvidos em solventes apropriados antes do processo de eletrofiação. Outros materiais que podem ser usados incluem materiais semicondutores, carbono [49], cerâmicos [50] e uma grande diversidade de materiais compósitos. Embora o material mais comum seja um polímero, os precursores cerâmicos também têm sido utilizados sem a adição de polímeros [51].

As nanofibras obtidas por eletrofiação têm aplicações em diversas áreas, incluindo a engenharia de tecidos, biossensores, revestimento de feridas, sistemas de distribuição de fármacos, filtração e separação, roupas de proteção, sensores e dispositivos de energia [48] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60]. Apesar das muitas vantagens da eletrofiação na produção de nanofibras, a baixa taxa de produção, particularmente na eletrofiação convencional de agulha única, é uma grande desvantagem que limita a aplicação do processo a nível industrial. Para resolver este problema, têm sido propostos e desenvolvidos métodos de eletrofiação com jatos múltiplos [61]. Para além do aumento do rendimento, algumas das configurações que têm sido estudadas foram projetadas com outras finalidades específicas, nomeadamente, permitir controlar a estrutura de deposição ou produzir mantos de fibra com vários componentes.

## 2.1.2. Fundamentos da eletrofiação

### 2.1.2.1. Eletrofiação versus eletropulverização

Apesar dos princípios da eletrofiação terem sido descobertos relativamente cedo, uma técnica similar designada por eletropulverização (*electrospraying*) acabou por ter inicialmente maior interesse e desenvolvimento. Na eletropulverização os líquidos de baixa viscosidade podem ser atomizados em gotículas ou partículas devido a quebras/instabilidades do jato eletricamente carregado (pulverização eletrohidrodinâmica). As gotículas podem ser extremamente pequenas, em alguns casos na ordem dos nanómetros, e a carga e o tamanho das gotículas podem ser controlados até certo ponto por meios elétricos, ajustando o caudal e o potencial aplicado ao capilar metálico [62].

A aplicação de um campo eletrostático a um líquido num capilar metálico fornece um meio de gerar a emissão de pequenas gotículas, sem a necessidade de um orifício de diâmetro reduzido ou alta pressão, como foi originalmente descrito, em 1914, por Zeleny [22].

É sabido que a adição de carga elétrica a uma gotícula de líquido causa instabilidade na gotícula, devido às forças de repulsão de Coulomb entre cargas semelhantes, resultando na distorção da gotícula e na emissão ou ejeção de filamentos líquidos e/ou gotículas de dimensões reduzidas [33] [34] [63]. A instabilidade resulta do balanço entre a repulsão de Coulomb, que favorece a distorção e divisão da gotícula, e a tensão superficial, responsável pela coesão da gotícula.

Para uma gota de um fluido condutor num campo elétrico, a carga vai acumular-se na superfície (o campo elétrico no interior da gota é nulo), o equilíbrio de pressão é dado por:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{32\pi^2\epsilon_0 r^4} \quad (1)$$

onde  $q$  é a carga total da gotícula,  $r$  o raio da gotícula,  $\sigma$  é a tensão superficial e  $\epsilon_0$  é a permitividade elétrica do vácuo.

Da equação anterior, podemos concluir que à medida que o raio da gotícula,  $r$ , diminui, a densidade de carga aumenta mais rapidamente e, conseqüentemente, a força eletrostática torna-se dominante. Para um dado valor de  $r$ , o limite de Rayleigh define o valor da carga,  $q$ , para a qual a força resultante da repulsão das cargas superficiais iguala a força da tensão superficial do líquido. Uma gota que é carregada acima do limite de Rayleigh sofre instabilidades e desintegra-se pelo menos em duas gotas menores. Diz-se que uma gotícula está no limite de Rayleigh [64] quando a razão entre a carga e massa da gotícula carregada,  $q/M$ , atinge o valor dado pela equação seguinte:

$$\frac{q}{M} = \frac{12\sqrt{2}}{\rho} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \sigma}{d^3}} \quad (2)$$

onde  $d$ ,  $M$  e  $\rho$  são, respetivamente, o diâmetro, a massa e a densidade da gotícula.

Os líquidos com geometria cilíndrica (coluna de líquido) também estão sujeitos à instabilidade do tipo Rayleigh, e é possível obter uma expressão equivalente para a variação de pressão:

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r} - \frac{k^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 r^2} \quad (3)$$

onde  $k$  é a carga por unidade de comprimento do filamento. E o limite ou critério de Rayleigh para uma coluna de líquido carregado é dado por:

$$\frac{k}{M} = \frac{8}{\rho} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \sigma}{d^3}} \quad (4)$$

Comparando as equações (2) e (4), verifica-se que a carga necessária para atingir o limite de Rayleigh é cerca de duas vezes menor para uma coluna de líquido, filamento, do que para uma gotícula com o mesmo raio.

A análise acima refere-se à “quebra” de gotículas e de colunas de líquidos induzida pela carga elétrica sob condições estáticas. A quebra induzida pela carga em líquidos fluidos (dinâmicos) é mais complexa, devido à sobreposição das perturbações hidrodinâmicas com as instabilidades eletrostáticas, donde resulta uma variedade de modos de instabilidade do jato que é emitido a partir de uma agulha ou capilar metálico.

Numa configuração básica comum à técnica de eletrofiação e eletropulverização, um líquido condutor é entregue na ponta de um capilar metálico que se encontra a um potencial elevado, negativo ou positivo, em relação ao coletor. Como resultado do campo elétrico gerado, a carga elétrica acumula-se na superfície da gota, pendente na ponta do capilar, e cria uma instabilidade que deforma a gotícula hemisférica numa forma cónica. Esta forma é conhecida por cone de Taylor [33] [34] e resulta de um equilíbrio entre a força eletrostática e a tensão superficial. Para uma intensidade do campo elétrico suficientemente elevada, um jato de líquido é continuamente ejetado do ápice do cone de Taylor, gerando um fluxo contínuo e estável de partículas carregadas [65].

A quebra do jato, emitido do ápice do cone de Taylor, pode ocorrer por instabilidade axissimétrica (ou instabilidade de Rayleigh), instabilidade de flexão/ chicoteamento (do inglês, *bending/whipping*) ou, mais raramente, através de ramificações do jato através da emissão de

sub-jatos laterais [66] (Figura 5). A instabilidade axissimétrica, Figura 5(a), ocorre para uma carga superficial relativamente baixa e assemelha-se à quebra de um jato neutro. Este modo pode produzir *sprays* carregados de gotículas de diâmetros semelhantes, com diâmetros médios que variam de alguns nanómetros a centenas de micrómetros, dependendo da intensidade do campo e das propriedades do fluido, como condutividade e viscosidade.

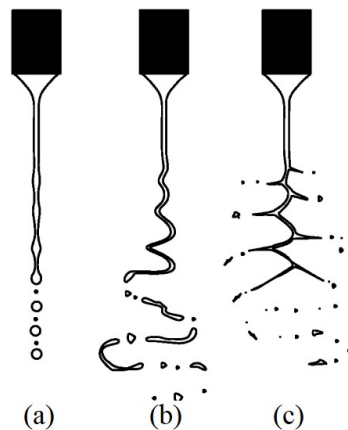


Figura 5 - Principais modos de quebra do jato. Instabilidade: (a) - axissimétrica (de Rayleigh), (b) - de flexão/ chicoteamento (*bending/whipping*) e (c) - ramificada. (adaptado da ref. [66])

Se a carga superficial no jato aumentar, incrementando, por exemplo, o potencial aplicado no capilar metálico, passa a existir instabilidade de flexão/ chicoteamento [66]. O movimento de chicotear reduz o diâmetro do jato e quebra-o num *spray* de gotículas, Figura 5(b), que apresentam uma grande dispersão de diâmetros, com diâmetros médios geralmente na ordem das dezenas de micrómetros.

Se o jato estiver altamente carregado, as tensões elétricas podem superar a tensão superficial, fazendo com que a secção transversal do jato se deforme e sejam emitidos sub-jatos mais finos [66]. O modo ramificado, Figura 5(c), está relacionado com o limite de Rayleigh dado pela equação (4), embora esta só possa ser diretamente usada para uma coluna de líquido estático, e não para um fluido.

Se a evaporação do solvente for suficientemente rápida, as gotículas carregadas resultantes da instabilidade do jato irão sofrer nova divisão, uma vez que o diâmetro das gotículas diminui e a carga mantém-se aproximadamente constante e será atingido, repetidamente, o limiar de carga para a divisão eletrostática [67].

A eletrofiação de fibras a partir de soluções de polímero é geralmente realizada pelo método capilar. Numa experiência típica, uma gota pendente de solução polimérica na ponta do capilar ou agulha está sujeita ao campo elétrico criado pela diferença de potencial entre o capilar e o coletor, que está ligado à massa. As soluções de polímero estão sujeitas às mesmas instabilidades, axissimétrica e de flexão/chicoteamento, descritas para a eletropulverização

[68] [69]. Contudo, as propriedades viscoelásticas das soluções de polímero retardam ou eliminam a quebra do fluido em gotículas. O diâmetro do jato fica cada vez menor à medida que é acelerado a partir do vértice do cone de Taylor e, para intensidades do campo elétrico suficientemente altas, quando fica sujeito à instabilidade de chicoteamento o seu diâmetro é ainda mais reduzido [70]. A evaporação do solvente, que ocorre entre a extremidade do capilar e o coletor, no decurso deste processo de estreitamento do jato, resulta na acumulação de filamentos sólidos, nanofibras, no coletor com diâmetros médios tipicamente na gama de 100 a 500 nm, e muitas vezes bem abaixo de 100 nm [71]. Na Figura 6, podemos ver uma imagem obtida por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) produzidas pelo método de eletrofiação capilar.

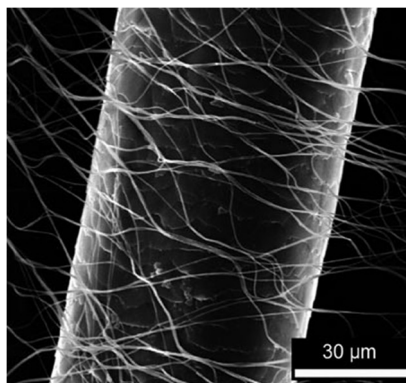


Figura 6 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) de um fio de cabelo humano envolvido por fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) (adaptado da ref. [40]).

Na eletrofiação de soluções pouco elásticas pode ocorrer a formação de gotículas isoladas, contas (*beads*), ou de fibras com contas (*bead-on-a-string* ou *beaded fibers*), devido à quebra do jato [71] [72] [73]. A elasticidade inadequada da solução resulta, geralmente, da baixa densidade de entrelaçamento molecular em soluções que são muito diluídas. A concentração do polímero precisa, geralmente, de ser bastante superior à concentração crítica de sobreposição das cadeias poliméricas [74]. Foi observado que existe um valor crítico de viscosidade que elimina completamente a instabilidade responsável pela quebra do jato em gotículas, e a transição da morfologia de fibras com contas para a formação de fibras uniformes [75].

A maior desvantagem da eletrofiação pelo método de capilar único é a taxa muito baixa a que são geradas as nanofibras. Normalmente, a saída de fluido de um único capilar está compreendida entre 1 a 5 mililitros por hora. O caudal do fluido é determinado, essencialmente, pela intensidade do campo elétrico, uma vez que o campo é responsável pela aceleração do jato a partir do ápice do cone de Taylor. No entanto, a intensidade do campo elétrico que pode ser aplicada é limitada pelo valor crítico que corresponde à disrupção da atmosfera (geralmente ar) na qual as fibras se formam, além de que o campo de carga espacial dos filamentos carregados pode atenuar o campo elétrico aplicado à medida que o caudal (e a corrente) aumenta. Por outro lado, o aumento do caudal, na eletrofiação de capilar, traduz-se

no aumento do diâmetro das fibras e estas deixam de ter interesse prático. Para que as fibras eletrofiadas atinjam dimensões de algumas centenas de nanómetros é necessário que a velocidade do jato esteja compreendida entre 100 a 300 m/s. O aumento do campo elétrico, por si só, não é um meio viável de conseguir um incremento substancial da velocidade de produção. A maior parte das técnicas propostas para aumentar a produção de nanofibras por eletrofiação apostam na multiplexação da fonte de saída de líquido, usando uma matriz de capilares, ou um método designado por modo de jatos múltiplos ou multi-jato [76] [77].

O modo multi-jato, no qual vários cones-jatos são emitidos de um único tubo capilar, ocorre para uma gama de tensões e caudais limitada, e os jatos individuais têm tendência à interrupção e à instabilidade posicional. Foi descrito um sistema de eletrofiação de jato múltiplo que utiliza um fluxo de ar que permite, segundo os autores, resolver o problema resultante da repulsão eletrostática mútua dos vários jatos, para a produção de nanofibras de poli(ácido L-láctico) (PLLA) com um rendimento, pelo menos, dez vezes superior ao de eletrofiação de jato único [78].

A utilização de uma matriz de capilares ou orifícios, unidimensionais ou bidimensionais, para aumentar a produção na eletrofiação tem sido explorada nos últimos anos. A dificuldade fundamental desta técnica reside no facto de cada jato estar sujeito a efeitos de blindagem, do campo elétrico, e a interferências da carga espacial dos jatos adjacentes [79] [80] [81]. Para uma densidade de orifícios que aumentaria significativamente a velocidade de produção de nanofibras, apenas os jatos mais externos da matriz funcionarão de maneira eficaz, e a resolução desta dificuldade requer uma configuração cuidadosa do campo elétrico em cada jato usando, por exemplo, eléctrodos externos secundários [79].

Os solventes usados na preparação das soluções poliméricas são, geralmente, inflamáveis e/ou tóxicos. Para a produção de nanofibras à escala industrial o uso de solventes apresenta um risco ambiental significativo e custos adicionais na implementação de medidas de segurança e recuperação de solventes. A produção de nanofibras a partir da eletrofiação de polímeros fundidos é neste caso vantajosa. A alta viscosidade dos polímeros fundidos, aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que as viscosidades típicas das soluções poliméricas, é responsável pela elevada resistência à formação de nanofibras, que apresentam diâmetros na gama do micrómetro. Este problema é agravado pelo rápido aumento da viscosidade à medida que o filamento, durante o estreitamento e chicoteamento, arrefece até à temperatura ambiente. A utilização de uma câmara aquecida retarda a solidificação do filamento fundido e, conseqüentemente, reduz o aumento da viscosidade durante o processo de eletrofiação [82]. Adicionalmente, na eletrofiação de fusão não se beneficia da contribuição da evaporação do solvente para o processo de redução do diâmetro do jato.

Foi relatada uma técnica de eletrofiação assistida para fluidos de polímeros de alta viscosidade em que o jato de polímero eletricamente carregado foi submetido a um fluxo de ar quente,

diminuindo assim a viscosidade do fluido e adicionando uma força de tração mecânica ao jato [79]. Usando esta técnica na eletrofiação assistida de soluções de ácido hialurônico (HA), que têm viscosidades excepcionalmente elevadas, foram obtidas fibras com um diâmetro médio de aproximadamente 70 nm [83].

### 2.1.2.2. Processo de Eletrofiação

Diferentes configurações experimentais foram relatadas na literatura para a eletrofiação de polímeros a partir de soluções. Normalmente, Figura 7, um sistema de eletrofiação é constituído por três componentes principais: uma fonte de alimentação de alta tensão (HV), um sistema de doseamento com uma agulha ou capilar metálico e um coletor (ligado à terra ou à referência da fonte).

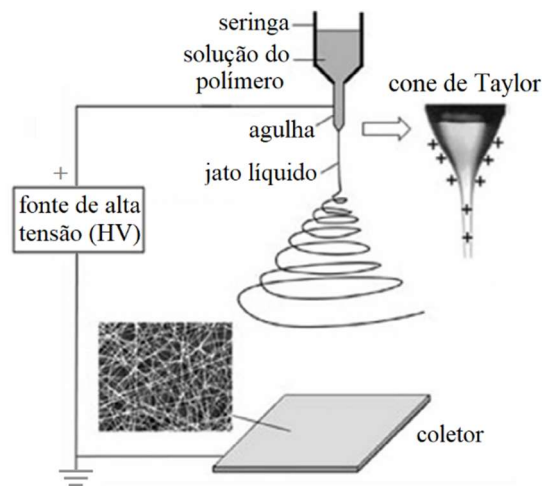


Figura 7 - Representação esquemática do processo de eletrofiação (adaptado da ref. [84]).

A fonte de alimentação de alta tensão é necessária para gerar o campo elétrico responsável pelo processo de eletrofiação. A diferença de potencial é aplicada entre a ponta da agulha e o coletor, determinando, juntamente com a distância da ponta da agulha ao coletor, a intensidade do campo elétrico. A fonte de alta tensão deve fornecer tensões na ordem das dezenas de kilovolts (kV), tipicamente entre 10 e 50 kV, dependendo dos materiais que são eletrofiados. O sistema de doseamento pode ser implementado com uma seringa dotada de uma agulha ou um capilar metálico e uma bomba de infusão de seringa. A seringa é cheia com uma solução polimérica ou um polímero fundido. A bomba de infusão de seringa é usada para ajustar o caudal da solução polimérica à saída da agulha, para produzir a fibra com um diâmetro controlável. O caudal afeta o diâmetro e a produtividade da fibra. O coletor pode ser estático, constituído por uma placa condutora, ou dinâmico, incluindo tambores ou discos metálicos rotativos [41]. O processo de eletrofiação envolve a formação de um jato de solução polimérica, eletricamente carregado, que é estirado enquanto se move em direção ao coletor, sob ação do campo elétrico. Tipicamente, as fibras são depositadas aleatoriamente no coletor formando um manto fibroso de textura não-tecida (*non-woven*).

A eletrofiação é fundamentalmente diferente de outras técnicas de fiação acionadas mecanicamente, pois a força de extrusão é gerada pela interação entre o fluido de polímero carregado e um campo elétrico externo aplicado.

Embora a configuração para a eletrofiação seja extremamente simples, a física por trás do processo é muito complexa, envolve o conhecimento de eletrostática, reologia de fluidos e propriedades da solução polimérica. Inicialmente, a formação de nano e microfibras por eletrofiação era muitas vezes atribuída à divisão do jato eletricamente carregado em vários ramos, como resultado da repulsão entre as cargas superficiais [36] [85]. Contudo, observações experimentais posteriores mostraram que o processo de formação de fibras na eletrofiação é controlado, essencialmente, pela interação de vários processos fisicamente instáveis no campo elétrico [41] [39]. Atualmente, como resultado da observação dos fenômenos que ocorrem durante a formação das fibras no processo de eletrofiação, as teorias sobre a eletrofiação incluem, principalmente, a formação do cone de Taylor (gota líquida sob alta tensão), a ejeção do jato e a instabilidade do jato no campo elétrico.

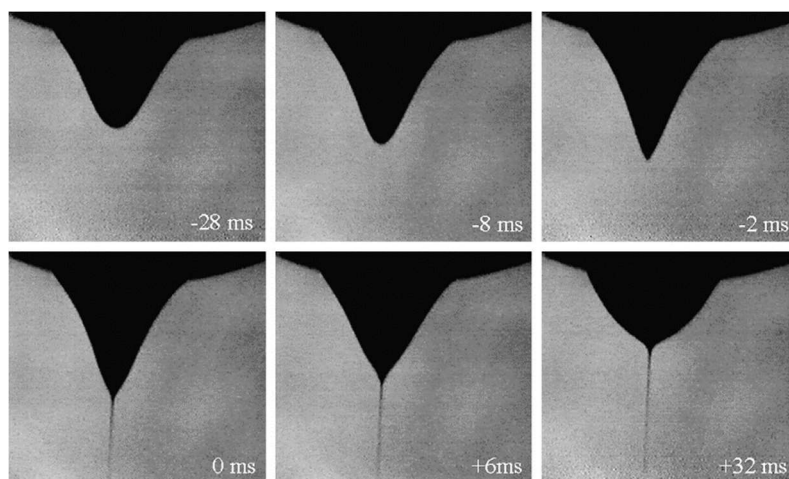


Figura 8 - Evolução da forma de uma gotícula de fluido pendente (solução de óxido de polietileno) após a aplicação de um elevado potencial elétrico. Imagens obtidas de um vídeo, com imagens adquiridas a cada 2 ms. O jato aparece aproximadamente 28 ms após o potencial elétrico ter sido aplicado. (adaptado da ref. [39]).

O primeiro passo para a iniciação das fibras consiste na formação de uma gotícula de fluido carregado na ponta da seringa. A carga elétrica no fluido surge por indução de carga quando o fluido passa através de um eletrodo (agulha ou capilar metálico num sistema típico) que é mantido a um potencial elevado. A interação do fluido eletricamente carregado, na ponta da agulha ou capilar, com o campo elétrico externo, dá origem a deformações na forma da gotícula, Figura 8, em relação à sua forma na ausência do campo elétrico. Com o aumento do campo elétrico, a forma da gotícula fica cada vez mais alongada. Quando a tensão aplicada no eletrodo iguala o valor do potencial crítico, qualquer aumento adicional da tensão irá destruir o equilíbrio, o corpo líquido adquire uma forma cônica, denominada de Cone de Taylor [86] [39], com um meio ângulo, segundo a teoria de Taylor de  $49.3^\circ$  [32]. A formulação que Taylor

usou para explicar a forma cônica da gotícula antes do jato ser emitido tem uma singularidade matemática na ponta do cone onde o jato começa. A representação da gotícula alongada através de um hiperboloide [87] remove esta singularidade. O hiperboloide permite um melhor ajuste à gotícula alongada, Figura 9, e leva a um valor para o meio ângulo do cone menor, do que o ângulo obtido com a formulação de Taylor [87] [39].

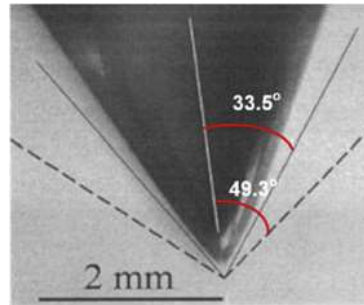


Figura 9 - Forma da gota no ponto crítico observada para uma gota pendente (adaptado da ref. [87]).

Quando a tensão aplicada excede o potencial crítico, é emitido um jato líquido que segue, inicialmente, uma trajetória quase retilínea, da ordem de vários centímetros, até que, é submetido a instabilidades de flexão (*bending*), para um campo suficientemente intenso, e começa a divergir seguindo uma trajetória complexa com vários *loops*. Subsequentemente, a tensão superficial faz com que o formato da gotícula relaxe novamente, Figura 8, mas o jato líquido continua a ser ejetado de forma estável e contínua.

Para observar os diferentes processos que controlam a transição da solução polimérica para a fibra final, são frequentemente utilizadas técnicas experimentais, tais como, de análise de vídeo de alta velocidade e rastreamento de partículas, em que é possível observar o jato em todo o seu percurso [87] [80] [88] [89]. Uma série de estudos teóricos e experimentais, desenvolvidos e publicados por Reneker e coautores [70] [87] [90] [91] [92] [88] [39], contribuíram de forma significativa para a descrição e compreensão dos fenômenos físicos responsáveis pelo processo de fiação eletrostática.

Quando é aplicado um campo elétrico de baixa intensidade, o jato segue um percurso aproximadamente retilíneo entre a agulha e o coletor, não havendo formação de instabilidade, Figura 10(a). Contudo, quando o campo elétrico atinge uma certa intensidade é criada uma região de instabilidade de flexão, Figura 10(c), onde o jato muda de direção muito rapidamente seguindo um percurso tipo “chicote” (*whipping*). Estas mudanças de direção são tão rápidas que originam uma região de instabilidade com a forma aparente de um cone, Figura 10(b). Antes de existirem imagens com elevada taxa de *frame*, curto tempo de exposição, observações visuais e imagens vídeo de jatos eletricamente carregados eram interpretadas como sendo resultantes de um processo de divisão do jato em jatos mais finos que eram espalhados [36]. Supostamente, os jatos menores deveriam emergir da região logo abaixo do vértice do envelope das trajetórias, em forma de cone.

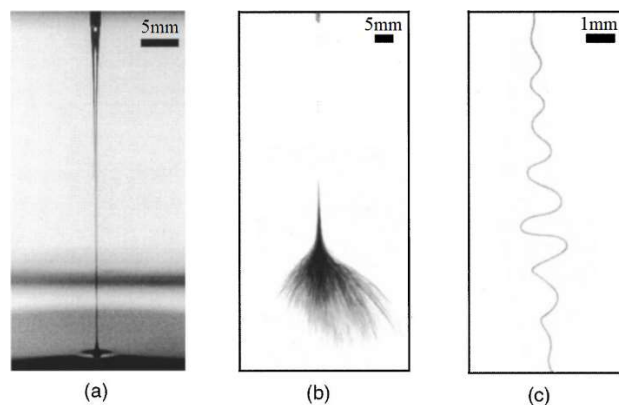


Figura 10 - Imagens do jato de uma solução de PEO a 2% (m/m) em água, obtidas durante o processo de eletrospinação: (a) jato estável (campo elétrico reduzido e caudal elevado); (b) jato instável, exposição de 1 ms; (c) close-up do início da instabilidade, exposição 18 ns (adaptado da ref. [93]).

Em observações experimentais do processo de eletrospinação, utilizando câmaras digitais de alta velocidade, realizadas por Reneker *et al.* [88] [94] [95], foi possível observar a variação do diâmetro do jato, na zona retilínea, em função da distância à ponta da agulha. Utilizando métodos óticos, para medir o diâmetro do jato, foi observado que, nesta zona, o diâmetro do jato é reduzido, tipicamente, por um fator de cerca de 4 ao longo de uma distância de 10 cm, o que corresponde à redução da área da secção transversal por um fator de cerca de 16. Esta diminuição do diâmetro do filamento resulta da evaporação do solvente e das deformações longitudinais induzidas pelas forças elétricas [39] [92].

Durante a eletrospinação, o alongamento significativo do jato de solução de polímero, acionado eletricamente, começa na zona de transição, Figura 11, entre o cone de Taylor modificado, onde a tensão longitudinal é pequena, e o início da zona de jato fino, onde o jato de solução de polímero já pode ser significativamente pré-estirado [88].

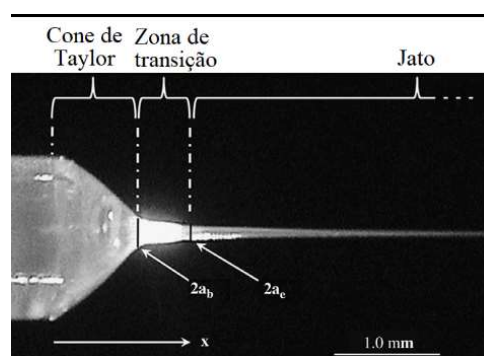


Figura 11 - Zona do cone de Taylor modificada, zona de transição e o início do jato fino num jato eletricamente carregado. (adaptado da ref. [88])

A tensão longitudinal resultante da interação do campo elétrico externo com a carga superficial transportada pelo jato, estabilizando-o durante algum tempo (trajetória retilínea), Figura 12(a). Então, uma perturbação lateral cresce em resposta às forças repulsivas entre elementos adjacentes de carga no jato carregado, ficando o jato sujeito a instabilidades de flexão, responsáveis pelo elevado estiramento do jato e formação de nanofibras. O jato

inclina-se e começa a executar movimentos circulares em espiral. Imagens estereográficas mostraram a forma da instabilidade de flexão em três dimensões, Figura 12(b). O jato em cada *loop* fica mais alongado e mais fino à medida que os diâmetros das circunferências do *loop* aumentam.

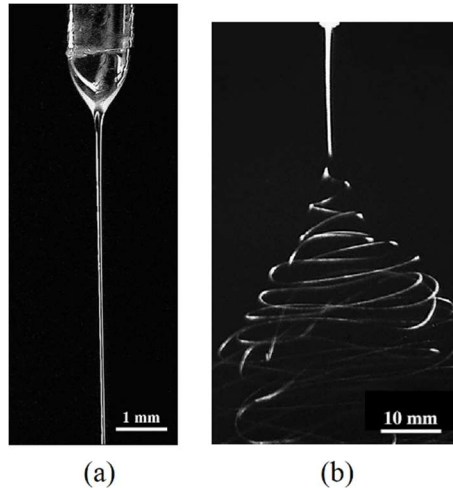


Figura 12 - Observação experimental de um jato durante o processo de eletrofiação: (a) - jato eletricamente carregado retilíneo, antes da zona de instabilidade, após o cone de Taylor; (b) - jato de eletrofiação com *loops*, que aparecem após o início da instabilidade de flexão elétrica a alguma distância da formação do cone de Taylor (adaptado da ref. [92]).

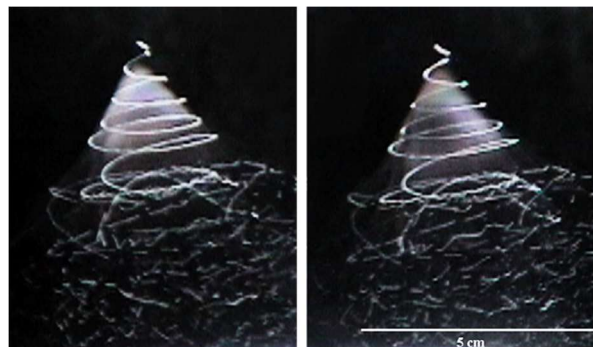


Figura 13 - Imagem estereográfica, estroboscópica, de um jato de PEO, dissolvido a uma concentração de 6% numa mistura de 75% de água e 25% de etanol, obtida durante o processo de eletrofiação (adaptado da ref. [39]).

À medida que o jato fica mais fino, a trajetória em espiral do jato torna-se novamente instável e é observado o desenvolvimento de uma nova instabilidade de flexão elétrica numa espiral de menor diâmetro. Foi observado, com alguma frequência, uma sucessão de três ou mais instabilidades de flexão de menor diâmetro, antes do jato solidificar [39] [70]. Na Figura 13 podemos ver uma imagem estereográfica, estroboscópica, de um jato de óxido de polietileno onde se observam instabilidades de flexão de segunda, terceira e ordens superiores na trajetória do jato [39]. Como resultado, o comprimento do jato aumenta enormemente à medida que o seu diâmetro transversal diminuiu para uma fração de um micrometro. Este processo termina, usualmente, quando ocorre a solidificação do jato [39] [96]. Devido a estas instabilidades, podem ser obtidas nanofibras com diâmetros de até alguns nanômetros de forma

estável e sem a decomposição do jato em gotículas. A Figura 14 resume os vários estágios na formação do jato no processo de eletrofiação.

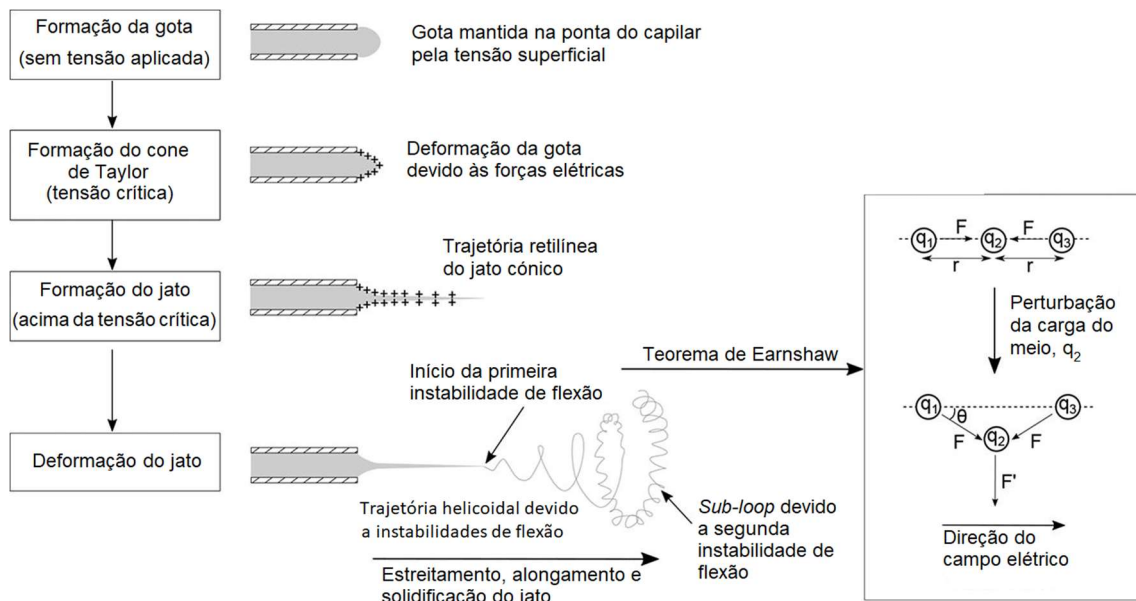


Figura 14 - Estágios na formação do jato eletricamente carregado durante o processo de eletrofiação (adaptado da ref. [61]).

No processo de formação de fibras durante a eletrofiação as razões de estiramento são, tipicamente, da ordem dos  $10^5$  e as taxas de alongamento são de até  $10^5 s^{-1}$  [39] [88]. Não é possível chegar a estes valores com outros métodos, tais como a extrusão de fibra seguida de estiramento mecânico.

### 2.1.2.3. Parâmetros que afetam a eletrofiação de soluções poliméricas

A eletrofiação de soluções poliméricas depende de diversas variáveis, classificadas como parâmetros da solução, parâmetros de processamento e parâmetros ambientais, Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros na eletrofiação de soluções poliméricas.

Parâmetros da Solução	Parâmetros de Processamento	Parâmetros Ambientais
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Massa molecular do polímero</li> <li>• Concentração</li> <li>• Viscosidade</li> <li>• Tensão superficial</li> <li>• Condutividade</li> <li>• Propriedades do solvente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tensão aplicada</li> <li>• Distância entre a agulha e o coletor</li> <li>• Tipo de coletor</li> <li>• Caudal da solução</li> <li>• Diâmetro da agulha</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura</li> <li>• Humidade</li> </ul>

Os parâmetros da solução incluem a viscosidade, a condutividade, o peso molecular do polímero e a tensão superficial, e os parâmetros de processamento incluem o valor do campo elétrico aplicado, a distância da ponta da agulha/capilar ao coletor e a taxa de alimentação ou caudal. Os parâmetros ambientais, que incluem a umidade e a temperatura ambiente, têm também um papel significativo na estrutura das nanofibras obtidas na eletrofição. Cada um destes parâmetros afeta significativamente a morfologia e a estrutura das nanofibras obtidas por eletrofição, Tabela 3. A manipulação adequada destes parâmetros permite obter nanofibras eletrofiadas de um determinado polímero com as propriedades desejadas [38]. A maioria dos parâmetros da eletrofição são interdependentes e a interação complexa, entre eles, têm sido objeto de muitos estudos. Thompson *et al.* [94], modelaram os efeitos de 13 parâmetros diferentes e verificaram que os principais parâmetros, que podem afetar significativamente o diâmetro da fibra, são a densidade de carga (que depende da tensão aplicada e da condutividade da solução), a distância da ponta da agulha ao coletor, o diâmetro da agulha, o tempo de relaxação (que depende das propriedades elásticas do material) e a viscosidade da solução.

Tabela 3 - Parâmetros na eletrofição (solução, processamento e ambiente) e os seus efeitos na morfologia das fibras (adaptado da ref. [38]).

Parâmetros	Efeito na morfologia das fibras
Parâmetros da solução:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Viscosidade</li> </ul>	Formação de contas para baixa viscosidade; desaparecimento de contas e elevado aumento do diâmetro da fibra com o aumento da viscosidade.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração do polímero</li> </ul>	Aumento do diâmetro da fibra com aumento de concentração.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular do polímero</li> </ul>	Redução do número de contas e gotículas com o aumento do peso molecular.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condutividade</li> </ul>	Diminuição do diâmetro da fibra com aumento da condutividade.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tensão superficial</li> </ul>	Nenhuma ligação conclusiva com a morfologia da fibra, alta tensão superficial resulta na instabilidade dos jatos.
Parâmetros do processamento:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tensão aplicada</li> </ul>	Diminuição do diâmetro da fibra com aumento da tensão.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distância entre a agulha e o coletor</li> </ul>	Formação de contas para distâncias muito pequenas e muito grandes, distância mínima necessária para fibras uniformes.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Caudal da solução</li> </ul>	Diminuição do diâmetro da fibra com diminuição do caudal, geração de contas para caudais muito elevados.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diâmetro da agulha</li> </ul>	Aumento do diâmetro das fibras com aumento do diâmetro da agulha. Instabilidade no cone de Taylor para diâmetros elevados. Solidificação do polímero dentro da agulha para diâmetros muito pequenos.
Parâmetros ambientais:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura</li> </ul>	O aumento da temperatura resulta na diminuição do diâmetro da fibra.
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Humidade</li> </ul>	Humidade elevada resulta no aparecimento de poros circulares nas fibras.

Entre os parâmetros da solução, a concentração desempenha um papel fundamental na estabilização da estrutura da fibra, uma vez que também afeta outras propriedades da solução, como a viscosidade, a tensão superficial e a condutividade [97] [98] . O solvente escolhido determina, principalmente, a tensão superficial e o processo de evaporação. A volatilidade do solvente afeta a morfologia da superfície da fibra e a estrutura do material obtido. A viscosidade da solução está diretamente relacionada com o entrelaçamento das cadeias do polímero (*entanglement*). A utilização de um solvente adequado permite que as cadeias do polímero com peso molecular elevado se entrelacem umas com as outras mais facilmente, o que leva a uma maior viscosidade da solução, e sejam obtidas fibras contínuas e uniformes. Foram obtidas nanofibras mais finas, de menor diâmetro médio, quando foi utilizado um capilar de menor diâmetro [99]; aumentar o caudal da solução leva a um maior diâmetro de fibra; e uma tensão aplicada mais alta resulta na diminuição do diâmetro das nanofibras mas surgem, em contrapartida, contas de fibra. A temperatura ambiente e a humidade são relevantes na taxa de evaporação do solvente durante o estiramento do jato eletricamente carregado.

#### **2.1.2.3.1. Parâmetros da solução**

As propriedades da solução polimérica influenciam significativamente o processo de eletrofição e a morfologia das fibras resultantes. A tensão superficial tem influência na formação de contas ao longo do comprimento da fibra. A viscosidade da solução e as suas propriedades elétricas determinam a extensão do estiramento a que o jato da solução é sujeito, sob ação do campo elétrico, e terá um efeito no diâmetro médio final das fibras eletrofiadas.

Os parâmetros da solução estão inter-relacionados. Por exemplo, o peso molecular médio do polímero, uma das suas propriedades principais, determina a viscosidade da solução polimérica e afeta as outras propriedades, como tensão superficial, condutividade, etc.

##### **2.1.2.3.1.1. Concentração da solução polimérica e viscosidade**

A concentração do polímero na solução é o principal fator responsável pelo entrelaçamento da cadeia polimérica, verificando-se que a viscosidade da solução aumenta quando a concentração aumenta. A viscosidade de uma solução quantifica a resistência da solução ao escoamento, para uma dada temperatura. Embora outros fatores, tais como o peso molecular, propriedades do solvente, temperatura e a interação polímero-solvente tenham influência no valor da viscosidade, a concentração do polímero na solução é crítica para controlar a viscosidade durante a eletrofição. A viscosidade desempenha um papel importante na eletrofição, uma vez que estabiliza o jato de solução polimérica. Em soluções de baixa viscosidade existe um número elevado de moléculas de solvente para a quantidade de polímero dissolvido, onde o fator dominante na formação das fibras é a tensão superficial. Se a viscosidade da solução for muito baixa, esta irá fluir livremente pela agulha. A viscosidade é diretamente proporcional à concentração da solução e ao peso molecular do polímero.

Verifica-se que a formação de fibras no processo de eletrofiação requer uma concentração mínima da solução [38]. Geralmente, para concentrações abaixo deste valor, formam-se contas em vez de fibras (eletropulverização); por outro lado, para concentrações muito acima deste valor não é possível a formação de fibras contínuas devido à incapacidade de manter o fluxo da solução na ponta da agulha/capilar, resultando na formação de fibras com diâmetros maiores. Para concentrações muito elevadas é muito difícil ou mesmo impossível extrair fibras. Com o aumento da concentração, a forma das contas, nas fibras com contas, muda de esférica para fusiforme e finalmente, continuando a aumentar a concentração, são formadas fibras uniformes com diâmetros crescentes [74] [97] [100] [101].

A influência da concentração na eletrofiação de diferentes polímeros foi investigada, incluindo poli(óxido de etileno) (PEO) [97] [98], seda [102], poli(vinil pirrolidona) (PVP) [103], poli(ácido D,L-láctico) (PDLLA) [104], poliestireno (PS) [105] e poliamida 6 (PA6) [106].

Na Figura 15 pode observar-se o efeito da concentração do polímero na morfologia de fibras de poliestireno (PS) [105]. Para baixas concentrações, Figura 15(a), observa-se a formação de um número elevado de contas entre as fibras; com o aumento da concentração, o número de contas é reduzido consideravelmente e a sua forma altera-se de esférica para fusiforme, Figura 15(b). Para concentrações mais elevadas, Figura 15(c) e (d), já se observam fibras uniformes sem contas, como resultado do alto entrelaçamento das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, maior viscosidade. Contudo, o diâmetro das fibras aumenta, consideravelmente, com o aumento da concentração da solução [38] [97] [107]. Foram relatados resultados semelhantes na eletrofiação de uma solução de poliamida 6 (PA6) em ácido fórmico [106].

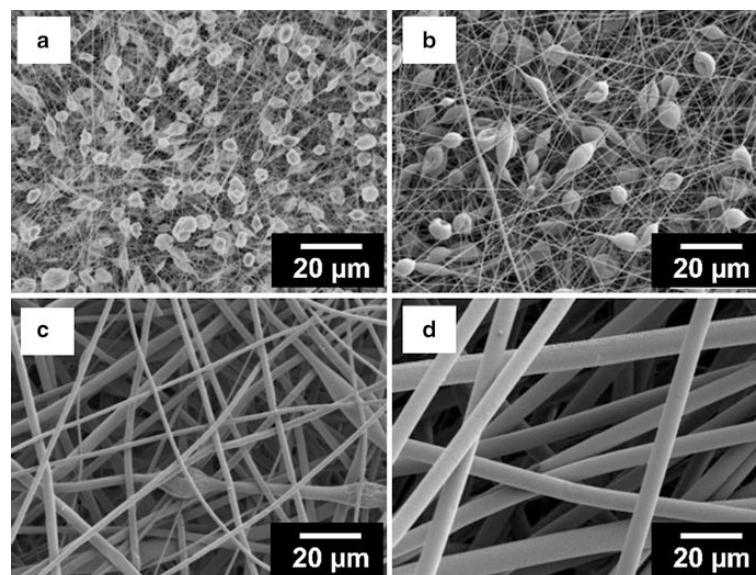


Figura 15 - Imagens FE-SEM de fibras de PS obtidas por eletrofiação de soluções com diferentes concentrações: (a) 5% (m/m), (b) 10% (m/m), (c) 20% (m/m) e (d) 30% (m/m) (adaptado da ref. [105]).

Quando a concentração é muito baixa, a tensão superficial é o fator dominante para a morfologia da fibra [108]. Assim, a viscosidade da solução é baixa e a capacidade de obter

fibras por eletrofiação fica reduzida. A baixa viscosidade e a alta tensão superficial da solução contribuem para a ocorrência do processo de eletropulverização, em vez da eletrofiação, e são formadas gotas ou contas (*beads*) ou fibras com contas (*beaded fibers*) [97] [98] [109]. Para concentrações intermédias, as nanofibras obtidas serão irregulares e é obtida uma mistura de contas e fibras [109] [110] [111] [112]. Aumentar a concentração da solução tem como resultado maiores distâncias médias entre contas e diâmetros maiores. Quando a concentração aumenta acima de um determinado valor, a força viscoelástica é dominante, supera a tensão superficial e são obtidas nanofibras contínuas sem contas [109] [110] [112]. A viscosidade da solução pode ser controlada ajustando a concentração da solução polimérica [42].

Aumentar a concentração da solução polimérica, mantendo inalterados os outros parâmetros, irá aumentar o diâmetro das fibras resultantes do processo de eletrofiação. No entanto, existe uma relação não linear entre a concentração da solução e o diâmetro das fibras [97]. Uma das razões para esta relação não linear pode ser atribuída à relação não linear entre a concentração e a viscosidade da solução. O efeito da viscosidade na capacidade de uma solução polimérica para formar fibras na eletrofiação, foi logo observado no trabalho pioneiro de Doshi e Reneker em 1995 [36], onde soluções de poli(óxido de etileno) (PEO), com uma peso molecular de  $1.45 \times 10^6$  g/mol, apenas formaram fibras para valores da viscosidade entre 800 e 1400 cP (1 cP=1 mPa.s).

O efeito da concentração do polímero na morfologia de fibras de poliácrlonitrilo (PAN) obtidas por eletrofiação foi estudado por Lin *at al.* [109]. Estes verificaram que, a viscosidade começa por aumentar lentamente com a concentração do polímero, Figura 16(a), até a concentração atingir o valor de ~4% (m/v), após o qual a viscosidade aumenta rapidamente. Usaram imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), para estudarem a variação do diâmetro das fibras com a concentração do polímero, tendo sido observado, para concentrações elevadas, um aumento significativo do diâmetro médio das fibras bem como uma maior dispersão dos seus diâmetros, Figura 16(b). Para soluções diluídas (2% (m/v)) apenas observaram a formação de contas com ~1.18  $\mu$ m e com baixa dispersão de diâmetros. Com o aumento da concentração as contas passaram a uma estrutura de contas-numa-corda, fibras com contas, e apenas para concentrações superiores a 5% (m/v) foram obtidas fibras uniformes, sem contas, com diâmetros médios fortemente dependentes da concentração da solução e com uma dispersão significativa nos diâmetros das fibras.

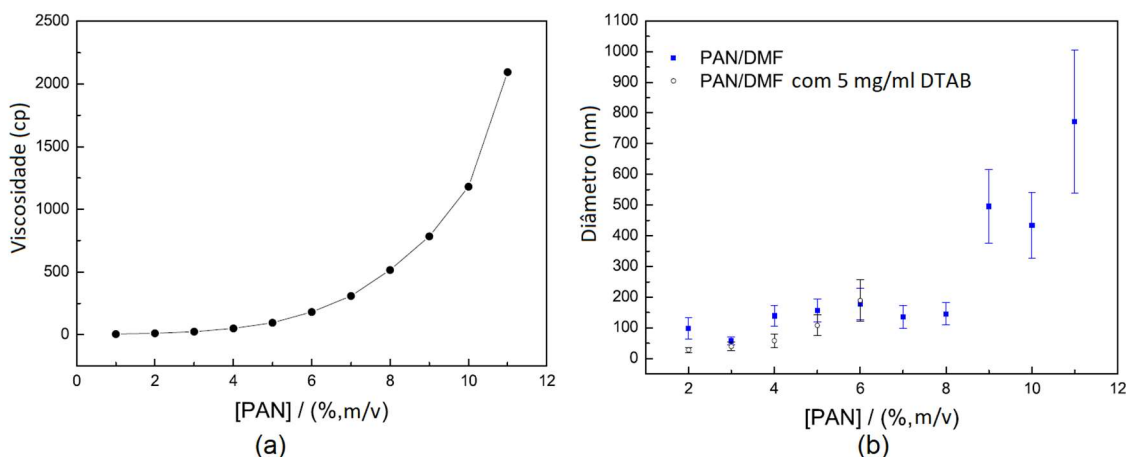


Figura 16 - Relação entre a concentração do polímero (% (m/v)), a viscosidade da solução (a) e o diâmetro das fibras (b), obtidas a partir da eletrofição de uma solução de PAN/DMF (adaptado da ref. [109]).

Se a intensidade da força para estirar os filamentos se mantiver constante, a eletrofição de uma solução polimérica de maior viscosidade pode ser muito mais difícil, porque a concentração tem uma influência maior na viscosidade quando a concentração é alta, Figura 16(a). Por outro lado, a concentração do polímero altera a condutividade da solução, o que influencia ainda mais a densidade de carga da solução [89]. O que pode compensar, em certa medida, a dificuldade em estirar uma solução com maior concentração de polímero. Em certos casos, a força a que o jato é sujeito aumenta de tal forma que neutraliza o efeito do aumento da viscosidade com a concentração.

Embora a redução da concentração de polímero seja a forma mais simples de produzir nanofibras mais finas, a eletrofição de uma solução polimérica diluída leva, normalmente, ao surgimento de contas ou fibras com contas (também chamadas de "fibras de colar"). Por este motivo, a eletrofição de nanofibras sem contas e uniformes, particularmente, para diâmetros de fibra inferiores a 100 nm, ainda permanece um grande desafio. Aumentar a viscosidade da solução permite um estiramento mais uniforme do jato, durante o processo de eletrofição, resultando numa estrutura de fibra contínua e homogênea.

A formação de fibras eletrofiadas em diferentes regimes de concentração da solução polimérica é relevante para entender o processo de formação de fibras do ponto de vista reológico da solução. A viscosidade da solução é altamente dependente da interação intermolecular do polímero. Geralmente, numa solução polimérica de baixa concentração, a distância intermolecular é tão grande que as interações intermoleculares são muito fracas e tornam-se, gradualmente, predominantes com o aumento da concentração do polímero. Para uma dada concentração,  $c^*$ , referida como concentração crítica de sobreposição de cadeia, os domínios das moléculas de polímero começam a sobrepor-se e, eventualmente, pode desenvolver-se algum entrelaçamento. A partir deste valor de concentração a viscosidade da solução aumenta rapidamente devido ao entrelaçamento das cadeias do polímero (*chain entanglements*). Foram identificados regimes diferentes para soluções de polímeros em bons solventes: regime diluído

( $c < c^*$ ), regime semidiluído ( $c > c^*$ ) e regime concentrado ( $c \gg c^*$ ). A concentração crítica de sobreposição de cadeia,  $c^*$ , é a concentração onde se intercetam os regimes de concentração diluído e semidiluído. O valor de  $c^*$  depende da estrutura química do polímero, peso molecular, temperatura e tipo de solvente. Pode observar-se que  $c^*$  diminui com o aumento da massa molecular do polímero, pois as cadeias de menor peso molecular, que possuem menor volume hidrodinâmico ocupado, requerem maior concentração para se sobreporem [113]. O valor de  $c^*$  pode ser calculado a partir das dimensões da cadeia do polímero, que podem ser medidas experimentalmente, ou pode ser estimado a partir dos valores da viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , no limite da solução diluída onde  $c^* \sim 1/[\eta]$  [113]. A viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , característica de determinado polímero isolado num dado solvente, está relacionada com o tamanho das macromoléculas em solução, dependendo essencialmente da massa molecular média, da conformação da macromolécula e da qualidade do solvente.

A qualidade do solvente usado afeta a capacidade de eletrofiação da solução polimérica, uma vez que afeta as interações intermoleculares, a conformação e o tamanho da cadeia polimérica. Na solução de um bom solvente as cadeias poliméricas estão envolvidas por moléculas de solvente, o que reduz o contacto entre segmentos de polímero, favorecendo uma configuração estendida que está associada a uma maior viscosidade.

A viscosidade específica,  $\eta_{sp}$ , equação 5, é definida como,

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \quad (5)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade da solução polimérica e  $\eta_s$  é a viscosidade do solvente utilizado na preparação da solução.

Para soluções homogéneas de um polímero linear, a equação de Huggins, equação 6, descreve a viscosidade específica em função da concentração,  $c$ , do polímero:

$$\eta_{sp}(c) = [\eta]c + k_H([\eta]c)^2 + \dots \quad (6)$$

onde a constante  $k_H$  é o coeficiente de Huggins, e o seu valor é uma função do polímero, do solvente e da temperatura do sistema, mas é independente da massa molecular do polímero. Os valores do coeficiente de Huggins,  $k_H$ , estão, geralmente, compreendidos entre 0.3 e 1. Para polímeros em bons solventes o seu valor varia entre 0.3 e 0.4. Para uma solução ter entrelaçamentos das cadeias do polímero, o produto, adimensional, da viscosidade intrínseca pela concentração tem que ser maior que 1 ( $[\eta]c > 1$ ). Em soluções diluídas, onde as cadeias poliméricas não se sobrepõem, o valor de  $[\eta]c$  pode, na melhor das hipóteses, ser igual a 1 ( $[\eta]c \sim 1$ ) [113].

A viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , equação 7, para um determinado polímero num dado solvente é definida pelo limite de  $\eta_{sp}/c$  quando a concentração do polímero,  $c$ , tende para zero:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (7)$$

Definindo a concentração crítica de entrelaçamento,  $c_e$ , o regime semidiluído é dividido em dois sub-regimes de concentração [114]: o semidiluído não-entrelaçado,  $c^* < c < c_e$ , e o semidiluído entrelaçado,  $c > c_e$ . Um gráfico logarítmico da viscosidade específica da solução,  $\eta_{sp}$ , em função da concentração,  $c$ , apresentará várias zonas com declives diferentes, correspondendo aos diferentes regimes de concentração. No regime diluído, a viscosidade deve ser proporcional à concentração,  $\eta_{sp} \sim c$ , para soluções de polímeros de cadeia linear neutros em bons solventes. No regime semidiluído não-entrelaçado  $\eta_{sp} \sim c^{1.25}$  e no regime semidiluído entrelaçado  $\eta_{sp} \sim c^{4.8}$  ou  $\eta_{sp} \sim c^{3.7}$ , dependendo se os polímeros de cadeia linear neutros são dissolvidos, respetivamente, num solvente teta ou num bom solvente [115].

Gupta *et al.* [113], estudaram a relação entre a viscosidade e a concentração na eletrofiação de sete homopolímeros de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), com diferentes pesos moleculares (12470 – 365700 g/mol), usando dimetilformamida (DMF) como solvente. As soluções foram preparadas com diferentes concentrações para abranger os regimes diluído, semidiluído não-entrelaçado e semidiluído entrelaçado, com a concentração entre os dois regimes semidiluídos dada por  $c/c^* = 3$ . A eletrofiação de soluções diluídas resultou na formação de gotículas de polímero devido ao entrelaçamento insuficiente das cadeias do polímero. Observaram que a eletrofiação das soluções de PMMA de baixo peso molecular (12470 g/mol) com concentrações no regime semidiluído não-entrelaçado ( $c/c^* < 3$ ) e semidiluído entrelaçado ( $3 < c/c^* < 6$ ), apenas produziu contas. Para soluções de PMMA com peso molecular de 125900 g/mol, para concentrações no regime semidiluído não-entrelaçado, apenas foram produzidas contas, mas para concentrações no regime semidiluído entrelaçado e para concentrações superiores a  $c/c^* > 3$ , foram obtidas nanofibras uniformes. Soluções de PMMA de elevado peso molecular (205800 g/mol) produziram fibras com contas para concentrações em ambos os regimes semidiluídos, não-entrelaçado e entrelaçado, e fibras uniformes para concentrações mais elevadas [113].

A estrutura do polímero e a conformação da cadeia polimérica em solução afetam a quantidade de entrelaçamentos da cadeia. Por exemplo, a ramificação do polímero aumenta o valor de  $c_e/c^*$ , em comparação com o polímero linear de peso molecular equivalente [74]. O polímero ramificado pode ter maior peso molecular, mas uma viscosidade ainda mais baixa que o polímero linear da mesma espécie [116]. Polímeros híper-ramificados podem não ser capazes de formar nanofibras devido à falta de entrelaçamentos de cadeia [116]. Os regimes de concentração de polímeros de cadeia rígida são diferentes,  $c^*$  é muito menor, em comparação com os polímeros de cadeia flexível linear.

A resistência à quebra do jato durante a eletrofiação foi relacionada com o número de entrelaçamento (*entanglement*) das macromoléculas do polímero na solução. Para uma dada massa molecular,  $M_W$ , a densidade de entrelaçamento aumenta com a concentração da solução ( $\phi_p$ , fração de volume do polímero). O mesmo resultado é obtido aumentando a massa molecular do polímero, para uma concentração constante. Em qualquer dos casos, há um aumento correspondente na viscosidade da solução. Shenoy *et al.* [117], a partir do estudo da dependência do entrelaçamento das cadeias do polímero na formação de fibras durante a eletrofiação, desenvolveram uma teoria semi-empírica, na qual o parâmetro crítico, que determina a capacidade de uma solução em gerar fibras, é o número de entrelaçamento da solução,  $(\eta_e)_{soln}$ , equação 8, definido como a razão entre massa molecular do polímero,  $M_W$ , e a massa molecular de entrelaçamento da solução,  $(M_e)_{soln} = M_e/\phi_p$ :

$$(\eta_e)_{soln} = \frac{M_W}{(M_e)_{soln}} = \frac{\phi_p M_W}{M_e} \quad (8)$$

onde  $\phi_p$ , é a fração de volume do polímero na solução e  $M_e$ , é a massa molecular de entrelaçamento do polímero. A massa molecular de entrelaçamento do polímero,  $M_e$ , é função da topologia e da morfologia da cadeia polimérica. A aplicação do modelo a diferentes pares de polímero/solvente indica que o início da formação de fibras com contas, ocorre em  $(\eta_e)_{soln} = 2$  e a formação de fibras homogêneas sem contas, ocorre para  $(\eta_e)_{soln} \geq 3.5$ . Para um número de entrelaçamento inferior a 2, haverá um processo de eletropulverização pura que produz apenas gotículas ou contas. Este modelo foi aplicado a diferentes soluções de polímeros, onde as concentrações obtidas experimentalmente concordaram com as previstas pelo número de entrelaçamento da solução. Contudo, foram observadas algumas discrepâncias entre os valores previstos e os resultados experimentais para soluções com baixo peso molecular. Por exemplo, foi estudado o efeito do peso molecular e da concentração na eletrofiação da poli(vinil pirrolidona) (PVP) a partir de soluções de PVP/(água/etanol) [103]. Para pesos moleculares elevados,  $M_W = 350000$  g/mol, os resultados experimentais concordavam com os valores previstos. A redução no peso molecular do polímero reduziu significativamente o valor da concentração para a qual as transições morfológicas ocorreram, em relação ao valor previsto pelo número de entrelaçamento da solução. Para pesos moleculares,  $M_W$ , de 55000 g/mol e 29000 g/mol, começaram a formar-se fibras homogêneas sem contas, para concentrações de 35 e 40 % (m/m), respetivamente. Estes valores de concentrações são inferiores aos previstos pelo número de entrelaçamento da solução no gráfico da Figura 17. O desvio observado para soluções de baixo peso molecular foi atribuído à rápida solidificação no jato durante a eletrofiação [103]. Para soluções concentradas, a evaporação de uma pequena quantidade de solvente pode levar à solidificação imediata da superfície da fibra antes da instabilidade de Rayleigh, responsável pela formação de contas em vez de fibras, ter efeito sobre o jato de solução [103].

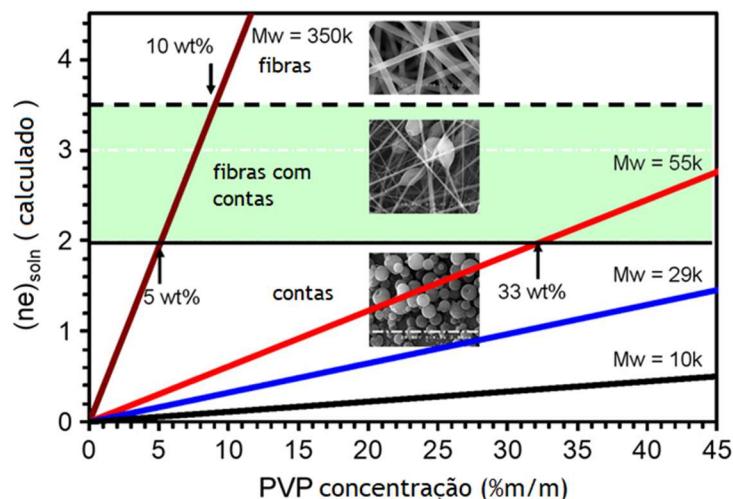


Figura 17 - Número de entrelaçamento calculado em função da concentração para soluções de PVP em água/etanol, para várias massas moleculares do polímero (adaptado da ref. [103]).

Aumentar a concentração do polímero, o que resulta num aumento da viscosidade da solução, tem sido a abordagem habitual para impedir a formação das contas na eletrofiação. Contudo, para concentrações muito elevadas a formação de fibras uniformes fica comprometida pela incapacidade de manter um fluxo estável da solução na ponta da agulha, obtendo-se fibras com diâmetros elevados e com uma dispersão considerável de diâmetros.

### 2.1.2.3.1.2. Massa molecular do polímero

As cadeias poliméricas são feitas de unidades de repetição e o peso molecular do polímero é a soma do peso molecular dos monómeros individuais. Geralmente, um peso molecular mais elevado aumenta a resistência do polímero à dissolução no solvente e tem uma influência direta na viscosidade da solução. O peso molecular tem influência também noutras propriedades do fluido, tais como a tensão superficial e a condutividade.

A utilização de polímeros com peso molecular elevado garante a viscosidade necessária para a formação de fibras na eletrofiação. Este é outro dos parâmetros da solução que afeta significativamente a morfologia das fibras. Em geral, com a utilização de polímeros de baixo peso molecular formam-se contas ou fibras com contas, em vez de fibras uniformes. Por outro lado, as fibras formadas a partir da eletrofiação de polímeros de peso molecular elevado apresentam diâmetros elevados [113].

Para que ocorra a formação de fibras na eletrofiação é necessário que a solução seja constituída por um polímero de peso molecular adequado e que a solução tenha uma viscosidade suficiente. Na eletrofiação, o jato de solução polimérica, projetado a partir do cone de Taylor que se forma na ponta da agulha, é alongado à medida que se desloca na direção do coletor. Durante o estiramento da solução polimérica, o entrelaçamento das cadeias poliméricas impede que o jato se quebre, mantendo assim um jato de solução contínuo.

O peso molecular do polímero, que representa o comprimento da cadeia polimérica, reflete-se no número de entrelaçamentos das cadeias poliméricas na solução, influenciando a viscosidade da solução. Em alternativa, a viscosidade da solução pode ser incrementada aumentando a concentração do polímero. Semelhante ao aumento do peso molecular, um aumento na concentração da solução resultará num maior número de entrelaçamentos das cadeias do polímero na solução. Como referido anteriormente, o entrelaçamento das cadeias é necessário para manter a continuidade do jato eletricamente carregado, tendo por isso um papel fundamental no processo de eletrofiação.

Foi descrita a formação de nanofibras uniformes a partir da eletrofiação de soluções de baixa concentração de poli(ácido L-láctico) (PLLA) com elevado peso molecular [118]. Uma massa molecular mais elevada pode manter um número suficiente de entrelaçamentos das cadeias do polímero, garantindo assim um nível suficiente de viscosidade da solução, mesmo para baixas concentrações do polímero, para produzir um jato uniforme durante a eletrofiação e limitar os efeitos da tensão superficial, responsável pela formação de contas nas fibras. Para uma viscosidade mais baixa, existe uma maior quantidade de moléculas de solvente e um menor número de entrelaçamentos das cadeias do polímero e, a tensão superficial tem uma influência dominante ao longo do jato durante a eletrofiação, sendo responsável pela formação de contas ao longo da fibra.

A viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , também se pode relacionar com a massa molecular média,  $M_w$ , de um polímero linear, através da equação de Mark-Houwink-Sakurada, equação 9:

$$[\eta] = K(M_w)^a \quad (9)$$

onde as constantes,  $K$  e  $a$  dependem do polímero, tipo de solvente e temperatura [113]. A viscosidade intrínseca é um parâmetro fundamental para a interpretação do comportamento reológico das soluções de polímeros.

Para uma concentração constante, a formação de contas aparece quando o peso molecular do polímero é reduzido [110]. Com o aumento do peso molecular, foram obtidas fibras com a forma de microfibras [119], Figura 18. Foi demonstrado que, na eletrofiação de fibras fosfolipídicas de soluções de lecitina com uma concentração superior a 35 % (m/m), polímeros de massa molar elevada não são essenciais para a produção de fibras uniformes no processo de eletrofiação, se existirem interações intermoleculares suficientes que efetivamente atuem como entrelaçados das cadeias do polímero [120].

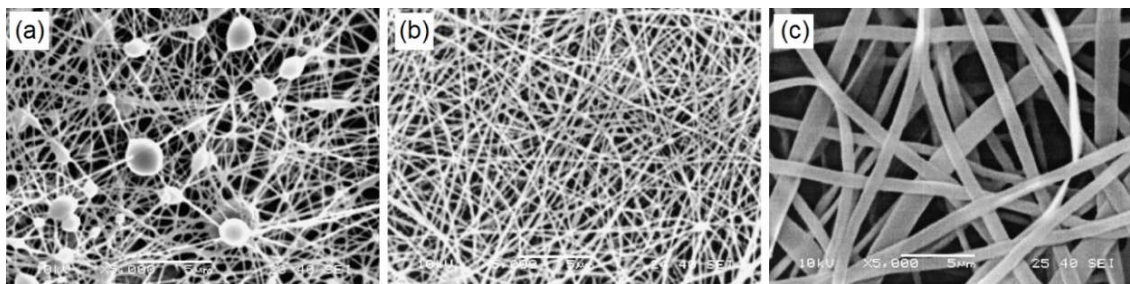


Figura 18 - Imagens SEM da estrutura típica de fibras de PVA obtidas a partir da eletrofiação de soluções de PVA, com vários pesos moleculares, em água: (a) 9 - 10 kg/mol; (b) 13 - 23 kg/mol; e (c) 31 - 50 kg/mol (concentração da solução: 25% (m/m)) (adaptado da ref. [119]).

### 2.1.2.3.1.3. Tensão superficial

A tensão superficial da solução depende essencialmente das propriedades do solvente onde é dissolvido o polímero, mas também do polímero utilizado e da sua concentração na solução. A tensão superficial é um dos parâmetros que permite controlar o cone de Taylor e a manutenção do jato durante a eletrofiação.

Para que se inicie o processo de eletrofiação é necessário que a força eletrostática exercida sobre a gotícula de solução carregada supere a sua tensão superficial, conduzindo à formação de um jato de solução. À medida que o jato é estirado, por ação do campo elétrico em direção ao coletor, a tensão superficial pode causar a formação de gotas ao longo do jato, levando à formação de fibras com contas. O aumento da tensão superficial tem como efeito a diminuição da área de superfície por unidade de massa de um fluido. Neste caso, para uma elevada concentração de moléculas de solvente livres, há uma maior tendência para as moléculas de solvente se agregarem devido à tensão superficial, adotando uma forma esférica. Uma viscosidade mais alta (aumentando a concentração do polímero na solução), significa que há maior interação entre o solvente e as moléculas do polímero, reduzindo a tendência das moléculas do solvente para se agregarem, devido à tensão superficial, e a formação de gotas. Uma tensão superficial muito elevada, geralmente, impossibilita o processo de eletrofiação devido à instabilidade do jato e à geração de gotículas pulverizadas [38] [69].

A tensão superficial opõe-se ao estiramento da solução polimérica e à formação do filamento/jato. O aumento da tensão superficial, mantendo os outros parâmetros constantes, resultará na formação de fibras de diâmetro mais elevado ou na formação de contas. A formação de gotículas, contas e fibras homogêneas, depende da tensão superficial da solução e, uma menor tensão superficial, permite obter fibras contínuas utilizando campos elétricos mais baixos [121]. A tensão superficial é uma função dos solventes usados na solução de um dado polímero e desempenha um papel crítico no processo de eletrofiação. Diferentes solventes podem contribuir com diferentes tensões superficiais. Contudo, a utilização de um solvente com tensão superficial baixa nem sempre é a melhor opção para se obterem fibras de diâmetro reduzido na eletrofiação [121]. Têm sido adicionados co-solventes com baixa tensão superficial, tal como o etanol, a soluções poliméricas para facilitar a formação de fibras contínuas sem

contas [71]. Yang *et al.* [122] estudaram o efeito de diferentes solventes, etanol, N,N-dimetilformamida (DMF) e cloreto de metileno, na morfologia de fibras de poli(vinil pirrolidona) (PVP) obtidas por eletrofiação, Figura 19. Mantendo constante a concentração, observaram uma redução no número de contas e a formação de nanofibras uniformes como resultado da diminuição da tensão superficial da solução. A utilização de uma solução de etanol/PVP, solução com menor tensão superficial, permitiu a obtenção de fibras uniformes, sem contas, para uma concentração de PVP de 4% (m/m). Concluíram que, para uma concentração de 4% (m/m), o melhor solvente seria uma mistura de etanol e DMF, com uma relação de massa de 50/50. Com esta mistura, observaram a formação de nanofibras ultrafinas de PVP, com um diâmetro médio de 20 nm e uma distribuição de tamanho uniforme.

Também se pode reduzir a tensão superficial da solução adicionando um surfactante. O efeito da tensão superficial na estrutura de fibras eletrofiadas de poli(ácido L-láctico) (PLLA) e o resultado da adição de um surfactante (aniônico, catiónico e não iônico) à solução polimérica foi estudado por Zeng *et al.* [123]. Verificaram que o estiramento do jato carregado aumentou com a diminuição da tensão superficial como resultado da adição do surfactante à solução, o que permitiu obter nanofibras com diâmetro reduzido e elevada uniformidade.

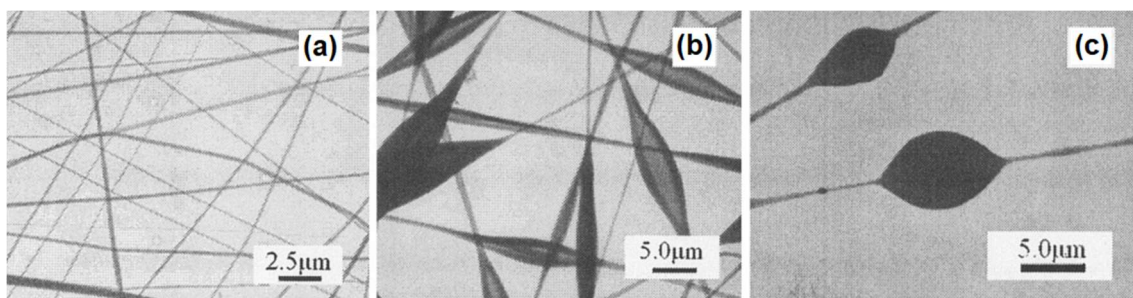


Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de nanofibras de PVP, obtidas a partir da eletrofiação de soluções de PVP, com uma concentração de 4% (v/v), para vários solventes: (a) etanol, (b) cloreto de metileno (MC) e (c) N,N-dimetilformamida (DMF) (adaptado da ref. [122]).

#### 2.1.2.3.1.4. Condutividade/ densidade de carga superficial

As forças que atuam na solução polimérica são a tensão superficial, forças de Coulomb, efeitos viscoelásticos e a força exercida pelo campo elétrico sobre a solução carregada, resultante da diferença de potencial que se estabelece entre a agulha e o coletor. Os polímeros são principalmente condutores, com algumas exceções de materiais dielétricos, e os íons na solução polimérica têm grande influência na formação do jato. A condutividade da solução é determinada principalmente pelo tipo de polímero, solvente utilizado e pela presença de sais ionizáveis. Embora os solventes orgânicos sejam não-condutores, muitos deles têm um certo nível de condutividade.

Quando a agulha é polarizada a solução polimérica fica eletricamente carregada com carga de sinal igual ao da tensão aplicada. Para que o processo de eletrofiação seja iniciado, a solução deve adquirir cargas suficientes para que a força eletrostática, de repulsão entre as cargas da

solução, seja capaz de superar a tensão superficial. O estiramento subsequente da solução ejetado do cone de Taylor também depende da densidade superficial de carga. Durante a trajetória descrita pelo jato entre a agulha e o coletor, ocorre a evaporação do solvente e, enquanto a fibra não solidifica, a repulsão eletrostática entre as cargas que transporta é responsável pelo seu estiramento. Assim, se a condutividade da solução aumentar, podem ser transportadas mais cargas pelo jato durante a eletrofiação e, menor será o diâmetro das fibras. Abaixo de um limite inferior de condutividade, o jato não será suficientemente estirado para que se possam obter fibras uniformes e, provavelmente, ocorrerá apenas a eletropulverização de gotículas.

As forças viscoelásticas devem garantir que a fibra não quebre durante o estiramento que conduz à redução do seu diâmetro. Quando a condutividade atinge valores mais elevados, o jato fica sujeito a maiores instabilidades de flexão/chicoteamento, originando fibras com uma distribuição de diâmetros mais larga. A acumulação local de carga no jato pode provocar perturbações adicionais que resultam em novas instabilidades de flexão elétricas com trajetórias em espiral de menor diâmetro, em ramificações do jato ou na formação de jatos múltiplos [39].

A condutividade elétrica da maioria dos solventes é baixa, tipicamente inferior a algumas dezenas de  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , uma vez que contêm poucos íons livres. A condutividade da solução pode ser aumentada pela adição de espécies iônicas condutoras. É sabido que a formação de contas ocorre quando o estiramento do jato de solução é insuficiente. Portanto, quando uma pequena quantidade de sal ou de um polieletrólito é adicionada à solução de polímero, o aumento das cargas transportadas pelo jato irá contribuir para um maior estiramento da solução, resultando na formação de fibras sem contas.

Para uma dada viscosidade da solução, a condutividade desta tem um efeito significativo na formação de fibras com contas. A adição de uma pequena quantidade de surfactante iônico à solução polimérica, pode eliminar a formação de contas de uma forma eficaz e, simultaneamente, reduzir o diâmetro das fibras [109]. Aumentar a condutividade da solução leva a um aumento na densidade de carga da solução. Para filamentos/jatos líquidos com maior densidade de carga, a interação com o campo elétrico externo aumenta e as forças de repulsão mútua entre as cargas no líquido também aumentam. Sob a ação de forças de estiramento mais fortes, os filamentos líquidos são estirados de maneira mais rápida e uniforme, o que impede a formação de seções de contas nos filamentos. Sendo assim possível obter nanofibras funcionais uniformes de diâmetro reduzido. No entanto, há um limite para a redução no diâmetro da fibra. À medida que a solução é estirada, o diâmetro do jato diminui e haverá uma maior força viscoelástica que se opõem às forças de Coulomb repulsivas entre as cargas [124].

Uma vez que a presença de íons aumenta a condutividade da solução, a tensão crítica para que a eletrofiação ocorra é reduzida [125]. Têm sido utilizados diferentes tipos de sais, em

quantidades muito pequenas (tipicamente até 2% (m/m)), adicionadas à solução polimérica para aumentar a sua condutividade. Por exemplo, Qin *et al.* [126] investigaram os efeitos de quatro sais iônicos diferentes; cloreto de lítio (LiCl), nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), em fibras de poliácridonitrilo (PAN). Observaram uma redução no diâmetro das fibras, inversamente proporcional à condutividade da solução para os diferentes sais adicionados.

Xin e Reneker [127] investigaram o efeito da alteração da condutividade elétrica da solução nas fibras formadas a partir da eletrofiação de soluções de poliestireno (PS) em tetrahidrofurano (THF), com diferentes concentrações de sal (LiCl). A adição do sal aumentou a condutividade da solução e foram obtidas fibras uniformes sem contas a partir de eletrofiação de uma solução de PS/THF, com uma concentração de LiCl de 2% (m/m), Figura 20. Na eletrofiação de solução de poliestireno com LiCl, utilizando uma tensão relativamente alta, observaram que o jato sujeito às instabilidades de flexão seguia uma trajetória complexa, designada de “garland”, Figura 21, que conduzia à fusão das fibras depositadas e formação de emaranhamentos de fibras.

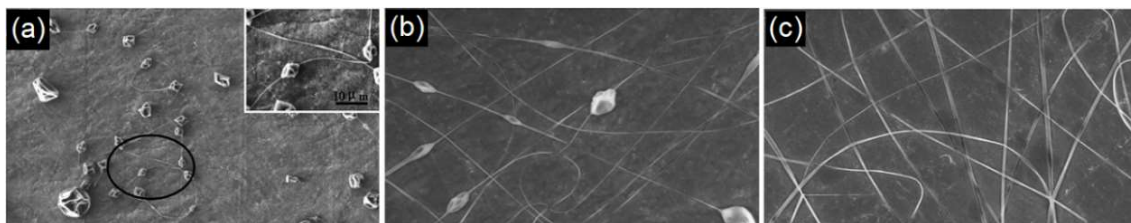


Figura 20 - Imagens SEM de nanofibras de PS, obtidas a partir de soluções com uma concentração de PS de 8% (m/m), uma tensão de 6.5 kV e diferentes concentrações, em massa, de LiCl: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2% (m/m). (adaptado da ref. [127])

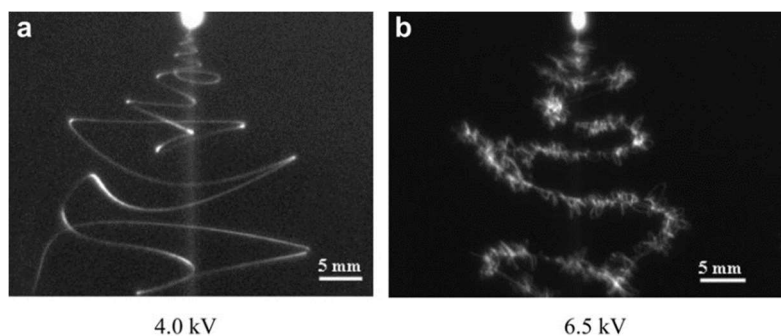


Figura 21 - A trajetória de um jato de eletrofiação de uma solução de PS em THF, com uma concentração de PS de 8% (m/m), com 2% (m/m) de LiCl: (a) tensão de 4.0 kV; (b) tensão de 6.5 kV (adaptado da ref. [127]).

O aumento da carga superficial no jato resulta também numa maior instabilidade de flexão, devido à força exercida pelo campo elétrico, e aumenta o movimento de chicoteamento do jato. Como resultado, o raio da trajetória helicoidal aumenta mais rapidamente e a área de deposição das fibras é maior [124], o que favorecerá também a formação de fibras mais finas, uma vez que a trajetória do jato será maior.

Para aumentar a condutividade da solução e ao mesmo tempo reduzir a tensão superficial, podem ser adicionados surfactantes iônicos à solução polimérica. Zheng *et al.* [128] estudaram o efeito de vários surfactantes, nomeadamente dodecilsulfato de sódio (SDS) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTAB), no diâmetro e morfologia das nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Os surfactantes aumentam a densidade de carga média e a instabilidade do jato carregado, resultando num maior estiramento e formação de fibras mais finas. Com a adição de surfactantes, conseguiram obter nanofibras eletrofiadas com um diâmetro médio inferior a 65 nm [128].

Lin *et al.* [73] observaram a diminuição do diâmetro das fibras de poliestireno (PS) quando foi adicionado brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) ou cloreto de tetrabutilamônio (TBAC), surfactantes catiónicos, na solução polimérica (o polímero foi dissolvido numa mistura percentual em volume igual de DMF e THF). Verificaram que uma pequena quantidade de surfactante catiónico era suficiente para eliminar a formação de contas nas fibras, Figura 22. Ambos os surfactantes iônicos melhoraram a condutividade da solução, sem alterar a viscosidade, mas apenas o DTAB teve efeito, embora reduzido, sobre a redução da tensão superficial. Verificaram que a adição de Triton X-405, surfactante não iónico, não eliminou as contas de fibra, mas reduziu o número de contas e alterou a morfologia das fibras (com o aumento da concentração observaram o alongamento das contas), Figura 22.

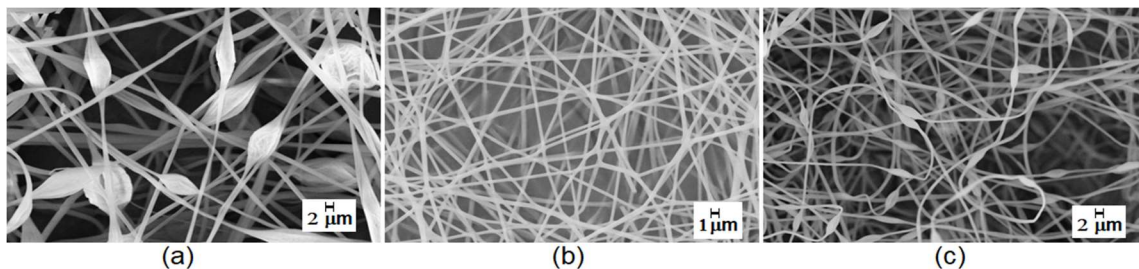


Figura 22 - Imagem SEM de nanofibras de PS eletrofiadas a partir de uma solução de PS a 10% (m/v) em DMF/THF (1:1 (v/v)) - sem adição de surfactante (a) e com surfactante adicionado: (b) TBAC 0.1 mmol/L e (c) Triton X-405 0.01% (adaptado da ref. [73]).

Em determinadas situações, a adição de um sal iónico pode resultar no aumento da viscosidade da solução. Assim, embora a condutividade da solução seja melhorada, o aumento da força viscoelástica é superior ao incremento das forças de repulsão eletrostática, resultando num aumento do diâmetro da fibra [106].

#### 2.1.2.3.1.5. Propriedades do solvente

Basicamente, um solvente desempenha dois papéis cruciais na eletrofiação: em primeiro lugar, para dissolver as moléculas do polímero para formar o jato eletricamente carregado e, em segundo lugar, para transportar as moléculas do polímero dissolvido para o coletor. A viscosidade, a tensão superficial e a condutividade elétrica da solução usada na eletrofiação dependem da constituição da solução e, portanto, do solvente escolhido para um determinado

polímero. As propriedades do solvente, tais como a volatilidade, a condutividade e a tensão superficial, influenciam significativamente a morfologia e o diâmetro das fibras.

A seleção correta do solvente é crítica para obter uma solução homogênea do polímero. Uma abordagem que é utilizada na identificação de um solvente adequado para um determinado polímero é o parâmetro de solubilidade. O parâmetro de solubilidade de Hansen [129] inclui as várias interações moleculares numa mole de material, nomeadamente, forças de dispersão, interações polares (dipolo-dipolo) e interações específicas, tais como as ligações de hidrogénio. A energia de coesão,  $E$ , equação 10, é definida por [129]:

$$E = \Delta H - R T \quad (10)$$

onde  $\Delta H$  é a entalpia de vaporização,  $R$  a constante dos gases perfeitos, e  $T$  a temperatura absoluta. Considerando individualmente, cada uma das interações moleculares, dispersiva,  $E_D$ , polar,  $E_P$ , e pontes de hidrogénio,  $E_H$ , a energia de coesão total, equação 11, é dada por:

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (11)$$

dividindo pelo volume molar,  $V$ :

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (12)$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (13)$$

$\delta$  é o parâmetro de solubilidade de Hansen,  $\delta_D$  representa a componente dispersiva,  $\delta_P$  a polar e  $\delta_H$  a ligação de hidrogénio [129].

O polímero e um bom solvente devem ter parâmetros de solubilidade aproximados. Considerando duas substâncias, 1 e 2, podemos calcular a distância do parâmetro de solubilidade [129] a partir da equação:

$$R_a^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad (14)$$

Assim, um bom solvente para o polímero deve ter um valor de  $R_a$  baixo. Adicionalmente, podemos usar a diferença de energia relativa,  $RED$ , equação 15, definida por:

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (15)$$

onde  $R_o$  é o raio de uma esfera com o centro em  $\delta_D; \delta_P; \delta_H$  (parâmetros de solubilidade do polímero). De um modo geral, valores de  $RED < 1$  indicam grande afinidade, ou seja bons solventes, e  $RED = 1$  representa a condição limite [129].

Na eletrofiação, a rápida evaporação do solvente e a separação de fases ocorrem devido ao estreitamento do jato. A pressão de vapor do solvente é importante na determinação da taxa de evaporação e do tempo de secagem. A volatilidade do solvente também desempenha um papel significativo na formação de nanoestruturas, uma vez que influencia o processo de separação de fases. Vários grupos de investigação têm estudado o efeito dos solventes, nomeadamente, clorofórmio, etanol, dimetilformamida (DMF), mistura de ácido trifluoroacético (TFAA) e diclorometano e água, para a eletrofiação de poli(óxido de etileno) (PEO), poliestireno (PS) e poli(tereftalato de etileno) (PET), e mostraram o efeito das propriedades do solvente e da concentração de polímero na morfologia, estrutura e propriedades mecânicas e térmicas durante a eletrofiação [125] [130] [131].

Como vimos, a morfologia e o diâmetro das nanofibras obtidas por eletrofiação dependem fortemente das propriedades da solução, como a viscosidade e a tensão superficial. Diferentes solventes podem contribuir com diferentes tensões superficiais. A viscosidade da solução é determinada pela concentração do polímero, enquanto que, o valor da tensão superficial depende do polímero e do solvente [85] [122].

Os solventes utilizados na eletrofiação de polímeros podem fornecer informações úteis para a compreensão dos efeitos das propriedades da solução, como a condutividade. Embora os solventes orgânicos sejam não condutivos, alguns deles apresentam uma ligeira condutividade. A constante dielétrica de um solvente também influencia o processo de eletrofiação. Geralmente, uma solução com propriedades dielétricas maiores reduz a formação de contas e o diâmetro da fibra resultante [132]. Solventes tais como a dimetilformamida (DMF), que possui valores da constante dielétrica e do momento dipolar molecular elevados, podem ser adicionados a uma solução para aumentar as suas propriedades dielétricas, trazendo melhorias na morfologia da fibra [133].

#### **2.1.2.3.2. Parâmetros de processamento**

As forças a que o jato de solução polimérica está sujeito durante a eletrofiação dependem, para além das propriedades da solução, das condições de processamento, entre as quais se salientam, o caudal da solução, o diâmetro da agulha, a diferença de potencial aplicada entre a agulha e o coletor (elétrodos), a distância entre a ponta da agulha ou do capilar e o coletor (distância agulha-coletor) e o tipo de coletor onde são depositadas as fibras.

##### **2.1.2.3.2.1. Tensão**

Um dos parâmetros cruciais na eletrofiação é a aplicação de uma tensão elevada à solução. A tensão aplicada irá induzir as cargas elétricas necessárias na solução e, juntamente com o campo elétrico externo, iniciará o processo de eletrofiação quando a força eletrostática na gotícula de solução superarem a tensão superficial. O valor crítico ou mínimo da tensão

necessária para o início da eletrofiação é variável, dependendo da configuração utilizada e das propriedades da solução polimérica. Regra geral, tensões negativas ou positivas, superiores a 6 kV, são capazes de fazer com que a gota de solução na ponta da agulha se distorça na forma de um cone de Taylor e se inicie a formação do jato [32].

Uma variação no valor da tensão aplicada pode ter efeitos diferentes na morfologia das fibras eletrofiadas. O aumento da tensão aplicada na agulha irá induzir um maior número de cargas elétricas no jato e, simultaneamente, aumentar a intensidade do campo elétrico entre a agulha e o coletor. Por um lado, uma maior densidade de carga no jato resulta no aumento na repulsão eletrostática, conseqüentemente um maior estiramento traduz-se na diminuição do diâmetro médio das fibras. Por outro lado, o aumento do campo elétrico vai aumentar a força elétrica exercida sobre o jato o que implica uma maior aceleração e conseqüentemente menor tempo de voo que, devido ao menor tempo de estiramento, usualmente leva à formação de fibras com maior diâmetro. O tempo de voo corresponde ao intervalo de tempo durante o qual a solução do jato é estirada e se dá a evaporação do solvente antes da fibra ser depositada no coletor. Com a evaporação do solvente aumenta a viscosidade da solução. O efeito da tensão aplicada no diâmetro das fibras não é facilmente previsível e depende da taxa de evaporação do solvente e da distância entre a agulha e o coletor.

Foi demonstrado experimentalmente que a forma da gota inicial muda com as condições da eletrofiação (tensão, viscosidade e taxa de alimentação do fluido). Dependendo da taxa de alimentação da solução (caudal), uma tensão maior pode ser necessária para que o cone de Taylor seja estável. Uma tensão muito elevada pode provocar instabilidades no cone de Taylor e a formação de contas. Na eletrofiação de uma solução de etilcelulose, usando uma mistura de tetrahidrofurano (THF) e dimetilacetamida (DMAc) como solventes, foram obtidos valores para a tensão crítica entre 4 a 19 kV, em função das diferentes razões de solvente THF/DMAc usadas nas soluções [134]. O aumento da tensão crítica foi atribuído ao aumento da tensão superficial e da viscosidade da solução. As forças eletrostáticas repulsivas no jato irão estirar a solução viscoelástica. Se a tensão aplicada for mais elevada, a maior quantidade de carga na superfície do jato fará com que este seja acelerado mais rapidamente e maior volume de solução será retirado da ponta da agulha. Conseqüentemente, a morfologia das fibras obtidas na eletrofiação pode ser controlada alterando a tensão aplicada.

É esperado que, na maioria dos casos, a aplicação de tensões mais elevadas implique a formação de fibras de menor diâmetro devido ao maior estiramento da solução polimérica como resultado do aumento das forças eletrostáticas repulsivas no jato, bem como do campo elétrico mais intenso. No entanto, a forma como a tensão aplicada influencia o diâmetro das fibras formadas não é consensual e diferentes autores chegaram a conclusões distintas [38]. Por exemplo, foi verificado que um incremento da tensão e do campo elétrico tem como efeito reduzir o diâmetro das fibras [135] [136].

Katti *et al.* [99] relataram uma diminuição inicial no diâmetro da fibra de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) de 900 para 450 nm, com o aumento do potencial elétrico de 8 para 10 kV (intensidade do campo elétrico de 0.4 para 0.5 kV/cm). Por outro lado, Reneker e Chun [85], não encontraram uma influência significativa da tensão no diâmetro das fibras obtidas durante a eletrofição de soluções de poliestireno (PEO). Outros autores sugeriram que, ao serem aplicadas tensões mais altas, a quantidade de solução ejetada é maior, favorecendo a formação de fibras de maior diâmetro.

Zhang *et al.* [137], na eletrofição de fibras de poli(álcool vinílico) (PVA), verificaram que o diâmetro médio das fibras eletrofiadas aumentava ligeiramente com o aumento do campo elétrico aplicado, e que a distribuição de diâmetros das fibras era mais estreita para tensões mais baixas, Figura 23. Aumentar a tensão aplicada aumentará a força repulsiva eletrostática no jato de fluido, que favorece a formação de fibras mais finas. Por outro lado, a solução será removida da ponta do capilar mais rapidamente à medida que o jato é ejetado do cone de Taylor, resultando no aumento do diâmetro da fibra [137]. Para tensões superiores a 13 kV, observaram descargas de corona, impossibilitando a eletrofição.

Yordem *et al.* [138], verificaram, na eletrofição de fibras de poliacrilonitrilo (PAN), que o diâmetro da fibra é uma função da tensão aplicada, mas essa influência é dependente da concentração da solução polimérica e da distância entre a agulha e o coletor, o que demonstra a interação entre os vários parâmetros no processo de eletrofição. Para concentrações elevadas não foram observadas variações significativas no valor do diâmetro médio das fibras com o valor da tensão aplicada.

Para uma tensão mais baixa, a redução na aceleração do jato e o campo elétrico mais fraco podem aumentar o tempo que o jato demora desde a ponta da agulha até ao coletor, favorecendo a formação de fibras mais finas. Neste caso, uma tensão próxima do valor da tensão crítica para a eletrofição pode ser favorável para obter fibras mais finas. O aumento da tensão tem dois efeitos opostos: por um lado, fibras de menor diâmetro devido à maior intensidade do campo elétrico e, por outro lado, fibras de maior diâmetro devido ao aumento da velocidade do jato. Matabola e Moutloal [139], obtiveram um diâmetro inicialmente crescente de fibras de fluoreto de polivinilideno (PVDF) quando a tensão foi incrementada até aos 16 kV, seguido de uma diminuição no diâmetro das fibras com o aumento da tensão até aos 18 kV.

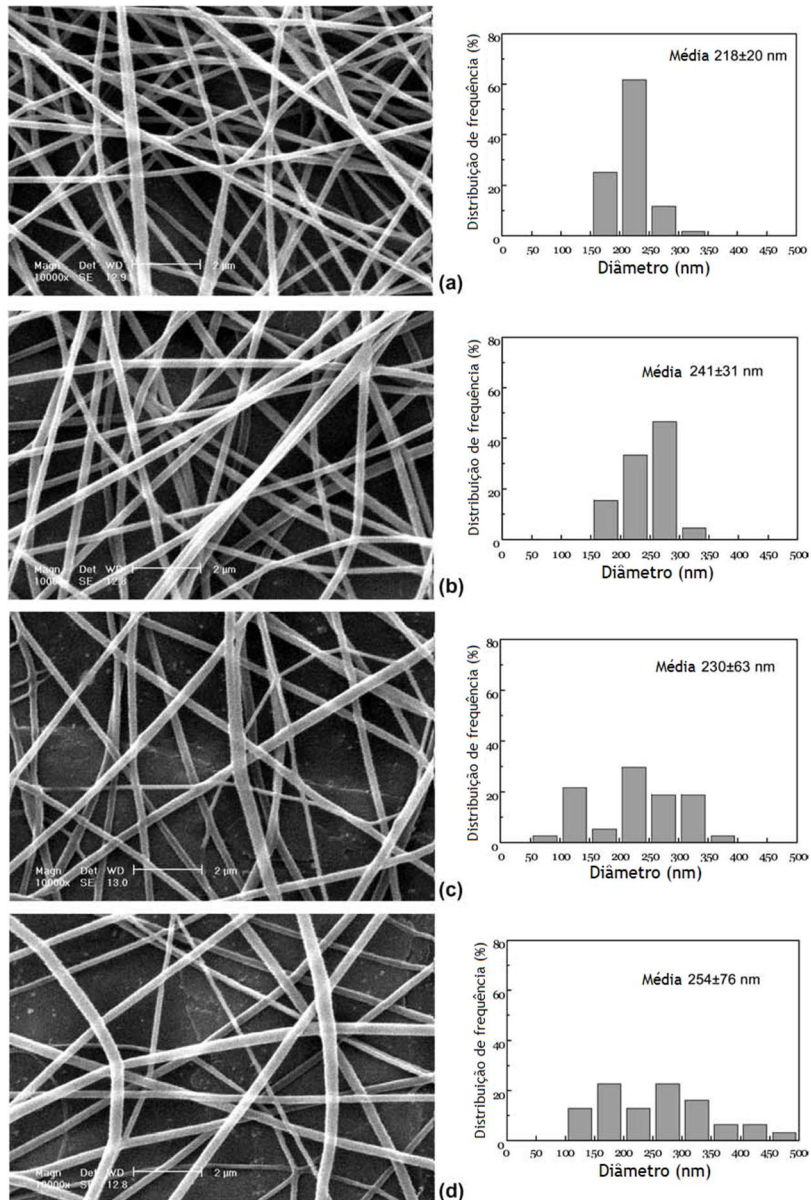


Figura 23 - Efeito da tensão na morfologia e na distribuição dos diâmetros das fibras eletrofiadas a partir de uma solução de PVA/água com uma concentração de 7.4% (m/m). Tensão: (a) 5 kV; (b) 8 kV; (c) 10 kV; (d) 13 kV (adaptado da ref. [137]).

Para tensões mais elevadas, verificou-se que há uma tendência maior para a formação de contas [97] [99] [121] [135]. Foi também relatado que a forma das contas é alterada do tipo fusiforme para esférica com tensões crescentes [104]. Como as tensões mais elevadas provocam um maior estiramento do jato, o número de contas formadas deve ser reduzido [140]. O aumento da densidade das contas como resultado do aumento da tensão pode ser consequência de um aumento da instabilidade do jato à medida que o cone de Taylor se retrai, como resultado do maior volume de solução que é retirado da ponta da agulha [97] [104].

O campo elétrico tem influência na trajetória descrita pelo jato eletricamente carregado, durante o processo de eletrofiação. Têm sido realizadas tentativas para controlar o jato através da alteração do perfil do campo elétrico entre o ponto onde se desenvolve o cone de Taylor e o coletor [98]. Este controle, pode ser conseguido usando elétrodos auxiliares ou alterando a orientação ou a forma do coletor. Nanofibras alinhadas ou mantos de nanofibras padronizados podem ser obtidos por manipulação do campo elétrico.

#### **2.1.2.3.2.2. Caudal**

O caudal da solução polimérica na seringa é um parâmetro importante do processo, uma vez que influencia a velocidade do jato e a taxa de transferência do material. Para uma determinada tensão, existe um valor do caudal ideal para manter o cone de Taylor estável. Maiores caudais contribuem para uma maior taxa de produção do processo de eletrofiação, mas, no entanto, podem ter efeitos adversos na morfologia das fibras se não forem controlados adequadamente. Quando o caudal é incrementado, há um aumento correspondente no diâmetro da fibra ou no tamanho das contas, pois existe um maior volume de solução que é retirado da ponta da agulha [104]. Por exemplo, Megelski *et al.* [141], determinaram o efeito do caudal na morfologia e tamanho das fibras de PS. Os autores observaram a formação de contas para caudais superiores a 0,1 mL/min e um aumento do diâmetro da fibra quando o caudal aumentou. Ghelich *et al.* [142], também relataram observações semelhantes, de aumento do diâmetro da fibra com o aumento do caudal.

No entanto, há um limite para o aumento do diâmetro da fibra devido ao maior caudal da solução na agulha/capilar. Se o caudal é igual à taxa a que a solução é removida da ponta da agulha pelo jato de eletrofiação, tem que haver um aumento correspondente nas cargas quando o caudal é incrementado. Em consequência, existe um aumento correspondente no estiramento da solução, contrariando o aumento do diâmetro devido ao aumento de volume. Schoenmaker *et al.* [143], na eletrofiação de fibras de poliamida 4.6 (PA46), obtiveram, inicialmente, fibras de diâmetro crescente quando o caudal foi incrementado de 2 para 4,5 mL/h, seguido de uma diminuição no diâmetro das fibras para caudais superiores a 4,5 mL/h. A diminuição do diâmetro médio das fibras para caudais mais altos foi justificada pelo aumento da quantidade de cargas, de acordo com o aumento do caudal. Zhang *et al.* [137], estudaram, entre outros parâmetros, a influência do caudal na morfologia de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) obtidas por eletrofiação de soluções aquosas de PVA, com concentrações entre 6 e 8% (m/m). Para caudais mais elevados, 0.3 ml/h, observaram a formação de contas fusiformes nalgumas fibras, Figura 24. Atribuíram esta alteração na morfologia das fibras, ao facto da taxa de entrega da solução para a ponta do capilar, exceder a taxa à qual a solução foi removida pelas forças elétricas, resultando num jato sustentado, mas instável.

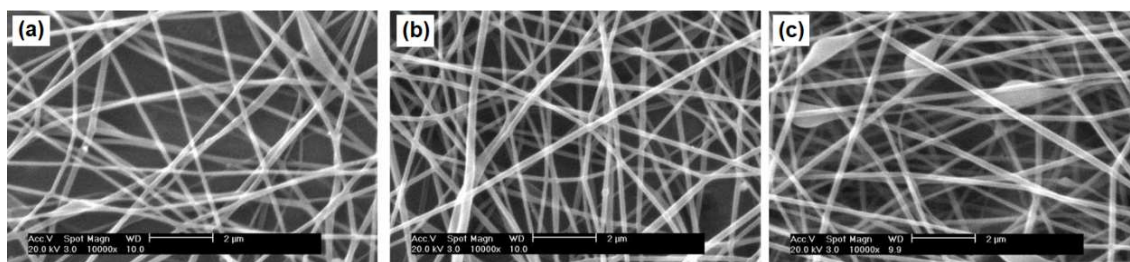


Figura 24 - Imagens SEM de nanofibras de PVA obtidas a partir da eletrofiação de uma solução aquosa de PVA, com concentração de 7% (m/m), para diferentes caudais: (a) 0.1 ml/h; (b) 0.2 ml/h; (c) 0.3 ml/h (adaptado da ref. [137]).

Devido ao maior volume de solução retirado da ponta da agulha, o jato levará mais tempo para secar. Com o aumento do caudal, a velocidade do jato será maior, os solventes podem não ter tempo suficiente para evaporar antes do jato chegar ao coletor. Os solventes residuais nas fibras depositadas no coletor, podem fazer com que as fibras se fundam quando ficam em contacto, formando teias. É preferível um caudal mais baixo, pois o solvente terá mais tempo para evaporar [72] [142] [144].

#### 2.1.2.3.2.3. Distância agulha-coletor

O estiramento do jato de solução de polímero ocorre entre a ponta da agulha, onde o cone de Taylor é formado, e o coletor. Assim, é de esperar que a distância entre a agulha e o coletor tenha uma influência direta no tempo de voo e na intensidade do campo elétrico a que o jato é submetido. Por sua vez, o tempo de voo e a intensidade do campo elétrico têm influência no processo de eletrofiação e no diâmetro e morfologia das fibras resultantes. Durante a formação da fibra, a trajetória do jato carregado, entre a ponta da agulha e o coletor, deve ter uma duração suficiente para que a maioria dos solventes sejam evaporados. A secagem inadequada da fibra é atribuída à distância insuficiente entre a ponta da agulha e o coletor. Para distâncias insuficientes, o tempo de secagem não é suficientemente longo para que ocorra a evaporação do solvente antes que as fibras sejam depositadas no coletor e, conseqüentemente, fibras parcialmente secas com interseções e fibras fundidas são observadas, bem como uma estrutura muito compacta [145]. É indispensável uma distância mínima entre a ponta da agulha e o coletor, de modo a assegurar o tempo necessário para que ocorra a evaporação completa do solvente e a secagem da fibra antes desta chegar ao coletor. Em montagens que tenham o coletor colocado muito perto ou muito afastado, pode ocorrer a formação de contos. A não evaporação completa do solvente resulta, muitas vezes, em fibras que se fundem quando são depositadas no coletor e a uma diminuição da porosidade no manto de nanofibras obtido. Buchko *et al.* [146], relataram que uma distância entre a agulha e o coletor extremamente baixa (0.5 cm) pode fazer com que as fibras se fundam, nos pontos onde entram em contacto, Figura 25, como resultado do excesso de solvente que existe nas fibras depositadas.

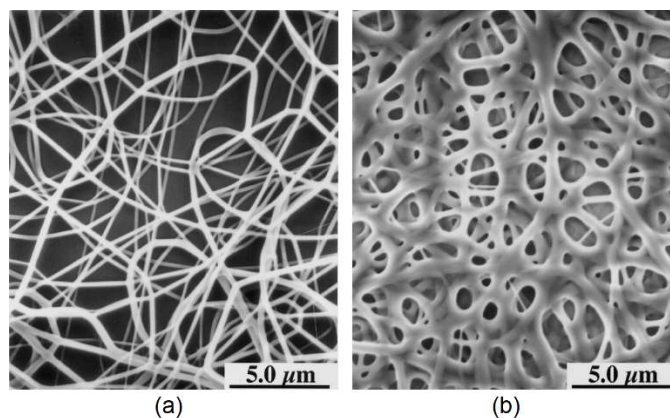


Figura 25 - Imagens SEM de nanofibras de poliamida 6 (PA6) obtidas por eletrofiação com uma distância da agulha ao coletor de: (a) 2 cm e (b) 0.5 cm (adaptado da ref. [146]).

O aumento da distância da agulha ao coletor resulta em maiores tempos de voo e de evaporação do solvente, o que tende a diminuir a formação de contas e o diâmetro médio das fibras [36] [140] [144] [147]. Contudo, para um valor de tensão fixo, um aumento da distância da agulha ao coletor contribui para uma diminuição da intensidade do campo elétrico e o estiramento a que o jato é sujeito também é afetado. Portanto, à medida que a distância da agulha ao coletor é progressivamente aumentada, a partir de uma distância relativamente pequena, o diâmetro médio da fibra começa por diminuir, atingindo um valor mínimo, e depois aumenta à medida que a distância da agulha ao coletor continua a aumentar [147], Figura 26.

Dependendo das propriedades da solução, as variações na distância agulha-coletor podem ser mais ou menos significativas na morfologia da fibra. Dhanalakshmi *et al.* [136], estudaram a variação do diâmetro das fibras de poliamida 11 (PA11), obtidas por eletrofiação, para distâncias da agulha ao coletor entre 5 e 15 cm. Para baixas concentrações, observaram que o diâmetro médio da fibra diminuiu com o aumento da distância. No entanto, na eletrofiação de fibras de PA11, a partir de soluções de 15 e 20 % (m/v), o diâmetro da fibra aumentou com o aumento da distância da agulha ao coletor. Em alguns casos, a alteração da distância não tem efeito significativo no diâmetro da fibra. Contudo, foi observado a formação de contas quando a distância era muito baixa [141]. A formação de contas pode ser o resultado do aumento da intensidade do campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor, aumentando a instabilidade do jato [97]. Uma distância agulha-coletor maior, significa que o tempo de voo é maior, logo mais tempo para a solução ser estirada antes de ser depositada no coletor [70]. No entanto, há casos em que, para uma distância maior, o diâmetro da fibra aumenta. Uma vez que devido à diminuição da força do campo elétrico o estiramento das fibras será menor [135]. Alguns autores argumentam que a diminuição da distância agulha-coletor tem um efeito semelhante, no diâmetro da fibra, ao do aumento da tensão [43] [112], Figura 27. Deve ser considerada uma distância ótima para permitir a solidificação de nanofibras funcionais.

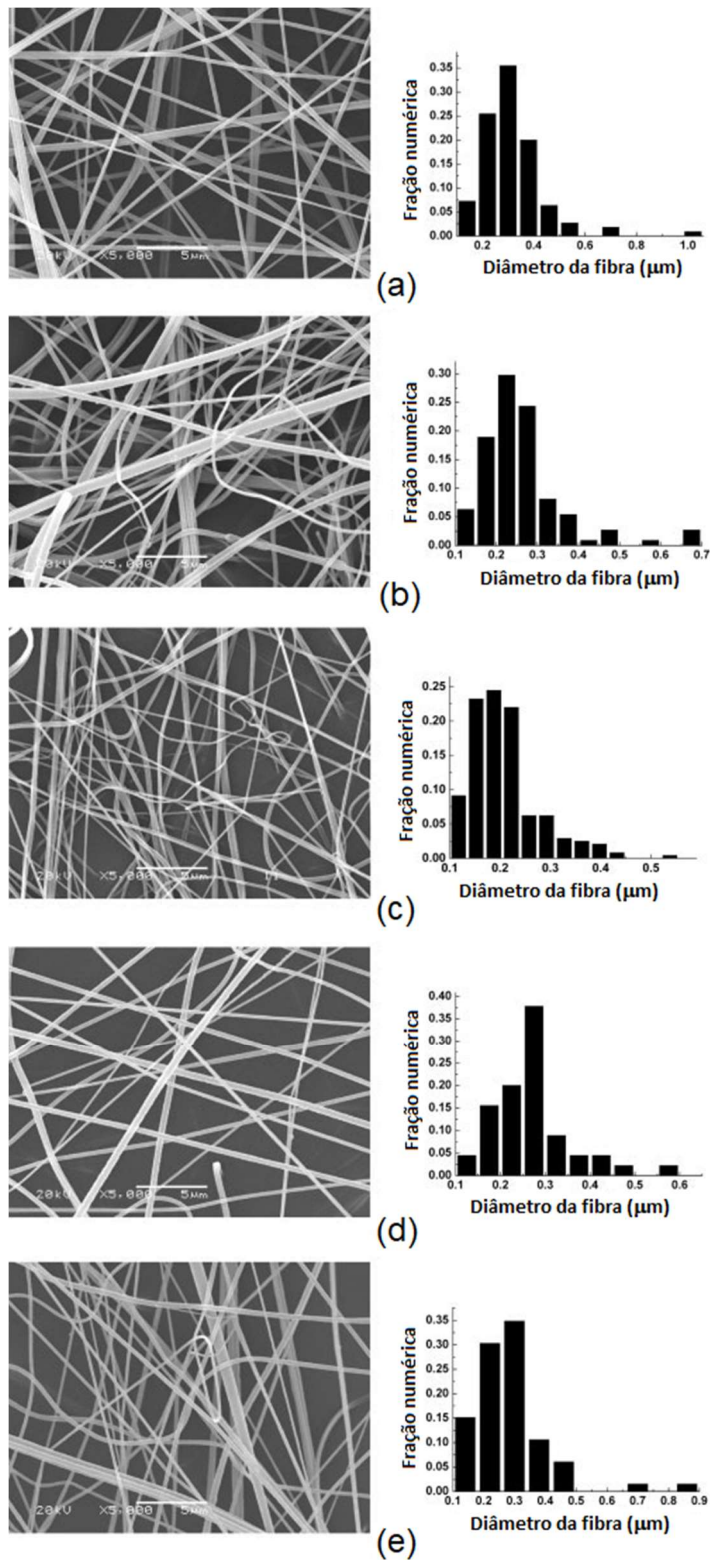


Figura 26 - Imagens SEM e distribuições dos diâmetros de nanofibras de PES eletrofiadas a partir de soluções de PES/DMF, com concentração de 27% (m/m), com distâncias ao coletor de: (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25 e (e) 30 cm (adaptado da ref. [147]).

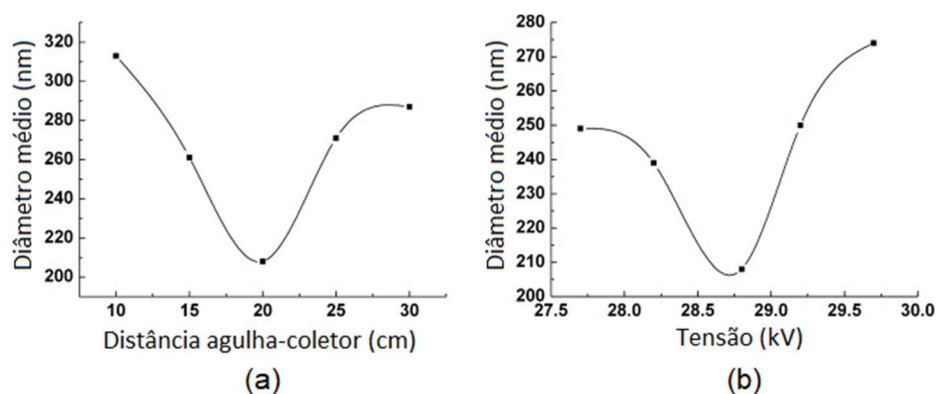


Figura 27 - Variação do diâmetro médio de nanofibras de PES, eletrofiadas a partir de soluções de PES/DMF, com uma concentração de 25% (m/m), e um caudal de 6.0 mL/h, em função: (a) da distância ao coletor, para uma tensão de 28.8 kV; (b) da tensão aplicada, para uma distância ao coletor de 20 cm (adaptado da ref. [147]).

#### 2.1.2.3.2.4. Tipo de coletor

O coletor tem um papel importante na técnica de eletrofição, pois serve de suporte condutor onde as fibras são depositadas. É necessário que exista um campo elétrico entre a agulha e o coletor para se iniciar o processo de eletrofição. Deste modo, na maioria dos sistemas de eletrofição, a placa coletora ou coletor é feita de material condutor, por exemplo, uma folha de alumínio eletricamente ligada à terra, de modo a que exista uma diferença de potencial estável entre a ponta da agulha, onde tem início o processo de eletrofição (formação do cone de Taylor), e o coletor. Nos casos em que é usado um material não condutor como coletor, as cargas elétricas transportadas pelo jato carregado vão acumular-se rapidamente no coletor [148] [149]. De modo que, com um coletor não condutor obtém-se uma menor densidade de empacotamento, devido ao aumento da força repulsiva resultante das cargas acumuladas no coletor à medida que mais fibras vão sendo depositadas. Para aumentar a densidade das fibras depositadas eletricamente, é sugerida a utilização dum coletor com maior condutividade elétrica. A utilização de coletores metálicos e condutores permite a redução das cargas e, portanto, das forças repulsivas entre as fibras. Mesmo para um coletor condutor, quando a taxa de deposição é alta e o manto de nanofibras é suficientemente espesso, também haverá acumulação de cargas residuais no manto, uma vez que as nanofibras de polímero, geralmente, não são condutoras.

Experiências realizadas com coletores porosos, mostraram que o manto de fibras depositadas tinha uma densidade de empacotamento mais baixa, em comparação com a que se obtinha com a utilização de superfícies lisas, como folhas de metal. Este resultado foi atribuído à difusão e taxa de evaporação dos solventes residuais nas fibras depositadas. Num coletor poroso, há uma evaporação mais rápida dos solventes residuais, devido à maior área superficial, enquanto que nas superfícies lisas pode ocorrer a acumulação de solventes em redor das fibras, devido à baixa taxa de evaporação. A absorção e difusão dos solventes residuais nas fibras, pode dar lugar a uma estrutura com uma maior densidade de empacotamento [149]. Como as fibras secam mais rapidamente num coletor poroso, é mais provável que as cargas residuais permaneçam na fibra,

o que irá repelir as fibras subsequentes. Por outro lado, numa superfície lisa, os solventes residuais facilitam a condução das cargas elétricas para o coletor.

O tipo de coletor tem uma influência significativa no alinhamento das fibras obtidas no processo de eletrofição. Numa placa de metal condutora, habitualmente usada como coletor, as fibras eletrofiadas são depositadas aleatoriamente formando um manto fibroso de não-tecido. É possível obter fibras alinhadas usando um coletor dinâmico, acionado mecanicamente como, por exemplo: tambor cilíndrico rotativo [130] [150], configuração simples que permite fabricar uma área extensa de fibras alinhadas, tambor de fios [151] e disco rotativo [152] [153], com os quais é possível obter fibras com elevado grau de alinhamento [154], Figura 28. Verificou-se que as fibras produzidas nestes coletores também se apresentavam mais secas, tinham menos solvente residual. Alguns bons solventes, como a dimetilformamida (DMF), usados na preparação de soluções de vários polímeros, têm um ponto de ebulição alto o que pode resultar em humidade nas fibras depositadas no coletor (as fibras podem ficar fundidas nos pontos de contacto). Num coletor constituído por um tambor cilíndrico em rotação, as fibras depositadas, ainda húmidas, têm mais tempo para o solvente residual evaporar à medida que o coletor roda a uma velocidade angular constante, o que irá melhorar a morfologia da fibra e permitir a obtenção de nanofibras com diâmetros reduzidos e diferenciadas [130].

Teo e Ramakrishna [155] produziram feixes curtos de nanofibras paralelos entre dois pontos, usando duas lâminas de aço a um potencial negativo (3 cm de distância). Li *et al.* [156] usaram uma configuração de elétrodos paralelos, constituído por duas tiras de material condutor ligadas à terra, que permitiu criar fibras com elevado grau de alinhamento, mas com comprimento limitado pela distância de separação dos dois elétrodos, e que podem ser facilmente transferidas para outro substrato.

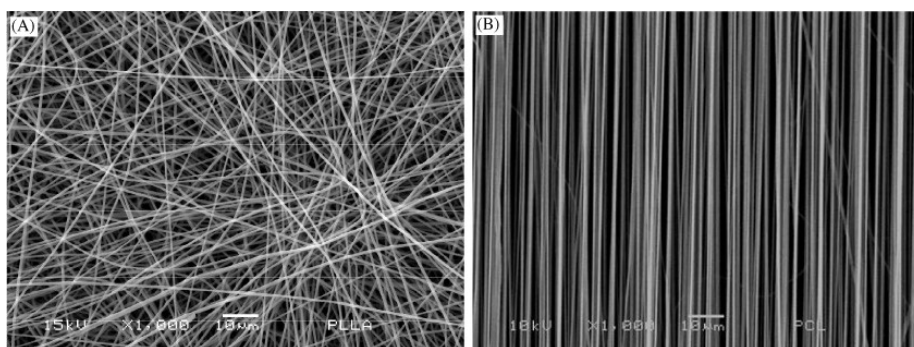


Figura 28 - Imagens SEM de nanofibras semi-cristalinas de PLLA, orientadas aleatoriamente - coletor plano (A) e alinhadas - coletor rotativo (B) (adaptado da ref. [154]).

### 2.1.2.3.3. Parâmetros ambientais

Para além dos parâmetros da solução e de processamento, existem também parâmetros ambientais tais como a humidade e a temperatura. Foram realizados vários estudos experimentais para examinar os efeitos dos parâmetros ambientais no processo de eletrofição.

Para valores elevados de humidade relativa, é provável que ocorra a condensação de água na superfície da fibra durante a eletrofição. Assim, a humidade relativa pode influenciar, significativamente, a morfologia das fibras eletrofiadas quando o polímero é dissolvido em solventes voláteis [141]. Experiências usando poliestireno (PS) dissolvido em tetrahidrofurano (THF), mostraram que quando a humidade relativa era inferior a 50%, as fibras apresentavam uma superfície lisa. No entanto, com um aumento da humidade, começaram a aparecer pequenos poros circulares na superfície das fibras eletrofiadas [157]. A humidade ambiente também tem influência na taxa de evaporação do solvente no jato de solução de polímero. A evaporação de um solvente será mais rápida para valores de humidade relativa mais baixos.

A temperatura da solução pode facilitar o processo de eletrofição e a qualidade das fibras. Wang *et al.* [158] estudaram os efeitos da temperatura da solução no processo de eletrofição. A eletrofição foi realizada a partir de soluções de poliácridonitrilo/dimetilformamida (PAN/DMF) para várias temperaturas (compreendidas entre a temperatura ambiente e 88.7 °C). Observaram que, com o aumento da temperatura da solução, os diâmetros das fibras eram menores devido à diminuição dos valores da viscosidade e da tensão superficial e ao aumento da condutividade da solução. Também verificaram que a tensão crítica para o processo de eletrofição era reduzida com o aumento da temperatura da solução (maior energia cinética das moléculas na solução). Mit-uppatham *et al.* [159] investigaram o efeito da temperatura da solução de polímero na eletrofição de fibras de poliamida 6 (PA6). Observaram que, com o aumento da temperatura, entre 25 e 60 °C, o diâmetro médio das fibras foi reduzido. Justificaram esta variação com a diminuição da viscosidade das soluções do polímero para temperaturas mais elevadas. A temperatura tem influência na taxa de evaporação do solvente, na solubilidade do polímero e na viscosidade da solução de polímero. Para uma temperatura mais elevada, a viscosidade da solução será menor e as forças de repulsão de Coulomb na solução são capazes de exercer uma força maior de estiramento na solução, resultando em fibras de menor diâmetro [159].

De Vrieze *et al.* [160] estudaram a influência da temperatura ambiente, em vez da temperatura da solução, na eletrofição e, observaram que os diâmetros médios das fibras de poli(vinil pirrolidona) (PVP) e de acetato de celulose (AC) aumentaram quando a temperatura ambiente aumentou de 10 para 20 °C, e depois diminuíram quando a temperatura aumentou para os 30 °C. Justificaram os resultados obtidos a partir da dependência da taxa de evaporação do solvente e da viscosidade da solução com a temperatura. Por um lado, com o aumento da temperatura aumenta a taxa de evaporação do solvente, resultando num rápido aumento da viscosidade da solução, o que tende a produzir fibras de maior diâmetro. Por outro lado, com o aumento da temperatura a viscosidade da solução diminui, o que favorece a formação de fibras mais finas.

## 2.2. Produção de nanofibras de poliamida 6, 6.6 e 11 por eletrofiação

### 2.2.1. Introdução

A versatilidade do processo, simplicidade, e, essencialmente, as propriedades dos materiais obtidos por eletrofiação levaram os investigadores a estudar a eletrofiação de uma grande variedade de polímeros, simples ou em combinação, e a sua aplicação como nanomateriais. Como resultado da elevada razão área superficial/volume, elevada porosidade, e pequeno tamanho dos poros inerente aos não-tecidos obtidos por eletrofiação, estas estruturas encontram aplicações em roupas de proteção, filtração, membranas, fibras de reforço em materiais compósitos, aplicações óticas e eletrônicas, dispositivos biomédicos, suporte para engenharia de tecidos e modelos para a formação de fibras ocas com diâmetros internos na escala nanométrica. Os polímeros naturais que foram eletrofiados com sucesso, incluem, entre outros, a quitosana [53] [107] [9], ácido hialurónico [83], proteínas de seda [102], etil-celulose [134], gelatina [100] e lecitina [11]. Nas últimas décadas, a lista de polímeros sintéticos investigados e utilizados na obtenção de nanofibras por eletrofiação é vasta: poliamida 6 [161] [159] [162], poliamida 6.6 [163] [15] [164], poliamida 11 [136] [165], poli(álcool vinílico) [54] [135] [137], poli (óxido de etileno) [98] [132], poli (vinil pirrolidona) [122], poliacrilonitrilo [109] [126] [138] [158], poliestireno [105], polieterimida [166], acetato de polivinil [167], polissulfona [144], fluoreto de polivinilideno [139], poli(ácido L-láctico) [78] [82], policaprolactona [90], polietilenoglicol [168], entre muitos outros.

Os trabalhos de investigação que conduziram à presente tese incidiram sobre a eletrofiação de nanofibras de poliamida 6 (PA6), poliamida 6.6 (PA6.6) e poliamida 11 (PA11). A poliamida, também conhecida por nylon, foi a primeira fibra sintética comercializada e tem sido amplamente utilizada como um importante plástico em engenharia, devido às boas propriedades mecânicas. As fibras de poliamida têm sido produzidas por métodos tradicionais, tais como fusão, fiação húmida e seca, e estão disponíveis, entre outras, na forma de granulado, monofilamento e multifilamento. Os diâmetros das fibras produzidas por esses métodos variam entre 10 e 500  $\mu\text{m}$ .

Os diâmetros das fibras obtidas por eletrofiação variam, tipicamente, de algumas dezenas a algumas centenas de nanómetros, mas também foram obtidas fibras com diâmetro inferior a 10 nm. Huang *et al.* [169] produziram nanofibras de poliamida 4.6 (PA4.6) com diâmetros de 1.6 nm, a partir de soluções contendo 2% (m/m) de poliamida 4.6 em ácido fórmico e uma pequena quantidade de piridina (tipicamente, 45  $\mu\text{L}$  em 10 mL de solução), para aumentar a condutividade da solução. Teoricamente é possível determinar o valor do diâmetro mínimo da fibra que é possível obter a partir do tamanho da molécula de polímero, que, geralmente, é de alguns décimos de nanómetro. Se a fibra tiver seis ou sete cadeias de polímero na sua secção

transversal, o seu diâmetro mínimo será de cerca de 1.2 nm [169]. Quando se procura obter uma maior área de superfície específica, são preferíveis diâmetros mais pequenos.

### 2.2.2. Eletrofiação de poliamida 6

Como vimos anteriormente, existe uma ampla variedade de parâmetros, incluindo parâmetros da solução, do processo e ambientais, que têm influência no processo de eletrofiação e nas propriedades das fibras formadas. Têm sido realizados diversos estudos, conduzidos por vários grupos de investigação, para determinar o efeito dos diferentes parâmetros nas propriedades das fibras obtidas por eletrofiação, como a morfologia e o diâmetro da fibra. Relativamente às fibras de poliamida 6 (PA6), estes estudos foram realizados, nomeadamente, por Mit-uppatham *et al.* [106] [159] e por Supaphol *et al.* [162] [170].

A concentração de poliamida na solução é um dos fatores mais importantes e com maior impacto na morfologia das nanofibras de poliamida eletrofiadas. Usualmente, a gama de concentrações das soluções de poliamida 6 usadas em eletrofiação, encontra-se no intervalo 15 – 25 % (m/m) [161]. No entanto, vários estudos mostraram que os valores de concentração de PA6 que permitem obter fibras lisas com secção transversal circular e sem defeitos, dependem do peso molecular da poliamida 6 e do sistema solvente usados na preparação da solução.

Mit-uppatham *et al.* [159], estudaram os efeitos das condições da solução sobre a aparência morfológica e o diâmetro médio das fibras eletrofiadas de poliamida 6. Nestes estudos experimentais, usaram três tipos diferentes de resinas, *pelletes*, de PA6, com massas moleculares médias ponderadas de 17000, 20000 e 32000 g/mol. As soluções que usaram na eletrofiação de fibras de PA6 foram preparadas dissolvendo cada tipo de resina numa quantidade especificada de ácido fórmico (85% (v/v)), para obterem soluções com diferentes concentrações: 10 a 46% (m/v) para soluções de PA6 com pesos moleculares de 17000 e 20000 g/mol e, de 10 a 34% (m/v) para soluções de PA6 de 32000 g/mol. O efeito da adição de um sal iónico à solução polimérica, na morfologia das fibras eletrofiadas foi estudado para os sais: NaCl, LiCl e MgCl<sub>2</sub>. Adicionaram várias quantidades de sal, 1 a 5% (m/v), a uma solução de PA6/ácido fórmico com uma concentração de 32% (m/v). Estudaram o efeito do sistema solvente sobre as fibras obtidas usando uma mistura de ácido fórmico/m-cresol em várias proporções volumétricas (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50) na preparação das soluções de PA6. De modo a ilustrarem o efeito da temperatura da solução na morfologia das fibras de PA6, usaram soluções de PA6/ácido fórmico, com uma concentração de 20% (m/v), à temperatura de 30, 40, 50 e 60 °C. Na eletrofiação das várias soluções mantiveram constantes os valores da tensão aplicada (tensão contínua (DC) de 21 kV) e da distância entre agulha e o coletor de (10 cm). Encontraram uma dependência exponencial entre o diâmetro das fibras de PA6 eletrofiadas e a concentração da solução, Figura 29(a). A natureza desta dependência parece estar relacionada com o sistema polímero-solvente e as interações que se formam, por

exemplo, ligações por pontes de hidrogênio, que têm influência na viscosidade da solução. Fibras com menores diâmetros são obtidas para viscosidades baixas, mas a baixa viscosidade também promove, normalmente, a formação de contas nas fibras eletrofiadas. As contas nas fibras são frequentemente consideradas defeitos, alteram o desempenho mecânico das fibras e os parâmetros na eletrofiação são ajustados de modo a eliminá-las. Foi observado que a viscosidade das soluções de PA6/ácido fórmico, é diretamente proporcional à concentração da solução e ao peso molecular do polímero, com um crescimento exponencial [159], Figura 29(b). Adicionalmente, Mit-uppatham *et al.* [159], observaram um ligeiro aumento da tensão superficial e uma ligeira diminuição da condutividade com o aumento da concentração da solução. Em relação à dependência como a massa molecular da PA6, verificaram que a viscosidade da solução resultante aumentou consideravelmente com o aumento do peso molecular do polímero dissolvido, enquanto que não foram observadas variações significativas nos valores da tensão superficial e da condutividade das soluções [159]. A concentração, a massa molecular e a viscosidade, são as três propriedades que determinam a capacidade de se formarem fibras a partir da solução polimérica.

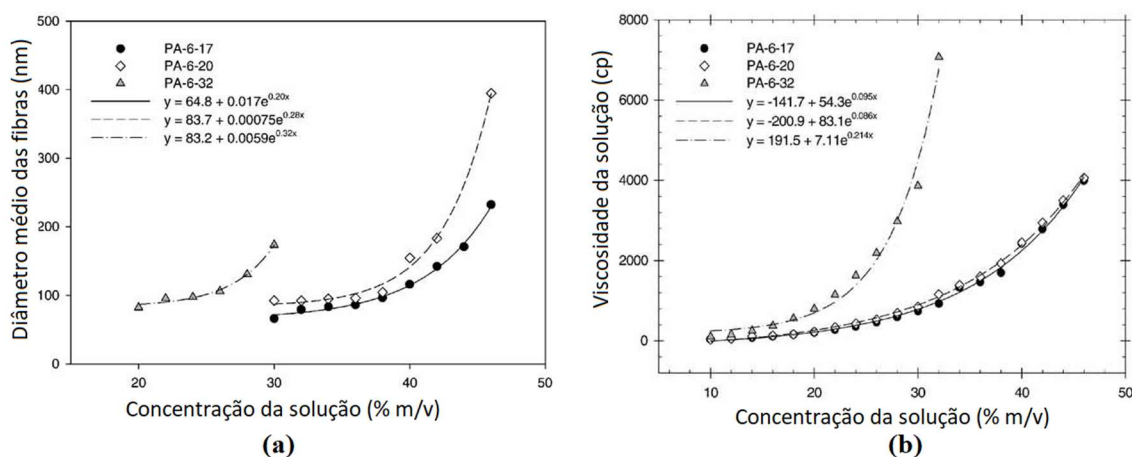


Figura 29 - (a) Diâmetro médio das fibras e (b) viscosidade da solução em função da concentração de PA6, para soluções de PA6 em AF(85% (v/v)), preparadas a partir de PA6 com três massas moleculares médias diferentes: PA-6-17 (17000 g/mol); PA-6-20 (20000 g/mol) e PA-6-32 (32000 g/mol). (adaptado da ref. [159])

Como foi referido anteriormente, a quantidade de entrelaçamentos das cadeias de polímero, função da concentração e do peso molecular do polímero na solução, não é o único fator que determina a morfologia das fibras formadas. Geralmente a formação de fibras com contas é associada a soluções de baixa viscosidade, mas também é dependente da intensidade do campo elétrico e do sistema de solventes onde é dissolvido o polímero, incluindo a volatilidade do solvente e a relação de mistura dos solventes, quando são utilizados mais do que um solvente na preparação da solução. Mit-uppatham *et al.* [159] observaram, para soluções com baixa concentração (concentrações de PA6(17000 g/mol)/AF(85% (v/v)) de 10 a 18% (m/v)) ou baixa viscosidade (entre 39.2 e 157 cP), a presença de um elevado número de gotículas de dimensão sub-micrométrica. E que, o aumento da concentração da solução para 22% (m/v) (aumento da viscosidade para 277 cP) resultou no desaparecimento das gotículas discretas e a formação de

uma combinação de fibras lisas e fibras com contas. Para uma solução de 34% (m/v) (ou viscosidade de 1332 cP), apenas se formaram fibras uniformes, sem contas. Das várias experiências que realizaram, Mit-uppatham et al. [159] concluíram que o parâmetro com maior influência na morfologia das fibras eletrofiadas era a viscosidade da solução, havendo um valor crítico de viscosidade a partir do qual ocorre apenas a formação de nanofibras uniformes (sem contas). Heikkila e Harlin [171] também concluíram que a viscosidade da solução é o principal parâmetro na determinação do diâmetro das nanofibras eletrofiadas, embora tenham verificado que o teor de sais adicionados à solução e a intensidade do campo elétrico também tiveram uma forte contribuição para o diâmetro das fibras.

Modificações na morfologia das fibras obtidas na eletrofiação, também podem ser conseguidas usando aditivos que alterem as propriedades físicas da solução polimérica, principalmente a sua condutividade [169]. Podem ser adicionados sais, polieletrólitos, surfactantes (aniônicos ou catiónicos) ou outros aditivos. O aumento da condutividade da solução leva a uma maior densidade de carga média na solução, que elimina a instabilidade de Rayleigh axissimétrica e aumenta a instabilidade de chicoteamento (*whipping*), levando à formação de fibras livres de contas e com menores diâmetros. Contudo, também é possível ocorrer o efeito inverso, o aumento da condutividade pode resultar num aumento do diâmetro médio das fibras, como foi observado, por Mit-uppatham *et al.* [159], na eletrofiação de soluções de poliamida 6 em ácido fórmico, às quais foram adicionadas várias concentrações de sais inorgânicos (NaCl, LiCl e MgCl<sub>2</sub>). O mesmo efeito foi observado por Supaphol *et al.* [170], na eletrofiação de soluções de poliamida 6 em ácido fórmico (85% (v/v)), quando adicionaram concentrações crescentes de NaCl, entre 1% e 5% (m/v), o diâmetro médio das fibras aumentou. A adição destes sais inorgânicos resulta numa redução significativa dos valores da viscosidade e um aumento considerável da condutividade das soluções. O aumento da concentração de sal resultou no aumento da força eletrostática e, conseqüentemente, também num aumento da taxa de fluxo de massa, o que fez com que os diâmetros das fibras fossem maiores, apesar do aumento da força de repulsão de Coulomb, que deveria resultar na eletrofiação de fibras mais finas [170] [159]. O efeito da adição de um surfactante não-iônico, Triton-X100, a soluções de PA6, com uma concentração de 15% (m/m), em ácido fórmico e numa mistura de ácido fórmico/diclorometano (numa proporção volumétrica de 2:1), usadas na obtenção de mantos de nanofibras de PA6, foi investigado por Beigmoradi *et al.* [172]. A adição do surfactante resultou na diminuição do diâmetro médio das fibras e na dimensão média dos poros nos mantos de nanofibras eletrofiadas. Ao compararem as fibras obtidas a partir de soluções com diferentes sistemas solvente, AF e misturas de AF/DCM, mas com a mesma concentração de surfactante, Triton-X100, concluíram que a presença de DCM como não solvente na solução polimérica, levou ao aumento do diâmetro médio das fibras. Verificaram que ao aumentar a concentração de surfactante (entre 0 e 20% (m/m), em relação à massa de PA6 na solução), além de aumentar a uniformidade das nanofibras também melhora a qualidade dos mantos de nanofibras obtidos (maior hidrofiliidade e permeabilidade) [172].

Vários trabalhos mostraram que o efeito da tensão, da distância da agulha ao coletor e da intensidade do campo elétrico, no diâmetro das nanofibras eletrofiadas não é linear. Foi observado, por vários autores, variações diferentes no diâmetro médio das fibras à medida que aumentavam a intensidade do campo elétrico usado durante a eletrofiação. A intensidade do campo elétrico pode ser modificando, alterando a tensão aplicada ou a distância entre a agulha/capilar e o coletor. Por um lado, a diminuição observada no diâmetro das fibras com o aumento do campo elétrico é explicada pelo aumento na intensidade das forças eletrostáticas a que o jato fica sujeito, e, por outro lado, o aumento observado no diâmetro é relacionado com o maior fluxo da solução [170]. O aumento do caudal da solução geralmente aumenta o diâmetro da fibra. Ojha *et al.* [173], verificaram que o diâmetro médio das nanofibras eletrofiadas aumentou com o aumento da taxa de alimentação e concluíram que o valor da taxa de alimentação mais favorável para a produção de nanofibras depende da massa molecular média da poliamida 6 utilizada, sendo maior para as soluções obtidas a partir da PA6 com maior massa molecular. Várias experiências confirmaram que existe um valor intermédio de tensão que permite obter fibras com menor diâmetro. A mesma dependência foi observada para a distância da agulha ao coletor. A partir desta gama de valores intermédios, a diminuição ou aumento da tensão ou da distância da agulha ao coletor, traduz-se num incremento do diâmetro das fibras.

Outros parâmetros do processo que afetam os diâmetros das fibras ou a sua morfologia incluem a polaridade da tensão aplicada [170] [106] [162], a temperatura [159] e a humidade ambiente [174] [161]. Foi observado [159] que um aumento da temperatura da solução durante a eletrofiação resulta numa diminuição do diâmetro médio das fibras. A eletrofiação realizada a temperaturas mais altas tem a vantagem de produzir fibras mais finas devido à redução da viscosidade da solução. A polaridade do eléctrodo que está em contacto com a solução polimérica pode ser positiva ou negativa. Foi observada a formação de fibras de maior diâmetro e com secção achatada quando eram usados eléctrodos negativos [170] [106] [162]. O aumento da humidade relativa durante o processo de eletrofiação de uma solução de PA6/AF/DCM teve como resultado a formação de fibras com menor diâmetro [174]. O mesmo resultado foi observado na eletrofiação de soluções de PA6 numa mistura de AF/AA [161].

A distribuição do diâmetro das fibras pode ser larga, isto é apresentar uma dispersão elevada dos valores medidos, e a sua largura depende dos parâmetros da solução e do processo. Distribuições largas do diâmetro das fibras foram observadas, por exemplo, para uma concentração de polímero elevada [175], com um caudal elevado, com um solvente altamente volátil. A distribuição do diâmetro das fibras obtidas por eletrofiação, assim como a variação do diâmetro ao longo da fibra depende da estabilidade do jato durante o processo.

Além da formação de fibras com contornos durante a eletrofiação, foram observadas outras alterações na morfologia das fibras. Podem formar-se fibras planas quando a superfície do jato seca mais rapidamente do que o núcleo, formando assim uma pele, que colapsa numa estrutura

semelhante a uma fita, à medida que o solvente evapora do núcleo [176]. Também é possível ocorrer a formação de poros na superfície das fibras. Tem sido observado que o número, diâmetro, forma e distribuição dos poros depende, por exemplo, da humidade do ar circundante e da volatilidade do solvente. Também foram observadas, em determinadas condições, a formação de estruturas de fibras ultrafinas, de menores dimensões, entre as nanofibras principais, formando uma teia contínua [177] [178]. Ding *et al.* [179] observaram este tipo de morfologia, Figura 30, a que chamaram *nanowebbs*, em nanofibras de poliamida 6 e poli(ácido acrílico) (PAA) e relataram que a sua formação estava relacionada com determinadas condições, tais como, alta tensão, baixa humidade relativa do ar e rápida separação de fases entre o polímero e o solvente. Ding *et al.* [179] atribuíram a formação de *nanowebbs* à separação de fases em gotículas carregadas geradas durante a eletrofição. Mantos de nanofibras poliméricas de poliamida 6, contendo esta mesma morfologia de “teia de aranha”, foram observadas, por Barakat *et al.* [180], após a adição de sais inorgânicos, NaCl, KBr e CaCl<sub>2</sub>, com uma concentração de 1,5% (m/m), à solução polimérica. Verificaram que, após a incorporação da “teia de aranha”, as propriedades mecânicas dos mantos de PA6 foram melhoradas e que a natureza hidrofóbica do manto de PA6 obtida foi fortemente alterada. A formação de nanofibras ultrafinas de PA6 foi investigada por Nirmala *et al.* [181] variando o valor da tensão aplicada. Estes observaram que a morfologia do tipo “teia de aranha” aparecia nas nanofibras de PA6 eletrofiadas apenas a partir de um determinado valor da tensão aplicada. Holzmeister *et al.* [177], afirmaram que a formação de *nanowebbs* é característico das poliamidas, e que ocorre para determinadas concentrações da solução polimérica. A presença de *nanowebbs* permite que os mantos de nanofibras de poliamida capturem partículas com tamanhos muito menores, apresentando um elevado potencial de aplicação como materiais para filtração [182].

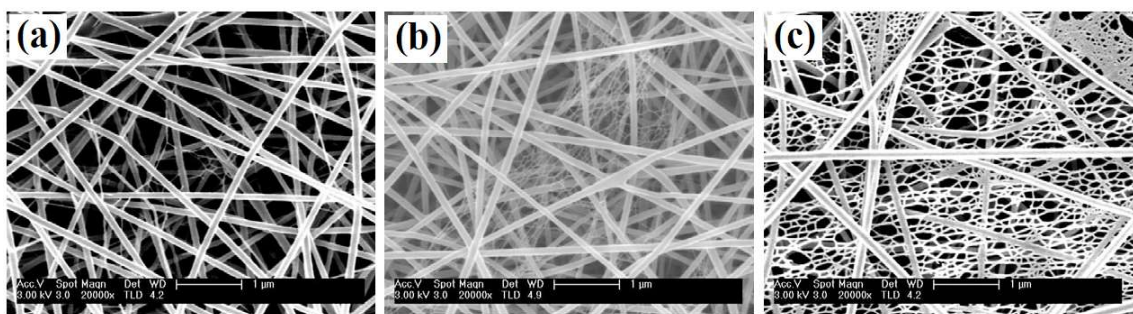


Figura 30 - Imagens SEM de fibras de PA6 eletrofiadas a partir de soluções de PA6/AF, com uma concentração de 15% (m/m), para uma distância de eletrofição de 15 cm, humidade relativa de 20% e tensão aplicada de: (A) 10 kV, (B) 20 kV e (C) 30 kV. (adaptado da ref. [179])

A própria estrutura interna da poliamida pode ser afetada pelo processo de eletrofição. É sabido que a poliamida 6 existe em duas formas cristalinas, forma  $\alpha$  e forma  $\gamma$ . A estrutura cristalina da forma  $\alpha$  consiste em cadeias poliméricas adjacentes orientadas em direções opostas, antiparalela, uma em relação à outra, maximizando assim as interações das ligações de hidrogénio. A forma  $\gamma$  consiste em cadeias poliméricas adjacentes orientadas paralelamente uma à outra, resultando em ligações de hidrogénio menos eficientes e, portanto, é uma forma

cristalina termodinamicamente menos favorável. Foram observadas alterações na estrutura cristalina e no grau de cristalinidade do polímero após a eletrofiação. A estrutura cristalina da poliamida 6 polimórfica é alterada durante a eletrofiação [176] [183] [184]. O tempo de formação das nanofibras na eletrofiação é menor do que o tempo necessário para que ocorra a cristalização da forma  $\alpha$ , levando à cristalização na forma  $\gamma$ . Uma taxa de evaporação mais rápida que a taxa de cristalização da forma estável  $\alpha$ , favorece a formação da forma  $\gamma$  durante o processo de eletrofiação, enquanto que taxas de evaporação mais lentas resultam na forma  $\alpha$  [185]. Controlando a atmosfera durante o processo de eletrofiação com diferentes concentrações de vapor de solvente, Giller *et al.* [185] mostraram que a modificação da forma cristalina nas fibras de poliamida está relacionada com a relação entre a taxa de evaporação do solvente e a taxa de cristalização da solução.

As propriedades da solução têm um efeito preponderante na morfologia e no diâmetro médio das nanofibras obtidas por eletrofiação. Para além das propriedades intrínsecas do polímero, o solvente contribui de forma significativa para as propriedades da solução. A eletrofiação de um polímero a partir de solventes altamente polares leva a diâmetros de fibra menores. As poliamidas apenas são solúveis num número reduzido de solventes, nomeadamente, ácido fórmico (AF) e m-cresol [162]. Destes, o ácido fórmico é o solvente mais comum para as poliamidas, devido à presença de um elevado número de ligação de hidrogénio entre as cadeias adjacentes das poliamidas, tanto nas regiões cristalinas quanto nas amorfas, mas possui limitações industriais/ambientais. O ácido fórmico apresenta uma excelente capacidade de dissolução para a poliamida 6. As soluções de PA6 em ácido fórmico têm uma elevada condutividade, devido ao comportamento polieletrólítico da PA6 quando dissolvida em ácido fórmico, como resultado da ionização parcial dos grupos amida nas cadeias poliméricas da PA6. Esta elevada condutividade e a presença de grupos oligómeros de menor massa nas soluções de PA6 em ácido fórmico, justifica a produção de nanofibras ultrafinas, *nanowebs*, com diâmetro entre 9 a 30 nm, quando são usadas tensões elevadas [186] [181] [187].

Os efeitos do sistema solvente nas soluções de poliamida 6 e a aparência morfológica das fibras obtidas na eletrofiação foram estudados por vários investigadores com o objetivo de encontrar novos solventes ou misturas de solventes. Nirmala *et al.* [186] investigaram o efeito de vários sistemas solventes na formação de fibras ultrafinas de poliamida 6 por eletrofiação. Identificaram o ácido fórmico e algumas misturas de dois solventes, em que um dos solventes era o ácido fórmico, como bom solvente para a eletrofiação de nanofibras de poliamida 6. Nesta investigação estudaram a utilização do ácido fórmico (85% (m/m)), ácido acético, diclorometano, hexafluoroisopropanol, ácido trifluoroacético e clorofenol, como solventes para a PA6. As várias soluções de PA6, usadas na eletrofiação de nanofibras de PA6, foram preparadas num único solvente (ácido fórmico, clorofenol, hexafluoroisopropanol e ácido trifluoroacético) e em misturas binárias de ácido fórmico com um dos outros solventes em estudo (ácido fórmico/ácido acético, nas proporções volumétricas de 60/40 e 80/20, ácido fórmico/diclorometano,

na proporção de 60/40, e ácido fórmico/clorofenol, na proporção de 50/50). A partir da eletrofiação da solução de PA6 em ácido fórmico (85% (v/v)), com uma concentração de 20% (m/m), Nirmala *et al.* [186] observaram a formação de nanofibras principais, lisas e com diâmetro uniforme entre 80 e 100 nm, bem como de fibras ultrafinas com diâmetros entre 10 e 24 nm, *nanoweb*s, fortemente ligadas às fibras principais. Verificaram que não era possível utilizar apenas o ácido acético nem o ácido trifluoroacético, como solventes simples, na preparação de soluções para eletrofiação de nanofibras de PA6. Na dissolução de PA6 em ácido acético, não conseguiram obter uma solução homogênea. Embora fosse possível obter soluções homogêneas de PA6 em ácido trifluoroacético, não observaram a formação de fibras a partir da eletrofiação destas soluções. Soluções de PA6, com uma concentração de 22% (m/m), obtidas a partir de misturas de ácido fórmico/ácido acético, nas proporções volumétricas de 60/40 e 80/20, foram utilizadas com sucesso na eletrofiação de nanofibras de poliamida 6. Mas, com diâmetros médios superiores às nanofibras obtidas a partir de soluções preparadas apenas com ácido fórmico. A formação de fibras ultrafinas também foi reduzida. Concluíram que o clorofenol também pode ser usado como solvente para a poliamida 6. A partir de uma solução de PA6 em clorofenol, com uma concentração de 15 % (m/m), observaram a formação de nanofibras de PA6 com dimensões uniformes e diâmetros compreendidos entre 100 e 220 nm. Para esta solução, não observaram a formação de *nanoweb*s. As nanofibras principais eletrofiadas de uma solução de PA6 numa mistura de ácido fórmico/clorofenol, com uma concentração de PA6 na solução de 22% (m/m), apresentaram um diâmetro ligeiramente superior e observaram a formação de uma quantidade muito reduzida de fibras secundárias, ultrafinas. Verificaram ainda que a utilização do hexafluoroisopropanol como solvente também permite obter soluções que podem ser usadas no processo de eletrofiação, mas o diâmetro médio das fibras que obtiveram, 900 a 1200 nm, é cerca de uma ordem de grandeza superior ao das fibras obtidas na eletrofiação de soluções em que é usado apenas o ácido fórmico como solvente. Na eletrofiação de uma solução de PA6, 22 % (m/m), preparada a partir da mistura de ácido fórmico/diclorometano, numa proporção volumétrica de 60/40, obtiveram nanofibras em forma de fita (com 600 a 800 nm), resultantes da rápida evaporação do solvente durante o processo de eletrofiação, em conjunto com fibras de secção cilíndrica (com diâmetros entre 150 e 300 nm) e *nanoweb*s na gama de 13 – 34 nm. A formação de fibras ultrafinas, *nanoweb*s, só foi observada na eletrofiação de soluções de poliamida 6 onde foi usado o ácido fórmico, simples ou misturado com outro solvente.

Supaphol *et al.* [162] também estudaram o efeito do sistema solvente na eletrofiação de fibras de poliamida 6. Os trabalhos de investigação que desenvolveram incidiram em três solventes simples, ácido fórmico (85% (m/m)), m-cresol e ácido sulfúrico (20% (m/m) e 40% (m/m)), e em sistemas solventes de misturas binárias, de ácido fórmico (85% (m/m)) com outro solvente (m-cresol, ácido sulfúrico - (20% (m/m) e 40% (m/m), ácido acético e etanol), com várias proporções, com valores compreendidos entre 10 e 40% (v/v). A concentração das soluções de poliamida 6 que prepararam para cada um dos sistemas solventes que investigaram foi de

32% (m/v). Das soluções de PA6 onde foi usado apenas um solvente, ácido fórmico, m-cresol ou ácido sulfúrico, apenas as soluções de PA6 em ácido fórmico produziram fibras lisas com secção circular. Como resultado da eletrofição da solução de PA6 em m-cresol obtiveram fibras fundidas e da eletrofição da solução de PA6 em ácido sulfúrico ((20% (m/m) e 40% (m/m)) apenas foram obtidas gotículas discretas. Nas soluções de poliamida 6 preparadas a partir da mistura de dois solventes, o ácido fórmico (AF) foi escolhido como solvente principal devido ao facto de dissolver a poliamida 6 particularmente bem, e poderem ser obtidas a partir das soluções de PA6/AF, por eletrofição, fibras uniformes para um intervalo largo de concentrações do polímero. Para os sistemas solventes de misturas binárias que estudaram, verificaram que, todas as soluções de PA6 em solventes mistos permitiam obter nanofibras e que os diâmetros médios das fibras dependiam das propriedades das soluções usadas na eletrofição. Observaram que o diâmetro médio das nanofibras eletrofiadas, em geral, aumentava quando a percentagem do segundo solvente na mistura aumentava. Nas soluções onde foram usados como solvente uma mistura de ácido fórmico e m-cresol, um aumento da percentagem de m-cresol resultava em fibras eletrofiadas com maior diâmetro, como resultado do aumento da viscosidade e da diminuição da condutividade da solução (devido à maior viscosidade e ao menor valor da constante dielétrica do m-cresol em comparação com os valores do ácido fórmico) [162]. Observaram a fusão de fibras para as soluções preparadas com ácido fórmico/m-cresol numa proporção volumétrica de 60/40.

A influência da mistura ácido fórmico (AF)/diclorometano (DCM), como sistema solvente, na morfologia e no diâmetro das fibras de poliamida 6 obtidas por eletrofição foi investigada por Wei *et al.* [178]. Os quais estudaram o efeito do sistema solvente nas fibras de PA6 obtidas por eletrofição, usando como sistema solvente uma mistura de ácido fórmico (88% (v/v)) e diclorometano (99,7% (v/v)), com várias razões de volume (100/0, 80/20, 60/40, 50/50 e 40/60) na preparação de soluções de PA6. Para a poliamida 6, o ácido fórmico é um solvente, enquanto que, o diclorometano é um não-solvente [178]. Concluíram que é possível obter a dissolução completa de *pellets* de poliamida 6 nas misturas de AF/DCM, com razões volumétricas entre 100/0 e 40/60, e que a dissolução da PA6 ocorre mais rapidamente nas soluções preparadas a partir de uma mistura de 60% de ácido fórmico e 40% de diclorometano. Para uma concentração constante de PA6 na solução, verificaram que a viscosidade das soluções de PA6/AF, PA6/AF(80%)/DCM(20%) e PA6/AF(60%)/DCM(40%) aumentava, consistentemente, com o aumento da fração de volume de diclorometano no sistema solvente, Figura 31(a). Como era de esperar, para um dado sistema solvente, os valores da viscosidade que mediram aumentaram rapidamente com o aumento da concentração de PA6 na solução, justificado com o aumento do número de entrelaçamentos das cadeias poliméricas da PA6. Em relação à condutividade das soluções de PA6/AF/DCM, para uma concentração fixa de PA6, verificaram uma diminuição significativa do seu valor à medida que aumenta a fração de volume do DCM no sistema solvente, AF/DCM, Figura 31(b). Os valores que mediram da tensão superficial das soluções de PA6 também diminuiram à medida que a fração de volume de DCM na mistura

solvente AF/DCM aumentava, Figura 31(c). Na eletrofiação de soluções em que foi usado apenas o ácido fórmico como solvente, PA6/FA(100%), observaram a formação de nanofibras com contos para soluções com concentrações de PA6 inferiores a 10% (m/v). Para concentrações de PA6 superiores a 10% (m/v), observaram a formação de fibras lisas, sem contos, com secção transversal circular. Wei *et al.* [178], verificaram que os diâmetros médios das nanofibras de PA6 eletrofiadas aumentaram de 77 para 350 nm, quando a concentração de PA6 na solução aumentou de 15 para 40% (m/v). Em contraste, observaram a formação de nanofibras lisas, sem contos, na eletrofiação das soluções obtidas a partir da mistura dos dois solventes, PA6/AF(80%)/DCM(20%) e PA6/AF(60%)/DCM(40%), para a mesma concentração de 10% (m/v) de PA6. Argumentaram que a rápida evaporação do solvente na mistura de AF/DCM, beneficiou a formação de fibras eletrofiadas uniformes durante o estiramento do jato carregado. Com o aumento da concentração de PA6 nas soluções de PA6/FA/DCM, observaram a formação de um elevado número de fibras com secção transversal elíptica e para uma concentração de 25% (m/v) obtiveram fibras planas em forma de fita. Verificaram também que, os diâmetros médios das fibras de PA6 eletrofiadas aumentavam com o aumento da fração de volume de DCM na mistura de AF/DCM, como resultado do aumento da viscosidade e da diminuição da condutividade da solução [178].

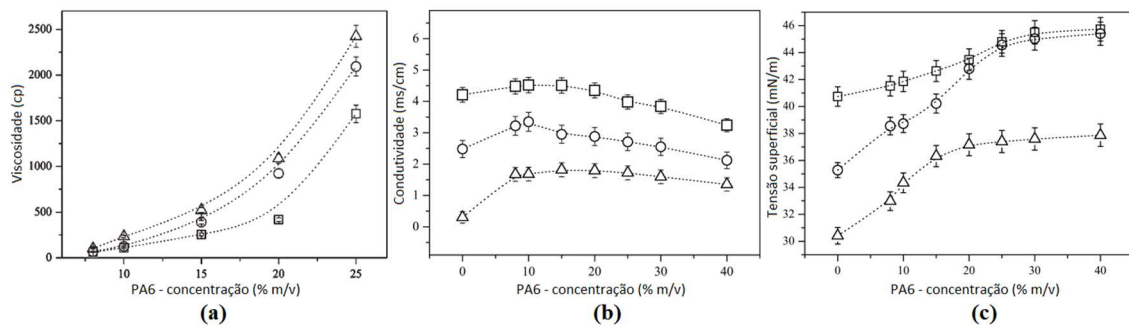


Figura 31 - (a) Viscosidade (b) condutividade e (c) tensão superficial da solução em função da concentração de PA6, para soluções de PA6 em: AF ( $\square$ ); AF(80%)/DCM(20%) ( $\circ$ ) e AF(60%)/DCM(40%) ( $\Delta$ ). (adaptado da ref. [178]).

A alteração da natureza poli(eletrolítica) das soluções de poliamida 6 em ácido fórmico (AF), através da adição de água destilada, como um co-solvente, foi investigada por Tsu *et al.* [188]. As cadeias da poliamida 6 quando são dissolvidas em ácido fórmico, são ionizadas devido à protonação dos grupos amida. Usaram soluções de PA6 em AF e AF/H<sub>2</sub>O, poli(eletrolíticas) e neutras, na eletrofiação de nanofibras de PA6 e relacionaram a capacidade de eletrofiação das soluções com as suas propriedades reológicas. Para a solução de PA6 em AF puro (99% (v/v)), observaram um aumento significativo na viscosidade reduzida no regime de solução diluída, como resultado do comportamento poli(eletrólito). A água é um não-solvente da poliamida 6, mas pode reagir com o ácido fórmico produzindo iões H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e HCOO<sup>-</sup>. A adição de água destilada à solução de PA6/AF, aumenta a ionização do ácido fórmico e consequentemente diminui o grau de ionização da PA6. As propriedades reológicas das soluções de PA6 são alteradas significativamente pela adição de diferentes quantidades de não solvente, H<sub>2</sub>O. A adição de

quantidades crescentes de água, desloca o comportamento da solução de PA6 no sentido de uma solução neutra, com uma diminuição da viscosidade da solução polimérica e do diâmetro médio das fibras eletrofiadas. Neste estudo, foram obtidas soluções neutras de PA6 diminuindo a concentração de ácido fórmico no sistema co-solvente, AF/H<sub>2</sub>O, para proporções volumétricas de 90/10 e 85/15. Verificaram que as soluções poli(eletrolíticas) de PA6, preparadas dissolvendo *pellets* de PA6 em AF puro (99% (v/v)), tinham uma menor concentração crítica de entrelaçamento ( $c_e \sim 1\%$  (m/m)) do que as soluções neutras ( $c_e \sim 8\%$  (m/m)), preparadas usando AF com uma concentração de 90 ou de 85 % (v/v). Devido às características poli(eletrolíticas) da solução de PA6/AF(99% (v/v)), as cadeias poliméricas da PA6 são cercadas por moléculas de AF, tornam-se rígidas e possuem mais conformações de cadeia estendida. Estas soluções quando comparadas com as soluções neutras, exibem valores inferiores de concentração para atingirem o regime semidiluído entrelaçado. A eletrofiação de soluções poli(eletrolíticas) permitiu obter nanofibras uniformes, sem contas, para concentrações mais baixas. Contudo, no regime concentrado da solução ( $c \gg c_e$ ), para uma concentração de PA6 na solução de 15% (m/m), as fibras eletrofiadas a partir da solução de PA6 em AF(99% (v/v)), tinham um diâmetro médio superior, quando comparado com os das fibras eletrofiadas a partir das soluções neutras de PA6/AF(90% (v/v)) e PA6/AF(85% (v/v)), devido à maior densidade de entrelaçamento das cadeias poliméricas na solução poli(eletrolítica) [188].

Para a produção de nanofibras ser viável à escala industrial, é necessário que as propriedades do material nanofibroso sejam garantidas. Isso requer a eletrofiação estável de nanofibras por períodos mais longos, sem alterações nas propriedades das nanofibras formadas. De Vrieze *et al.* [161], usaram misturas de ácido fórmico (AF) (99.8% (m/m)) e ácido acético (AA) (98% (m/m)) na preparação de soluções usadas na eletrofiação de nanofibras de poliamida 6. Neste estudo, determinaram, em função da concentração de poliamida 6 na solução e da fração de volume de ácido acético (AA), nas misturas de ácido fórmico/ácido acético, as condições em que o processo de eletrofiação é realizado em estado estacionário. O processo de eletrofiação atinge o estado estacionário quando a quantidade de polímero que é transportada através da agulha por unidade de tempo é igual à quantidade de polímero que é depositado sob a forma de nanofibras no coletor por unidade de tempo e, simultaneamente, ocorre a formação de um cone de Taylor estável e invariável no tempo [161]. Nestas condições, ao longo do tempo, todo o polímero é convertido em nanofibras lisas, sem contas e sem gotas na estrutura. A eletrofiação em estado estacionário permite atingir a estabilidade do processo ao longo do tempo, que é necessária para reproduzir amostras com o tamanho desejado. Apenas é possível atingir as condições para a eletrofiação em estado estacionário quando é usada a mistura de solvente adequada para o polímero selecionado [164]. Segundo De Vrieze *et al.* [161], a utilização de ácido fórmico (AF) puro (99.8% (m/m)) não permite atingir as condições para a eletrofiação em estado estacionário de fibras de poliamida 6. Estas condições só são atingidas quando a PA6 é dissolvida numa mistura de AF/AA. Neste trabalho, mostraram que o processo de eletrofiação em estado estacionário, para uma dada tensão e distância ao coletor, só era

possível para uma combinação limitada de condição do processo, concentração de PA6 na solução e fração em volume da mistura FA/AA. Para uma tensão de 30 kV e uma distância da agulha ao coletor de 6 cm, concluíram que apenas as soluções com uma concentração de PA6 entre 13 e 20% (m/m) e uma percentagem de ácido acético entre 33 e 50% (v/v), na mistura de ácido fórmico/ácido acético, permitiam atingir as condições para o processo de eletrofiação ser realizado em estado estacionário.

### 2.2.3. Eletrofiação de poliamida 6.6

As poliamidas são formadas pela repetição de um ou dois monómeros diferentes, ligados entre si por grupos amida (-CONH-). As poliamidas são polímeros semicristalinos, nos quais a estrutura interna - formação e cristalinidade - é determinada pelas ligações de hidrogénio dos grupos amida e pelas forças de Van der Waals existentes entre as cadeias de metileno. As poliamidas simples, como a poliamida 6, podem ser preparadas a partir de aminoácidos, compostos que contém uma amina numa das extremidades e um ácido na outra, tais como a caprolactama ((CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(O)NH). A poliamida 6.6 (PA6.6) é um polímero obtido por reação de poliadição entre um diácido, o ácido adípico (ácido 1,6-hexanodióico, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>) e uma diamina, hexametileno diamina (1,6-hexanodiamina, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>).

As poliamidas são amplamente usadas na obtenção de nanofibras por eletrofiação, sendo a poliamida 6 a mais estudada. Como vimos, na secção anterior, foram realizados diversos estudos para determinar as relações entre as propriedades da solução, os parâmetros do processo e as propriedades das fibras de poliamida 6 obtidas por eletrofiação. As estruturas químicas das poliamidas 6 e 6.6 são semelhantes, apenas diferindo no arranjo dos átomos nos grupos amida. A capacidade de obter nanofibras de poliamida 6.6 e poliamida 6 por eletrofiação é semelhante. A estrutura da cadeia da poliamida pode afetar as propriedades da solução e, portanto, também afeta a capacidade de obter nanofibras no processo de eletrofiação e a aparência das fibras eletrofiadas. É possível observar-se a formação de estruturas diferentes nos mantos de fibras obtidos na eletrofiação, dependendo da concentração da solução. A estrutura da cadeia da poliamida 6.6, especialmente o aumento no comprimento das cadeias não polares de metileno entre as ligações amidas polares, pode afetar as propriedades da solução, tais como a viscosidade, a condutividade e a tensão superficial.

Foram publicados vários trabalhos, na literatura científica internacional, onde são investigadas as condições para a eletrofiação de nanofibras de poliamida 6.6. Heikkila *et al.* [189] estudaram a eletrofiação de soluções de várias poliamidas, com diferentes composições de cadeias e comprimentos de segmentos diácidos e diamina, em ácido fórmico. Guerrini *et al.* [163] discutiram a influência do peso molecular da PA6.6 na eletrofiação, usando ácido fórmico como solvente, e obtiveram nanofibras de PA6.6 com diâmetros médios entre 140 e 190 nm. De Vrieze *et al.* [164] estudaram o efeito do sistema solvente (misturas de ácido fórmico/ácido acético) na eletrofiação e definiram os parâmetros necessários para o processo de eletrofiação em

estado estacionário na produção de nanofibras de PA6.6. Ryu e Kwak [190], para aumentarem a condutividade da solução adicionaram um sal orgânico, cloreto de benziltrimetilamônio, às soluções de PA6.6 em ácido fórmico e observaram as alterações na morfologia das nanofibras eletrofiadas e nas condições de eletrofiação.

Foi investigada [189] a relação entre a concentração da solução e a morfologia das fibras formadas na eletrofiação de soluções de poliamida 6.6, com concentrações de 6, 9, 12 e 15% (m/m) em ácido fórmico (AF), onde a PA6.6 é solúvel à temperatura ambiente, e para um campo elétrico de 70 kV/300 mm. Neste estudo, Heikkila *et al.* [189], observaram, para todas as concentrações, a formação de fibras em vez de gotículas separadas, mas para a solução com a concentração mais baixa (6% (m/m)) foi observada uma baixa uniformidade e quebras nos mantos de nanofibras. Para as soluções com concentrações superiores (9, 12 e 15% (m/m)) já obtiveram mantos de nanofibras contínuas (sem quebras). Contudo, o diâmetro das nanofibras aumentou de  $90 \pm 30$  nm para  $180 \pm 80$  nm, quando a concentração aumentou de 6 para 15% (m/m). Com o objetivo de comparar a morfologia das nanofibras e a capacidade de obter fibras a partir de soluções de poliamida 6 e de poliamida 6.6, foram eletrofiadas soluções de PA6/AF e de PA6.6/AF com uma concentração de 10% (m/m) num campo elétrico de 80 kV/250 mm. Observaram que ambas as soluções produziram fibras uniformes com secção circular. As fibras de menor diâmetro,  $120 \pm 30$  nm, foram obtidas a partir da eletrofiação da solução de PA6.6/AF, com uma viscosidade de 145 cP. A solução de PA6/AF, com uma viscosidade 650 cP, produziu fibras de PA6 com um diâmetro de  $200 \pm 40$  nm [189].

No caso de polímeros de policondensação como a poliamida 6.6 foi sugerido [163], que a quantidade de grupos terminais carboxílico e amina também deve ter efeito no processo de eletrofiação. Guerrini *et al.* [163] investigaram a influência do peso molecular do polímero e da quantidade de grupos terminais carboxílico e amina na formação de nanofibras de poliamida 6.6. Obtiveram nanofibras por eletrofiação de soluções de PA6.6, com diferentes pesos moleculares médios e concentrações, em ácido fórmico (85% (v/v)). Estudaram também, o efeito de sais iônicos, adicionando NaCl para aumentarem a condutividade das soluções, e do valor da tensão aplicada na morfologia das nanofibras de PA6.6 eletrofiadas. Para as diferentes poliamidas 6.6 (obtidas por pós-condensação) com pesos moleculares de 27759, 29940, 33501, 35242 e 38388 g/mol, prepararam várias soluções de PA6.6/AF(85% (v/v)) com concentrações de 10, 15, 17 e 20% (m/v). Verificaram que o número de grupos terminais amina e carboxílicos por unidade de massa diminui à medida que o peso molecular da poliamida 6.6 aumenta, como resultado do processo de pós-condensação [163]. Concentrações de PA6.6 em AF entre 15 e 17% (m/v) e valores de campos elétricos entre 2.0 e 2.5 kV/cm, permitiram produzir as nanofibras com o menor diâmetro [163]. Observaram que o diâmetro médio das nanofibras diminuía, quando o peso molecular da poliamida 6.6, usada nas soluções de PA6.6/AF, diminuía. No entanto, na eletrofiação das soluções de PA6.6/AF preparadas a partir de PA6.6 com um peso molecular médio de 27759 g/mol, independentemente da concentração, não observaram

nanofibras (apenas gotículas). A partir desta observação, definiram um valor crítico do peso molecular de PA6.6 ( $M_w = 29940$  g/mol) para a eletrofiação de nanofibras de PA6.6. Concluíram ainda que, quanto maior for a quantidade de grupos terminais carboxílicos, presentes na poliamida 6.6, menores os diâmetros médios das nanofibras eletrofiadas. A adição de 1% (m/v) de NaCl às soluções de PA6.6/AF duplicou a condutividade das soluções e resultou no incremento do diâmetro médio das nanofibras [163].

Um parâmetro chave para a eletrofiação a partir de capilares/agulhas e a sua aplicação a nível industrial é a condição de estado estacionário. Quando são atingidas as condições para a eletrofiação em estado estacionário, os problemas frequentes com os capilares/agulhas (entupimento, gotículas e esferas) que ocorrem durante a eletrofiação podem ser evitados. De Vrieze *et al.* [164] conduziram estudos com o objetivo de encontrar as condições (sistema solvente, concentração, distância agulha-coletor e caudal) para a eletrofiação em estado estacionário da poliamida 6.6. As soluções que usaram na eletrofiação de nanofibras de poliamida 6.6, com concentrações de PA6.6 até 20% (m/m), foram preparadas dissolvendo *pellets* de PA6.6, com um peso molecular de 30500 g/mol, em misturas de ácido fórmico (98% (m/m)) e ácido acético (99.88% (m/m)), com várias frações de volume. A partir da eletrofiação das soluções de PA6.6/AF/AA, para uma distância da extremidade da agulha ao coletor de 6 cm e uma tensão de 30 kV, obtiveram os vários parâmetros (concentração de PA6.6 na solução, fração de volume na mistura de AF/AA e caudal) que permitem atingir o estado estacionário na eletrofiação de nanofibras de PA6.6. Verificaram que apenas uma combinação limitada de condições do processo (concentração das soluções de PA6.6 (% (m/m)) e fração de volume de solventes na mistura, AF/AA) permite alcançar o estado estacionário na eletrofiação de nanofibras de PA6.6. Apenas foi possível obter as condições do estado estacionário na eletrofiação de soluções com concentrações de PA6.6 entre 10 e 18% (m/m) [164]. Para concentrações inferiores a 10% (m/m), apenas foram observados cones de Taylor instáveis, para os diversos parâmetros do processo de eletrofiação. Concluíram que era possível a eletrofiação de soluções de PA6.6 no estado estacionário, com um sistema solvente formado pela mistura de ácido fórmico/ácido acético, mas limitada às soluções com frações na mistura de AF/AA entre 66/33 e 40/60 (v/v) [164]. Para as soluções com uma percentagem elevada de ácido fórmico (100/0 e 75/25 (v/v)) não foi possível atingir um estado estacionário na eletrofiação, o cone de Taylor era instável ou eram apenas projetadas gotículas da agulha. Facto atribuído ao valor relativamente elevado da constante dielétrica do ácido fórmico. Para as soluções com uma percentagem elevada de ácido acético, 33/66 (v/v) ou superior, não foi possível dissolver completamente as *pellets* de PA6.6. O ácido acético é um não solvente para as poliamidas e quanto maior a fração de ácido acético na mistura solvente menor a solubilidade da poliamida 6.6. Verificaram que para uma dada concentração de PA6.6 na solução, o caudal para o processo de eletrofiação em estado estacionário aumentava com a percentagem de ácido acético (com muito menor constante dielétrica). Para uma dada fração de volume de AF/AA o caudal ideal aumentava com a concentração da PA6.6 na solução. Para uma mistura de

solventes com proporção volumétrica de 50/50, verificaram que o caudal ideal aumentava de 3 para 7.5 mL/h quando a concentração de PA6.6 aumentava de 10 para 14% (m/m), para uma distância da extremidade da agulha ao coletor de 6 cm e uma tensão de 30 kV [164]. Durante a eletrofiação o solvente no jato de solução de polímero evapora e, quando é atingido o limite de solubilidade, as fibras solidificam. Na eletrofiação de soluções com maior concentração de polímero, o limite de solubilidade é atingido mais rapidamente, conseqüentemente, a solidificação das fibras acontece também mais rapidamente, o que permite que o caudal seja maior [164]. A alteração nos valores da distância da agulha ao coletor e da tensão aplicada, alteram o caudal na eletrofiação de soluções em estado estacionário. Verificaram, para todas as soluções de PA6.6/AF/AA que permitiram obter nanofibras eletrofiadas de PA6.6 em estado estacionário, que o caudal, neste estado, será maior se a tensão aplicada aumentar ou a distância da agulha ao coletor diminuir [164] (mantendo constante o outro parâmetro). Relativamente aos diâmetros das nanofibras de poliamida 6.6 eletrofiadas, De Vrieze *et al.* [164], verificaram que estes podem ser controlados através de diferentes parâmetros do processo de eletrofiação. Alterando a concentração de polímero e a proporção volumétrica dos solventes, na mistura de ácido fórmico/ácido acético (sistema solvente), observaram a formação de nanofibras com diâmetros médios compreendidos entre 65 e 222 nm [164]. Maiores concentrações de PA6.6 e maiores frações de volume de AF/AA produzem nanofibras de PA6.6 com maiores diâmetros médios. Para uma solução com uma dada concentração de PA6 e fração de volume de AF/AA, o diâmetro médio das fibras de PA6.6 eletrofiadas diminui quando o caudal aumenta (mantendo constante a distância da agulha ao coletor) e quando a distância da extremidade da agulha ao coletor aumenta (mantendo o caudal constante), sendo necessário, em ambos os casos, aumentar a tensão aplicada para que a eletrofiação se processe em estado estacionário [164].

Ryu e Kwak [190] determinaram as condições para a eletrofiação de nanofibras de PA6.6 uniformes, sem contas, controlando vários parâmetros, tais como a concentração da solução polimérica, o caudal da solução, a distância da extremidade da agulha ao coletor, a tensão aplicada, e a condutividade elétrica da solução polimérica. Prepararam soluções de PA6.6 com concentrações de 10, 15 e 20% (m/m), dissolvendo a PA6.6 (com um peso molecular médio de 30500 g/mol) em ácido fórmico ( $\geq 96\%$  (v/v)). Adicionaram um sal orgânico, cloreto de benziltrimetilamônio (CBTMA),  $C_6H_5CH_2N(Cl)(CH_3)_3$ , a algumas das soluções para aumentar a sua condutividade (1% (m/m)/PA6.6). Verificaram que a adição do CBTMA não tinha um efeito significativo na viscosidade das soluções. A adição de sais altera a condutividade elétrica das soluções do polímero e tem influência na força elétrica exercida no jato do polímero. As soluções que prepararam foram eletrofiadas para tensões entre 15 e 25 kV, distâncias desde a extremidade da agulha ao coletor entre 6 e 12 cm e caudais entre 0.5 e 1.5 ml/h. Para a solução de PA6.6/AF, com uma concentração de 10% (m/m), sem sal adicionado, só foi possível obter fibras uniformes (diâmetro médio de  $92.75 \pm 15.91$  nm) para um caudal de 0.5 mL/h e campos elétricos superiores a 2.0 – 3.0 kV/cm [190]. Verificaram que aumentando a condutividade

elétrica das soluções de PA6.6/AF, através da adição de um sal orgânico (CBTMA), aumentava o intervalo de valores dos outros parâmetros (caudal e campo elétrico) para os quais era possível obter nanofibras uniformes, aumentando assim a capacidade de formar nanofibras. Por exemplo, para a solução de PA6.6/AF com a mesma concentração (10% (m/m)), a adição de sal permitiu formar nanofibras uniformes (diâmetro médio de  $128.85 \pm 21.34$  nm) para caudais compreendidos entre 0.5 e 1.5 mL/h e campos elétricos superiores a 1.3 – 1.6 kV/cm [190]. Por outro lado, as nanofibras de PA6.6 formadas a partir da eletrofiação das soluções com CBTMA, apresentavam diâmetros médios maiores com distribuições de diâmetros também maiores.

Abbasi *et al.* [191] investigaram a relação entre as propriedades reológicas das soluções de poliamida 6.6 (PA6.6) em ácido fórmico (AF) e a morfologia das nanofibras eletrofiadas. Mediram a viscosidade das soluções de poliamida 6.6 em ácido fórmico (90%), com concentrações entre 5 e 25% (m/m), e determinaram que a concentração de entrelaçamento das cadeias do polímero,  $c_e$ , era de 15% (m/m). Observaram que as soluções de PA6.6 com concentrações no intervalo 5 – 17.5% (m/m) tinham um comportamento Newtoniano (a viscosidade mantém-se constante com o aumento da taxa de deformação). Para concentrações de 20 e 25% (m/m) observaram um comportamento não Newtoniano, com a diminuição da viscosidade para altas taxas de deformação. Na eletrofiação das soluções de PA6.6 com concentrações inferiores a 10% (m/m) (a que corresponde uma viscosidade de 49 mPa.s), observaram que não era possível formar/manter um jato estável durante a eletrofiação que permitisse a formação de fibras (apenas gotículas - eletropulverização da solução). Foi observada a formação de fibras com contas para concentrações entre 10 e 15% (m/m) (viscosidade entre 49 e 125 mPa.s), onde a concentração de 15% (m/m) corresponde ao valor de  $c_e$ , e de nanofibras uniformes (sem irregularidades) para concentrações acima de 15% (m/m) [191]. Concluíram assim, que era necessário aumentar a viscosidade da solução de PA6.6 acima do valor da viscosidade correspondente à concentração de entrelaçamento das cadeias poliméricas, 125 mPa.s, para a formação de um jato estável de solução polimérica durante a eletrofiação e a produção de nanofibras uniformes sem contas [191]. Com o aumento da concentração da solução (maior viscosidade), verificaram que o diâmetro médio das nanofibras aumentava: 44 nm para 10% (m/m) e 89 nm para 25% (m/m). A concentração de entrelaçamento,  $c_e$ , da solução polimérica tem um papel fundamental no processo de eletrofiação. Abaixo desta concentração a densidade de entrelaçamentos das cadeias do polímero na solução não é suficiente para se obterem nanofibras eletrofiadas uniformes.

#### 2.2.4. Eletrofiação de poliamida 11

Os segmentos de cadeia não polar mais longos da poliamida 11 (PA11) podem, em teoria, indicar uma maior rigidez dielétrica das nanofibras eletrofiadas em comparação com a poliamina 6 (PA6) e a poliamida 6.6 (PA6.6), o que pode ser vantajoso, por exemplo, em aplicações de filtração devido à atração eletrostática. A solubilidade no ácido fórmico polar e a capacidade

de obter nanofibras de poliamida 11 através do processo de eletrofiação será menor devido ao aumento do comprimento dos segmentos da cadeia polimérica. As ligações de hidrogénio das ligações amidas são polares, enquanto que os grupos metileno entre as amidas são não polares. Na poliamida 11 os segmentos de diácidos e diaminas são mais longos e como consequência a concentração de ligações de hidrogénio é menor do que nas poliamidas 6 e 6.6. A poliamida 11 tem menor rigidez, resistência mecânica e ponto de fusão do que as poliamidas 6 e 6.6, mas maior resistência química e menor absorção de humidade [192].

Em relação à eletrofiação de nanofibras de poliamida 11 o número de trabalhos de investigação publicados é relativamente reduzido. Foi estudada a influência da concentração, tensão aplicada e da distância entre a extremidade da agulha e o coletor, na morfologia de mantos eletrofiados de poliamida 11, a partir da eletrofiação de soluções de PA11 em ácido fórmico (AF) com concentrações entre 5 e 20% (m/v), tensões entre 5 e 20 kV e distâncias ao coletor entre 5 e 15 cm [136]. Neste estudo, Dhanalakshmi *et al.* [136] verificaram que as viscosidades das soluções aumentavam entre 0.9 e 20 mPa.s, quando a concentração aumentava entre 5 e 20% (m/v). A partir da variação da viscosidade com a concentração das soluções,  $\eta \propto c^{2.4}$ , concluíram que as soluções estavam no regime de concentração semidiluído. Na eletrofiação de soluções de PA11/AF com uma concentração de 5% (m/v), só foi possível obter um fluxo contínuo do jato para uma tensão de 20 kV, para tensões mais baixas apenas observaram a formação de partículas (ou contas). Foi observada a formação de jatos de solução polimérica contínuos, para todas as tensões aplicadas, apenas para concentrações de PA11 na solução acima de 10% (m/v) [136]. A partir da eletrofiação da solução de PA11/AF com uma concentração de 10% (m/v) para uma distância da agulha ao coletor de 10 cm e tensões compreendidas entre 5 e 20 kV, obtiveram, respetivamente, nanofibras com diâmetros médios entre 148 e 258 nm [136]. Num estudo semelhante [193], foram obtidos mantos de nanofibras de PA11 pelo processo de eletrofiação, a partir de soluções de PA11 em ácido fórmico, com concentrações de 10 e 20% (m/m). Para a solução de 10% (m/m), com uma viscosidade de 15.5 mPa.s, foram conseguidas nanofibras uniformes de secção circular com um diâmetro aproximado de 300 nm. Para a solução de 20% (m/m), com uma viscosidade de 29.2 mPa.s, foi observada a formação de fibras em forma de fita.

As poliamidas 6 e 6.6, com uma cadeia de hidrocarbonetos curta, são solúveis em ácido fórmico puro. A poliamida 11, com cadeias de hidrocarbonetos longas, é resistente aos solventes mais usados, incluindo ácidos minerais fortes, ácidos orgânicos e agentes oxidantes fortes. Foi observado um efeito de solvatação em ácido fórmico, não levando, necessariamente, à dissolução completa da poliamida 11. Embora o m-cresol possa dissolver as poliamidas, o ponto de ebulição elevado impossibilita a eletrofiação das soluções em condições normais (sem controlar a evaporação do solvente). Behler *et al.* [165] testaram várias misturas binárias de solventes, um deles hidrofílico (ácidos acético, fórmico, nítrico, sulfúrico e clorídrico) e outro hidrofóbico (tetrahydrofurano, diclorobenzeno, diclorometano e tolueno), com o objetivo de

encontrar um sistema solvente para as várias poliamidas. De todas as combinações de solventes que testaram, verificaram que só a combinação de ácido fórmico (AF) e diclorometano (DCM), com uma proporção volumétrica de 1/1 na solução, levou à dissolução completa da PA11 e que as soluções resultantes podiam ser usadas na eletrofiação de nanofibras de morfologia e diâmetros controlados. Soluções de AF puro e misturas AF/DCM, com uma proporção volumétrica até 3/2 no sistema solvente, levaram à rápida dissolução das *pellets* de PA6, no entanto, para razões de volume superiores de AF/DCM (incluindo 1/1 (v/v)) não foi possível dissolver completamente as *pellets* de PA6. Concluíram que, para maximizar a solubilidade das poliamidas, a proporção de DCM no sistema solvente, AF/DCM, deve aumentar com o comprimento das cadeias de hidrocarbonetos [165]. Foi observada a formação de nanofibras na eletrofiação de soluções de PA11, preparadas a partir da mistura de solventes, AF/DCM, com uma proporção de 1/1 (v/v), com concentrações entre 2 e 5% (m/m). Para soluções de baixas concentrações (< 2% (m/m)) não foram obtidas fibras contínuas. A solução com uma concentração de 2% (m/m) produziu fibras cilíndricas uniformes de PA11, de diâmetro reduzido (~130 nm), para uma distância ao coletor de 10 cm e uma tensão de 20 kV. Com o aumento da concentração da solução até 5% (m/m), o diâmetro médio das fibras aumentou até ~900 nm e observou-se uma quantidade crescente de fibras eletrofiadas em forma de fita [165] (resultantes da rápida evaporação do solvente na superfície da fibra durante a eletrofiação e posterior colapso da fibra após a evaporação do restante solvente do interior da fibra).

A Tabela 4 resume a informação sobre os sistemas solventes (solventes simples ou misturas de solventes), utilizados na preparação das soluções de PA6, PA6.6 e PA11, e os principais parâmetros do processo que foram investigados na eletrofiação de nanofibras de poliamida, publicada em vários trabalhos de investigação em revistas científicas internacionais. Da análise da tabela, podemos notar que nanofibras eletrofiadas uniformes de PA6, PA6.6 e P11 podem ser produzidas a partir de soluções preparadas em ácido fórmico ou em soluções de mistura de dois solventes, sendo um dos solventes o ácido fórmico.

Tabela 4 - Solventes usados na preparação das soluções e principais parâmetros investigados na eletrofição de nanofibras de PA6, PA6.6 e P11, em trabalhos de investigação publicados por vários autores.

Poliamida	Solvente	Parâmetros estudados	Referência
PA6	Ácido fórmico/ácido acético (4:1 (v/v))	Adição de diferentes sais/conductividade.	[180]
PA6	Ácido fórmico	Concentração; Tensão; Distância agulha-coletor; Humidade relativa.	[179]
PA6	Ácido fórmico (98%)/ ácido acético (99.8%)	Razão de solventes (sistema solvente); Concentração; Tensão; Distância agulha-coletor; Humidade relativa; Caudal.	[161]
PA6	Ácido fórmico (85%) Ácido fórmico/m-cresol	Massa molecular; Sistema solvente; Concentração; Adição de sais/condutividade; Polaridade; Campo elétrico; Temperatura da solução.	[170]
PA6	Ácido fórmico (85%) Ácido fórmico/m-cresol	Massa molecular; Sistema solvente; Concentração; Adição de sais/condutividade; Temperatura da solução.	[106] [159]
PA6	Ácido fórmico (98%) Ácido fórmico (85%)	Massa molecular; Viscosidade/ concentração; Adição de sais/condutividade; Tensão/distância agulha-coletor e campo elétrico.	[171]
PA6	Ácido fórmico (> 98%)	Concentração; Tensão; Caudal.	[194]
PA6	Ácido fórmico (88%) Ácido fórmico/diclorometano	Sistema solvente (fração de volume); Concentração.	[178]
PA6	Ácido fórmico (99, 90 e 85%)	Massa molecular; Concentração; Propriedades reológicas da solução.	[188]
PA6	Ácido fórmico Ácido fórmico/ diclorometano (2:1 (v/v))	Sistema solvente; Adição de surfactante não iónico.	[172]
PA6	Ácido fórmico (85%) Ácido fórmico/ m-cresol Ácido fórmico/ ácido sulfúrico Ácido fórmico/ ácido acético Ácido fórmico/ etanol	Sistema solvente.	[162]
PA6	Ácido fórmico (85%) Ácido fórmico/ácido acético Ácido fórmico/clorofenol Ácido fórmico/diclorometano Clorofenol Hexafluoroisopropanol	Sistema solvente.	[186]
PA6.6	Ácido fórmico (98%)/ ácido acético (99.88%)	Razão de solventes (sistema solvente); Concentração; Tensão; Distância agulha-coletor; Campo elétrico; Caudal.	[164]

PA6.6	Ácido fórmico (85%)	Massa molecular; Concentração; Adição de sais/ condutividade; Campo elétrico.	[163]
PA6.6	Ácido fórmico ( $\geq 95\%$ )	Concentração; Adição de sal orgânico/ condutividade; Tensão; Distância agulha-coletor; Campo elétrico; Caudal.	[190]
PA6.6	Ácido fórmico (90%)	Concentração; Propriedades reológicas da solução.	[191]
PA11	Ácido fórmico (88%)/ diclorometano (99,7%)	Razão de solventes (sistema solvente); Concentração.	[165]
PA11	Ácido fórmico	Concentração.	[193]
PA11	Ácido fórmico	Concentração; Tensão; Distância agulha-coletor.	[136]



## 3. Desenvolvimento Experimental

### 3.1. Objetivos

Este trabalho experimental visa estudar os efeitos da variação da concentração da solução polimérica, distância agulha-coletor, tensão aplicada, caudal de alimentação, bem como a introdução de uma segunda fonte de alimentação conectada a aros metálicos ligados em série ou em paralelo, com uma distribuição de tensão crescente ou decrescente, ao longo da trajetória agulha-coletor, sobre o diâmetro de fibras produzidas por eletrofiação de soluções poliméricas de poliamida 6, poliamida 6.6 e poliamida 11.

### 3.2. Introdução

Quando o diâmetro das fibras de materiais poliméricos é contraído desde micrómetros ( $10 - 100 \mu\text{m}$ ) até dimensões nanométricas ( $10 \times 10^{-3} - 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ), destacam-se várias características, tais como uma superfície específica elevada (até  $10^3$  vezes maior que numa microfibras), funcionalidades de superfície flexíveis e uma performance mecânica superior (como a rigidez e resistência à tração), quando comparadas com o material em qualquer outra forma. Estas propriedades permitem a utilização das nanofibras poliméricas em várias aplicações importantes [6].

Atualmente, existem diferentes métodos para a produção de nanofibras a partir de materiais poliméricos, o processo de eletrofiação parece ser o método mais indicado para o desenvolvimento da produção em massa de nanofibras individuais e contínuas, a partir de várias soluções poliméricas [6].

No processo de eletrofiação utilizam-se diferenças de potencial elevadas ( $10 - 50 \text{ kV}$ ) e baixa corrente elétrica ( $0.5 - 1 \mu\text{A}$ ), para produzir um campo elétrico entre a extremidade de uma agulha carregada eletricamente e o coletor ou placa coletora onde se deposita o material [41]. A polaridade do eletrodo ligado à agulha pode ser positiva ou negativa (tendo o coletor a polaridade contrária). À medida que se forma uma gota de solução polimérica na extremidade da agulha (por onde se faz passar um caudal constante) as cargas acumulam-se na superfície da gota, ocorrendo uma destabilização da sua forma hemisférica, afunilando em forma de cone (cone de Taylor) quando é aplicado um valor crítico do campo eletrostático, a partir do qual a força eletrostática supera a tensão superficial da solução polimérica.

O aumento da tensão aplicada provoca a ejeção a partir do vértice do cone de Taylor, de um jato de material eletricamente carregado que é acelerado e estirado em direção ao contra-eletrodo, ligado ao coletor.

O jato segue uma trajetória linear durante alguns centímetros, à medida que o seu diâmetro diminui substancialmente, antes de sofrer uma instabilidade direcional - instabilidade de flexão (*bending instability*) - que provoca uma rápida alteração da direção seguida pelo jato passando a descrever uma trajetória helicoidal com raios crescentes, à medida que o seu diâmetro continua a diminuir. As instabilidades de flexão são responsáveis pelo elevado estiramento do jato de solução polimérica. Durante a trajetória ocorre a evaporação do solvente e o polímero é depositado no coletor na forma de nanofibras [39] [41].

Em condições ideais, o processo de eletrofiação realizar-se-ia em estado estacionário, ou seja, a quantidade de polímero que é transportada através da agulha por unidade de tempo, igualaria a quantidade de polímero que é depositada no coletor sob a forma de nanofibras, também por unidade de tempo. Deste modo, todo o polímero que é ejetado da agulha seria recolhido no coletor sob a forma de nanofibras uniformes, implicando a ausência de gotas ou contas (*beads*) e de fibras com contas (*beaded fibers*) na sua estrutura. Além disso, o cone de Taylor formado teria que ser estável e invariante ao longo do tempo. A eletrofiação em estado estacionário permite a estabilidade a longo prazo necessária à reprodutibilidade de amostras do tamanho desejado. Como foi demonstrado em estudos anteriores, condições estacionárias de eletrofiação só são possíveis se for escolhida uma mistura apropriada de solventes para um determinado polímero [161] [164].

No processo de eletrofiação de uma solução polimérica, existem vários parâmetros que têm influência na morfologia das fibras obtidas: os parâmetros relacionados com o polímero (peso molecular); parâmetros relacionados com a solução (concentração, viscosidade, tensão superficial, condutividade); parâmetros relacionados com o processo em si (potencial eletrostático aplicado, distância de deposição, caudal de alimentação); e parâmetros ambientais (temperatura, humidade relativa, convecção do ar circundante) [159] [195]. O controlo destes últimos parâmetros é frequentemente menosprezado, mas estudos recentes mostram a importância da temperatura e da humidade relativa, durante o processo de eletrofiação, uma vez que ambos os parâmetros influenciam diretamente a estrutura das nanofibras formadas [160] [161].

Enquanto a temperatura influencia a viscosidade da solução polimérica, a humidade relativa influencia diretamente o diâmetro das nanofibras produzidas. Vrieze *et al.* [161] relatam uma diminuição de até 3 vezes no diâmetro médio de nanofibras de poliamida 6 produzidas por eletrofiação, quando a humidade relativa foi aumentada de 15% para 63%, sendo este efeito atribuído a um aumento da plasticidade sobre o polímero, que o torna capaz de se alongar mais, dando origem a fibras mais finas, e também à forma de cristalização do polímero, na medida em que a fase cristalina menos estável, forma  $\gamma$ , do polímero, ocorre em menor quantidade ao longo do processo [161].

A tecnologia da eletrofiação tem inúmeras aplicações em várias indústrias, incluindo a indústria têxtil. Há um potencial considerável na aplicação da eletrofiação e nanotecnologia no geral, na produção de nanofibras, vestuário mimético e com mudança de cor, vestuário anti-nódoas, vestuário anti-vincos, fabricação de filtros de alta performance, entre outros. A sua aplicação pode aumentar a performance e o valor dos produtos de processamento têxtil de uma forma económica [196]. O desenvolvimento de fibras ultra-finas, acabamentos funcionais, e de têxteis com propriedades medicinais e curativas são já tecnologias que estão em franca expansão no mercado mundial dos têxteis de alto valor. Devido à sua elevada superfície específica e ao seu notável desempenho mecânico, estas fibras demonstram grande potencial para aplicações tais como: regeneração de tecidos humanos; entrega de fármacos; fabrico de sensores; vestuário de proteção, entre outros [8]. Do ponto de vista biológico, quase todos os tecidos e órgãos humanos são caracterizados por estruturas fibrosas à escala nanométrica, hierarquicamente bem organizadas, tais como os ossos, a dentina, o colagénio, a cartilagem e a pele [6].

### **3.3. Materiais e métodos**

#### **3.3.1. Materiais**

Neste trabalho experimental, que teve como objetivo principal a conceção e otimização de um sistema de eletrofiação para a produção de nanofibras de poliamida de forma controlada, a investigação incidiu sobre três poliamidas, a poliamida 6, a poliamida 6.6 e a poliamida 11. Os solventes usados na preparação das soluções poliméricas foram escolhidos após a análise, realizada durante a pesquisa bibliográfica, dos trabalhos de investigação publicados por diversos autores, em revistas científicas internacionais. Com base nos resultados que foram publicados nestes trabalhos, dos vários sistemas solvente referenciados para as poliamidas (Tabela 4), constituídos por um único solvente ou por uma mistura de dois solventes, decidiu-se utilizar o ácido fórmico na preparação das soluções de poliamida 11 e uma mistura de ácido fórmico e ácido acético (com uma proporção volumétrica de 1/1) para as poliamida 6 e 6.6. Seguidamente, são descritas as principais propriedades de cada uma destas poliamidas e dos solventes que foram utilizados na preparação das soluções poliméricas usadas na eletrofiação.

##### **3.3.1.1. Poliamidas 6, 6.6 e 11**

As poliamidas são caracterizadas pelo grupo amida (-CONH-), que faz parte da cadeia principal do polímero (ligação entre unidades). Um polímero é uma molécula grande (macromolécula) construída pela repetição de pequenas unidades químicas, designadas por unidade repetitiva ou de repetição, ligadas entre si por ligações covalentes. Um monómero é definido como qualquer molécula que pode ser convertida em um polímero combinando-se, quimicamente, com outras moléculas do mesmo tipo ou de tipo diferente [197]. A estrutura da unidade repetitiva não é exatamente a mesma que a do monómero, embora ambos possuam átomos idênticos ocupando posições relativas semelhantes. A conversão do monómero no polímero

envolve um rearranjo de elétrons. A forma residual do monómero utilizado na preparação de um polímero é referido como a unidade estrutural. A poliamida 6.6 resulta da reação mútua de dois monómeros que são quimicamente semelhantes, mas não idênticos. A poliamida 6.6 ou poli(hexametileno adipamida) é produzida a partir da reação de uma diamina e de um ácido, respetivamente, a hexametilenodiamina e o ácido adípico:

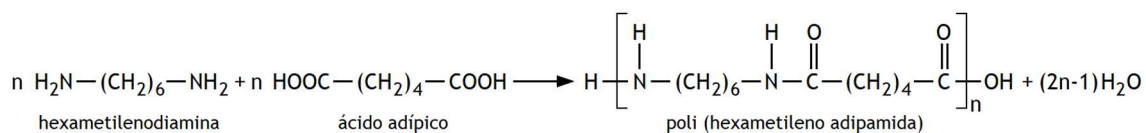


Figura 32 - Poliamida 6.6: reação da hexametilenodiamina e do ácido adípico (adaptado da ref. [197]).

Na reação representada na Figura 32, a unidade entre parênteses é designada por unidade de repetição (ou repetitiva). Assim na PA6.6, a unidade de repetição consiste em duas unidades estruturais: uma resultante da hexametilenodiamina (Figura 33(a)) e outra do ácido adípico (Figura 33(b)).

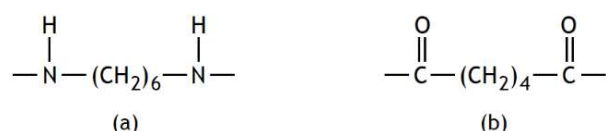


Figura 33 - Poliamida 6.6: unidades estruturais resultantes da (a) hexametilenodiamina e do (b) ácido adípico.

O número de unidades de repetição encadeadas na cadeia polimérica é conhecido como o grau de polimerização,  $D_p$ , e especifica o comprimento da molécula de polímero. A polimerização ocorre através duma sequência de reações químicas dos monómeros, o que significa que uma série sucessiva de reações ocorre à medida que as unidades repetidas são ligadas. Uma série de ligações é estabelecida entre as unidades de repetição, e a molécula polimérica resultante é usualmente designada por cadeia polimérica. Os produtos de polimerização de baixo peso molecular são referidos como oligómeros. É necessário um elevado grau de polimerização para que um material possua propriedades físicas e químicas úteis. O grau de polimerização,  $D_p$ , permite quantificar o comprimento ou tamanho molecular de um polímero, e relaciona a massa molecular da unidade de repetição com a massa molecular do polímero ( $M_w = D_p \times M_w$  (unidade repetitiva)) [197]. Como é sabido, o peso molecular tem um efeito significativo nas propriedades de um polímero e na morfologia das fibras obtidas por eletrofiação das soluções poliméricas. Qualquer substância polimérica sintética é constituída por um elevado número de macromoléculas com diferentes comprimentos de cadeia [197]. Isto significa que existe uma distribuição de pesos moleculares e uma medida experimental do peso molecular, numa dada amostra de um polímero, corresponde a um valor médio,  $\bar{M}_w$ .

A funcionalidade de uma molécula é a capacidade de interligação ou o número de locais disponíveis para ligação com outras moléculas sob condições específicas de polimerização. Uma

molécula pode ser classificada como monofuncional, bifuncional ou polifuncional, dependendo se possui um, dois ou mais locais disponíveis para a ligação com outras moléculas. A presença de dois grupos reativos iguais na hexametilenodiamina (-NH<sub>2</sub>, grupo amina) e no ácido adípico (-COOH, grupo carboxilo) torna cada um destes monómeros em homo-bifuncionais [197].

Os polímeros podem ser classificados, de uma forma geral, como polímeros de condensação, de adição ou de abertura do anel, dependendo do tipo de reação de polimerização envolvida na sua formação [197]. Os polímeros de condensação são formados a partir de uma série de reações, geralmente do tipo condensação, nas quais duas espécies (monómeros, dímeros, trímeros etc.), podem reagir a qualquer momento, formando uma molécula maior. Neste tipo de polimerização, a reação por passos ocorre entre os grupos funcionais nas moléculas reagentes. Durante o processo, uma molécula pequena, geralmente água ou amônia, é eliminada [197]. Exemplos de polímeros de condensação incluem as poliamidas, por exemplo a poliamida 6.6. Os polímeros de adição são produzidos por reações nas quais os monómeros são adicionados, um após o outro, a uma cadeia que cresce rapidamente. O crescimento do polímero na polimerização de adição, ocorre através de um mecanismo de cadeia. As unidades de repetição têm uma fórmula molecular idêntica aos monómeros de partida. Os polímeros formados por abertura do anel, como o nome sugere, ocorrem da clivagem e depois da polimerização de compostos cíclicos. A natureza da estrutura cíclica é tal que, na presença de um catalisador, ele sofre abertura do anel para produzir uma cadeia linear de grau de polimerização  $D_p$  [197]. Por exemplo, a  $\epsilon$ -caprolactama sofre abertura do anel para produzir a poliamida 6.

Os polímeros também podem ser classificados de acordo com o mecanismo de polimerização envolvido na sua síntese: polimerização por reação em passos ou reação em cadeia [197]. Esta classificação está relacionada com a forma pela qual os monómeros são ligados durante a polimerização. A polimerização de crescimento em cadeia (*chain-growth*) envolve a adição sucessiva de moléculas de monómero à extremidade reativa de uma cadeia de polímero que cresce rapidamente. São três as etapas fundamentais que estão envolvidas: iniciação, propagação e término. Os monómeros geralmente usados na polimerização de adição são insaturados (geralmente com ligações duplas carbono-carbono).

A polimerização de crescimento por passos ou gradual (*step-growth*) envolve uma série de reações nas quais quaisquer duas espécies (monómeros, dímeros, trímeros, etc.) podem reagir num dado instante, levando a uma molécula maior. A maioria das polimerizações de crescimento por passos envolve uma reação de condensação clássica. Na polimerização de crescimento por passos, a reação gradual ocorre entre pares de grupos quimicamente reativos ou funcionais nas moléculas que reagem. Geralmente, este processo de polimerização envolve um ou mais tipos de monómeros, onde cada monómero possui, pelo menos, dois grupos reativos ou funcionais. Nos casos em que está envolvido apenas um tipo de monómero, conhecido como polimerização de crescimento por passos A-B, os grupos funcionais no monómero são diferentes

e capazes de reações intramoleculares. Nos casos em que estão envolvidos mais do que um tipo de monómeros, conhecido como polimerização de crescimento por passos, A-A/B-B, os grupos funcionais em cada tipo de monómero são os mesmos, mas capazes de reagir com o outro tipo de monómero (por exemplo a poliamida 6.6). As polimerizações de crescimento por passos podem ser divididas em duas categorias principais: por policondensação, na qual uma molécula pequena é eliminada em cada passo, por exemplo água, como subproduto; e por poliadição, na qual os monómeros reagem sem a eliminação de uma molécula pequena [197].

As poliamidas são descritas por um sistema de numeração que reflete o número de átomos de carbono na unidade estrutural. As poliamidas do tipo A-B (de que são exemplo as poliamidas 6 e 11), onde está envolvido apenas um tipo de monómero, são designadas por um único número correspondente ao número de átomos de carbono no monómero. As poliamidas do tipo A-A/B-B, de que é exemplo a poliamida 6.6, são designadas por dois números, o primeiro número refere-se ao número de átomos de carbono na diamina, enquanto o segundo número se refere ao número de átomos de carbono no ácido.

Teoricamente, um grande número de poliamidas pode ser sintetizado com base em quatro principais métodos de síntese: (1) reação de condensação (policondensação) entre um ácido dicarboxílico e uma diamina; (2) reação entre um cloreto diácido e uma diamina; (3) reações de desidratação-condensação de aminoácidos; (4) polimerização de lactamas (amidas cíclicas) por abertura do anel [197]. Quimicamente, as poliamidas podem ser divididas em duas categorias: as que são baseadas nos métodos sintéticos (1) e (2) - por exemplo a poliamida 6.6; e as que são baseadas nos métodos (3) e (4) - por exemplo a poliamida 6.

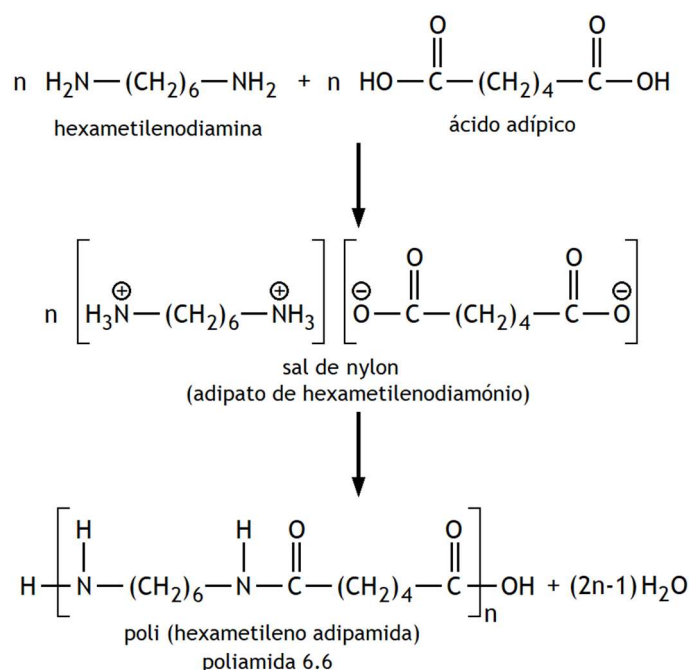


Figura 34 - Esquema da síntese da poliamida 6.6 (adaptado da ref. [197]).

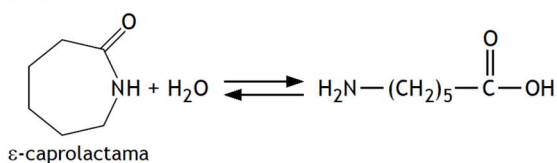
O método clássico para a síntese da poliamida 6.6 é a reação direta entre um ácido dicarboxílico (ácido adípico) e uma diamina (hexametilenodiamina). Para alcançar uma equivalência estequiométrica exata entre os dois grupos funcionais, um sal com uma proporção molar de 1:1 dos dois reagentes é preparado inicialmente e posteriormente é aquecido a uma temperatura alta para formar a poliamida por policondensação. Na síntese da poliamida 6.6, o sal que se forma é o adipato de hexametileno diamônio, Figura 34. A solução do sal, com uma concentração entre 60 a 80%, é aquecida rapidamente. À medida que a temperatura aumenta, o vapor de água gerado é removido. A temperatura aumenta, inicialmente, até aos 220 °C e finalmente para 270 a 280 °C, quando a conversão do monómero é de cerca de 80 a 90%, mantendo a pressão de vapor gerada durante a polimerização em 200 a 250 psi. A pressão é posteriormente reduzida à pressão atmosférica e o aquecimento continua até a conclusão da polimerização [197].

A polimerização por abertura do anel envolve a abertura inicial do anel do monómero cíclico seguido, geralmente, de reações de poliadição. Os polímeros resultantes são, por norma, lineares e as unidades estruturais têm, normalmente, a mesma composição que o monómero. As poliamidas do tipo A-B são, usualmente, sintetizadas por polimerização de abertura do anel de lactamas (amidas cíclicas) iniciada por água ou por uma base forte (aniónica). A iniciação por um ácido (catiónica) não é útil porque as conversões e pesos moleculares dos polímeros resultantes são consideravelmente mais baixos [197]. A iniciação por água, denominada polimerização hidrolítica, é o método mais usado na polimerização industrial de lactamas. A água é adicionada numa quantidade catalítica para efetuar a abertura do anel e depois removida a uma temperatura mais elevada. A poliamida 6, de elevado peso molecular, é obtida a partir da polimerização aniónica da  $\epsilon$ -caprolactama, usando uma base forte como iniciadora, tal como o hidreto de sódio [197].

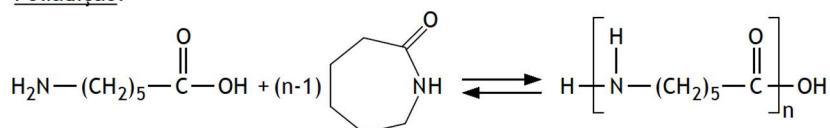
A poliamida 6 é habitualmente obtida a partir da  $\epsilon$ -caprolactama, por polimerização por abertura hidrolítica do anel, num processo que é essencialmente uma polimerização de adição, Figura 35. A polimerização hidrolítica da  $\epsilon$ -caprolactama para formar a poliamida 6 é realizada, comercialmente, em processos descontínuos (autoclave) ou contínuos (tubo VK). No início do processo consegue-se uma elevada conversão da caprolactama devido à presença de uma elevada quantidade de água, que, posteriormente, é eliminada para se obter um elevado grau de polimerização. O monómero é aquecido, numa atmosfera isenta de oxigénio, na presença de 5 a 10% de água a temperaturas de 250 a 270 °C, por períodos que podem variar entre 12 a mais de 24 h. O grau final de polimerização depende em grande parte da concentração de água no equilíbrio. A maior parte da água usada para iniciar a polimerização é removida durante o processo quando é atingida uma conversão de 80 a 90%, a fim de se obterem elevados pesos moleculares. A polimerização global envolve vários equilíbrios e não resulta na conversão completa da caprolactama. Os vários equilíbrios são: a hidrólise da lactama em ácido  $\epsilon$ -aminocapróico; o crescimento da cadeia por polimerização de adição e de condensação; e a

iniciação da polimerização de abertura do anel da lactama pelo aminoácido. A quantidade do monómero residual, que em condições industriais é de 8 a 10%, depende da temperatura da reação. Adicionalmente, existem cerca de 3% de oligómeros, produtos de polimerização de baixo peso molecular, predominantemente cíclicos. Geralmente, os oligómeros possuem propriedades térmicas e mecânicas inadequadas e têm um efeito negativo no desempenho subsequente do processamento e no uso final do polímero e, portanto, devem ser removidos, o que pode ser realizado por extração com água quente ou por evaporação a vácuo [197]. A maior parte da água usada para iniciar a polimerização é removida após cerca de 80 a 90% de conversão, a fim de levar o sistema a um elevado peso molecular.

Abertura do anel:



Poliadição:



Policondensação:

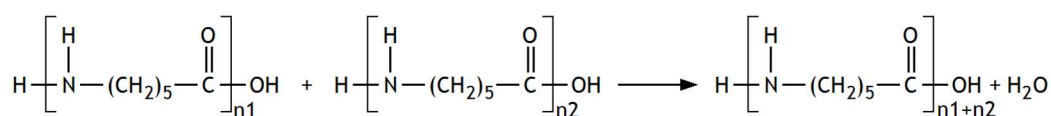


Figura 35 - Esquema da síntese da poliamida 6 a partir da polimerização por abertura hidrolítica do anel da  $\varepsilon$ -caprolactama (adaptado da ref. [192]).

A síntese da poliamida 11, Figura 36, ocorre através de reações de polimerização por condensação do monómero ácido  $\omega$ -aminoundecanóico (ou 11-aminoundecanóico), que se obtém a partir do óleo de rícino. O ácido  $\omega$ -aminoundecanóico é um monómero hetero-bifuncional (possui dois grupos reativos:  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{COOH}$ ). A polimerização deste ácido ocorre em três etapas: na primeira há a eliminação da água da suspensão aquosa, na segunda fase eleva-se a temperatura a 215 °C e inicia-se a policondensação, a qual ocorre até que se alcance a massa molecular pretendida, na terceira fase os polímeros mantêm-se no estado fundido a 215 °C, para garantir uma adequada distribuição das massas moleculares [192].

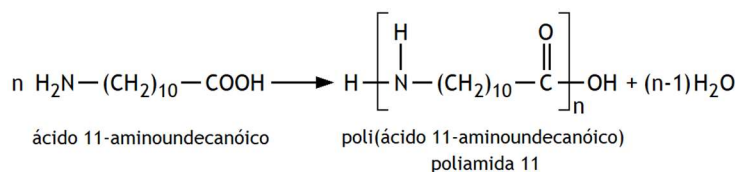


Figura 36 - Esquema da síntese da poliamida 11 por policondensação do ácido 11-aminoundecanóico (adaptado da ref. [192]).

A diferença entre a poliamida 11 e as fibras de poliamida 6 e 6.6 é, sobretudo, uma consequência do comprimento da cadeia metilénica  $-(\text{CH}_2)_n-$  que separa os grupos amida. A absorção de humidade é muito mais baixa, bem como o peso específico e a temperatura de fusão [192].

Nas poliamidas os grupos funcionais ou reativos localizam-se apenas nas extremidades das moléculas intervenientes e podem estabelecer apenas duas ligações com outras unidades estruturais. De modo que, a sequência de ligações entre unidades é obrigatoriamente linear e o polímero resultante é considerado linear.

Um tipo particularmente importante da interação dipolo é a ligação por pontes de hidrogénio. Esta ligação ocorre entre um átomo de hidrogénio carregado positivamente e um átomo eletronegativo, com raio atómico reduzido, como F, O ou N. Nos polímeros, a ligação de hidrogénio geralmente ocorre entre grupos funcionais na mesma ou em diferentes macromoléculas. O átomo de hidrogénio interveniente na ligação, usualmente, faz parte do grupo carboxilo (-COOH), hidroxilo (-OH), amina (-NH<sub>2</sub>, -NH-) ou amida(-CONH-), enquanto que o outro átomo na ligação de hidrogénio é frequentemente o oxigénio (no grupo carbonilo (-CO), éster (-COO-) ou hidroxilo (-OH)) ou o nitrogénio (no grupo amina, amida, uretano (-OCONH-), ureia (-NHCONH-)) [197]. As ligações de hidrogénio que se estabelecem têm um papel determinante na estrutura e nas propriedades dos polímeros. As ligações intermoleculares predominantes nas poliamidas são ligações por pontes de hidrogénio, resultantes das ligações altamente polares do grupo amida (-CONH-). As pontes de hidrogénio, entre macromoléculas adjacentes, são estabelecidas entre os átomos de oxigénio dos grupos CO e os átomos de hidrogénio dos grupos NH.


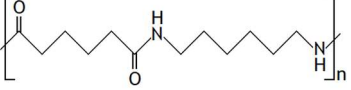

A densidade dos grupos amida, responsável pela formação de ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas, tem influência nas propriedades físicas e químicas das várias poliamidas. As poliamidas são sensíveis à água devido à capacidade dos grupos amida formarem ligações de hidrogénio. A água substitui, essencialmente, a ligação de hidrogénio amida-amida pela ligação de hidrogénio amida-água. Consequentemente, a absorção de água das poliamidas lineares preparadas a partir de aminoácidos e de diácidos e diaminas é proporcional ao número de grupos amida por 100 átomos da cadeia polimérica (concentração de grupos amida na cadeia de polímero). Para o mesmo grau de polimerização, a densidade das ligações amida (-CONH-), com um comportamento hidrofílico, é maior nas poliamidas 6 e 6.6, enquanto o comprimento do grupo metilénico hidrofóbico (-CH<sub>2</sub>-) é menor nas poliamidas 6 e 6.6, do que na poliamida 11, resultando numa maior taxa de absorção de humidade para as poliamidas 6 e 6.6 (ver Tabela 5). Os pontos de fusão das poliamidas também refletem a densidade de pontes de hidrogénio que se estabelecem entre as cadeias de polímero (Tabela 5). As forças de ligação secundárias levam à agregação de moléculas nas fases sólida e líquida. Como resultado, muitas das propriedades físicas como volatilidade, viscosidade, tensão superficial e propriedades de atrito, miscibilidade e solubilidade, são determinadas em grande parte por forças

intermoleculares. A energia de coesão é a energia total necessária para remover uma molécula de um líquido ou de um sólido, para uma posição distante das moléculas adjacentes. A energia coesiva por unidade de volume, denominada por densidade de energia coesiva, e a sua variação com a estrutura molecular, ilustram os efeitos das forças intermoleculares nas propriedades físicas da matéria. Numa molécula contendo grupos fortemente polares, as forças de atração intermoleculares serão fortes e terá maior densidade de energia coesiva e como resultado, pontos de ebulição e fusão mais altos.

As propriedades mecânicas das poliamidas dependem em grande parte da sua cristalização. A poli( $\epsilon$ -caprolactama) e outras poliamidas são polímeros semi-cristalinos. O grupo amida é polar e leva a forças atrativas secundárias por pontes de hidrogénio relativamente maiores do que as forças de Van der Waals, o que favorece a cristalização. No entanto, o empacotamento das cadeias de poliamida exige que os segmentos da cadeia estejam próximos para que os grupos amida fiquem alinhados. Essa restrição leva a um grau de cristalização nas poliamidas um pouco menor do que o esperado, com base apenas na consideração das forças de atração secundárias. A cristalinidade de uma fibra polimérica, tal como as poliamidas, pode ser significativamente aumentada estirando-a mecanicamente para facilitar a ordenação e o alinhamento das cadeias poliméricas.

Na poliamida 6 a forma cristalina mais estável é a  $\alpha$  caracterizada por: possuir uma ordem tridimensional e cadeias macromoleculares com uma configuração planar totalmente estendida; as cadeias vizinhas orientarem-se anti-paralelamente para que se possam formar a totalidade das pontes de hidrogénio; a distância entre as cadeias ser determinada pelo comprimento da ponte de hidrogénio que é igual a 0.28 nm [192]. As formas  $\beta$  e  $\gamma$ , mais instáveis, caracterizam-se por não apresentarem planos reticulares. Estas tendem a transformar-se na forma  $\alpha$  com a aplicação de tratamentos que melhoram a cristalinidade e orientação (estiragem e aquecimento) [192]. A poliamida 6.6 apresenta duas formas cristalográficas, formas  $\alpha$  e  $\beta$ , ambas presentes nas amostras não tratadas. Nas amostras tratadas termicamente apenas se encontra a forma  $\alpha$ , mais estável [192]. Embora a poliamida 6 e a 6.6 contenham os mesmos grupos químicos e na mesma proporção, existe uma diferença, ainda que subtil, no arranjo das moléculas, a qual resulta em valores de cristalinidade ligeiramente mais baixos para a poliamida 6 em comparação com a poliamida 6.6.

Tabela 5 - Algumas propriedades das fibras de Poliamida 6, 6.6 e 11 (adaptada da ref. [198]).

	Poliamida 6	Poliamida 6.6	Poliamida 11
Monómero:	$\epsilon$ -caprolactama	ácido adípico e hexametilenodiamina	$\omega$ -aminoundecanóico
Unidade de repetição	$[-NH(CH_2)_5CO-]$	$[-NH(CH_2)_6NH-CO(CH_2)_4CO-]$	$[-NH(CH_2)_{10}CO-]$
 massa molecular (g/mol)	113.16	 226.30	 183.30
Ponto de fusão (°C)	219.85	263.85	187.85
Densidade (g/mol)	1.13 (ASTM D792, 23°C)	1.14 (ASTM D792, 23°C)	1.01 - 1.03
Constante dielétrica	3.80 (ASTM D150, 1MHz)	3.6 (ASTM D150, 1MHz)	3.1 (Dry, 1MHz)
Absorção de umidade (%)	9.5 (ASTM D570, 23°C, saturação)	8.5 (ASTM D570, 23°C, saturação)	1.9 (23°C, equilíbrio 100% HU)

### 3.3.1.2. Solventes

Como foi discutido anteriormente, o solvente evapora durante a trajetória do jato de eletrofição entre a agulha e o coletor. Embora não esteja presente no manto de nanofibras depositadas, o solvente tem um papel determinante na formação e nas características dos mantos de nanofibras eletrofiadas. A composição do sistema solvente tem um efeito considerável no diâmetro médio das fibras eletrofiadas. Uma constante dielétrica menor e uma tensão superficial maior, implicam um aumento do diâmetro médio das fibras. Geralmente, a condutividade será mais baixa para soluções de polímero obtidas a partir de solventes com constantes dielétricas mais baixas, Tabela 6, resultando num menor alongamento do jato durante a eletrofição. Uma tensão superficial mais alta também se opõe o alongamento do jato carregado, resultando em fibras com maiores diâmetros.

As poliamidas têm boa resistência aos solventes. No entanto, bons solventes para as poliamidas são ácidos fortes (como  $H_2SO_4$ , HBr, ácido tricloracético), ácido fórmico, fenóis, cresóis e compostos de perfluoro. A capacidade de ligação por pontes de hidrogénio das poliamidas é o principal fator que controla a sua resistência a solventes. A ligação de hidrogénio deve ser quebrada ou substituída durante a dissolução. Consequentemente, apenas ácidos fortes, que podem protonar o átomo de nitrogénio da amida e impedir a formação de ligações de hidrogénio, ou outros compostos, tais como o ácido fórmico, que podem estabelecer ligações por pontes de hidrogénio, são solventes para as poliamidas.

Foi descrita a utilização de misturas de ácido fórmico e ácido acético com sucesso na eletrofição, em estado estacionário, de nanofibras de PA6 [161] e de PA6.6 [164]. Foi publicado que, soluções de PA11/AF, com concentrações de 10, 15 e 20% (m/v), permitiam obter nanofibras uniformes de PA11 por eletrofição, para tensões compreendidas entre 5 e 20 kV e distâncias agulha-coletor entre 5 e 15 cm [136]. Foi também relatado que uma mistura de AF/DCM (1/1 (v/v)) permitia dissolver de forma eficiente *pellets* de PA11 [165]. No entanto, os autores deste trabalho, apenas obtiveram nanofibras cilíndricas na eletrofição de soluções com uma concentração de 2% (m/m), para concentrações superiores, as nanofibras eletrofiadas apresentavam, maioritariamente, uma forma de fita e com diâmetros crescentes (~1 µm para uma solução de 5% (m/m)). Por este motivo, para as soluções de PA11, optou-se por usar apenas o ácido fórmico (AF) puro como solvente.

O ácido fórmico (ácido metanoico, HCOOH) e o ácido acético (ácido etanoico, CH<sub>3</sub>COOH) são ácidos carboxílicos (monocarboxílicos saturados). Os ácidos carboxílicos são caracterizados pela existência de um grupo carboxilo (-COOH) e tem a fórmula geral RCOOH. Estes compostos são ácidos fracos, mas dos compostos orgânicos são os mais ácidos. O grupo carboxilo é constituído por um grupo hidroxilo (-OH) ligado a um grupo carbonilo (C=O). Os ácidos carboxílicos são substâncias polares. O momento de dipolo resulta da diferença de eletronegatividade entre o átomo de oxigénio e o átomo de carbono. O oxigénio do grupo carbonilo, mais eletronegativo, atrai para si os eletrões da ligação covalente, ficando com uma densidade de carga negativa e o carbono com carga positiva. Pode, então, estabelecer-se uma ligação dupla entre o átomo de oxigénio, do grupo hidroxilo, e o átomo de carbono, resultando uma densidade eletrónica mais baixa para este átomo de oxigénio e maior polarização do grupo hidroxilo, Figura 37. O aumento da densidade eletrónica no grupo carbonilo e a maior polarização do grupo hidroxilo, resulta na formação de ligações por pontes de hidrogénio relativamente fortes.

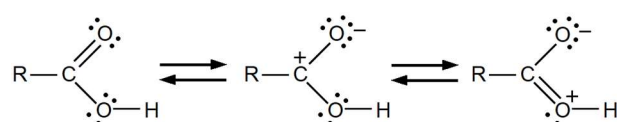


Figura 37 - Dipolo permanente nos ácidos carboxílicos.

Tabela 6 - Algumas propriedades dos solventes utilizados usados na preparação das soluções de PA6, PA66 e PA11 (adaptada da ref. [162]).

Propriedades:	Ácido fórmico	Ácido acético
Ponto de ebulição (°C)	101	118
Densidade (g/mL)	1.213	1.049
Constante dielétrica	58.5	6.2
Momento de dipolo (D)	1.4	1.5
Tensão superficial (mN/m)	37.7	26.9
Viscosidade (mPa.s)	1.8	1.1

### 3.3.2. Preparação das soluções poliméricas

A preparação de soluções poliméricas para a eletrofição envolve, antes de mais, a escolha de um solvente apropriado que, além de dissolver o polímero em concentrações adequadas, que permitam a formação de nanofibras uniformes e sem defeitos por eletrofição, seja relativamente volátil, para garantir a rápida secagem do solvente da solução durante a trajetória do jato, entre a agulha e o coletor, de modo a que ocorra a deposição de nanofibras secas no coletor.

Para a preparação das soluções foram utilizados filamentos de poliamida 6 (ICI) (PA6), filamentos de poliamida 6.6 (ICI) (PA6.6), e *pellets* de poliamida 11 (Sigma Aldrich) (PA11).

Misturas de ácido fórmico e ácido acético foram usadas com sucesso na eletrofição, em estado estacionário, de nanofibras de PA6 e de PA6.6.

As soluções poliméricas de poliamida 6 e de poliamida 6.6 foram preparadas usando como sistema solvente uma mistura de ácido fórmico (98%(v/v)) (Merck) e ácido acético glacial (~99.8%(v/v)) (Sigma Aldrich), numa proporção volumétrica de 50:50. Depois da mistura dos ácidos, foi adicionado 1% (m/v) de NaCl, sal iônico, de forma a aumentar a condutividade das soluções resultantes. A mistura foi agitada magneticamente à temperatura ambiente até completa dissolução do NaCl. Os filamentos de PA6 e de PA6.6 foram, então, adicionados à mistura solvente de AF(98%)/AA(100%) (50/50 (v/v)) com NaCl (1% (m/v)), de modo a obter soluções de PA6 e de PA6.6 com concentrações de 6, 8, 10 e 12% (m/v). Para homogeneizar as soluções poliméricas, os filamentos de PA6 e de PA6.6 foram dissolvidos com agitação magnética da solução a 300 rpm em banho de polietilenoglicol (PEG) a uma temperatura de 30 e 60 °C, respetivamente. Embora a dissolução aparente dos filamentos de PA6 e de PA6.6 se tivesse verificado ao fim de cerca de 1 hora, as soluções foram deixadas nas condições descritas durante 2 horas para garantir a completa dissolução.

As soluções de poliamida 11, com concentrações de PA11 na solução de 6, 8, 10 e 12% (m/v), foram preparadas usando, como sistema solvente, apenas o ácido fórmico (98%(v/v)) (Merck). As *pellets* de PA11 foram dissolvidas em ácido fórmico 98%(v/v) (Merck), sob agitação magnética a 300 rpm em banho de PEG a uma temperatura de 90 °C, durante 2 horas. A estas soluções não foi adicionado NaCl, uma vez que se verificou que a condutividade destas soluções, sem o sal, era adequada para serem usadas no processo de eletrofição. A constante dielétrica do ácido fórmico é muito superior à do ácido acético, ver Tabela 6, o que justifica a maior condutividade das soluções preparadas apenas com ácido fórmico.

Todas as soluções foram arrefecidas à temperatura ambiente antes da eletrofição, tendo-se realizado vários ensaios preliminares para determinar as concentrações de polímero apropriadas para a eletrofição das soluções de cada uma das 3 poliamidas usadas nesta

investigação. Estes estudos preliminares, avaliaram a possibilidade de ocorrer a deposição de fibras no processo de eletrofiação e foi considerada a gama de concentrações de 6 a 12% (m/v). De acordo com os resultados obtidos, e pormenorizados na secção 3.4.1 deste trabalho, foram escolhidas apenas duas concentrações, 8 e 10% (m/v), para o estudo do efeito da concentração sobre o processo de eletrofiação e a morfologia das nanofibras obtidas.

### 3.3.3. Caracterização das soluções poliméricas

A viscosidade das soluções poliméricas foi determinada usando um reómetro RheoStress® RS 150 (Haake), em ensaios de varrimento de tensão de corte com uma geometria cone-prato apropriada, com um prato de 35 mm e um ângulo de 2°, e uma temperatura ambiente controlada de 23 °C. A condutividade foi medida com um condutímetro de bancada inoLab® Cond Level2 (WTW), Figura 38.

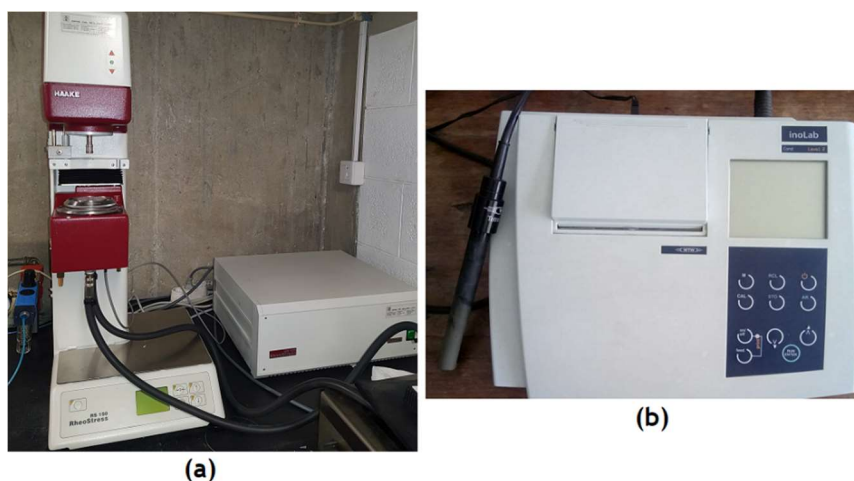


Figura 38 - Reómetro (a) e condutímetro (b) utilizados na caracterização das soluções poliméricas.

### 3.3.4. Montagem para a eletrofiação

Neste trabalho experimental foi desenvolvido um sistema protótipo de eletrofiação, Figura 39, constituído por duas fontes de alimentação de alta tensão (HV) (Glassman High Voltage - Series ML, modelos PS/ML40P07.5-22 e PS/ML40P07.G06), uma delas com controlo manual e a outra com controlo automatizado por software da Glassman. Um dosímetro PHD 2000 Infusion da Harvard Apparatus, usado para controlar o caudal na solução, um coletor (constituído por uma rede de cobre de dimensões 10 × 12 cm, revestida com folha de alumínio onde é depositado o material eletrofiado) em suporte móvel de cortiça, aros de aço inoxidável com 10 cm de diâmetro em suporte ajustável de cortiça (Figura 39(b)), seringas de vidro de 5 mL e agulhas de ponta romba (Nordson EDF Precision Dispenser Tips Red) de aço inoxidável e conector de polipropileno calibre 25 (diâmetro interno de 0.25 mm e diâmetro externo de 0.52 mm). Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e sem controlo da humidade relativa.

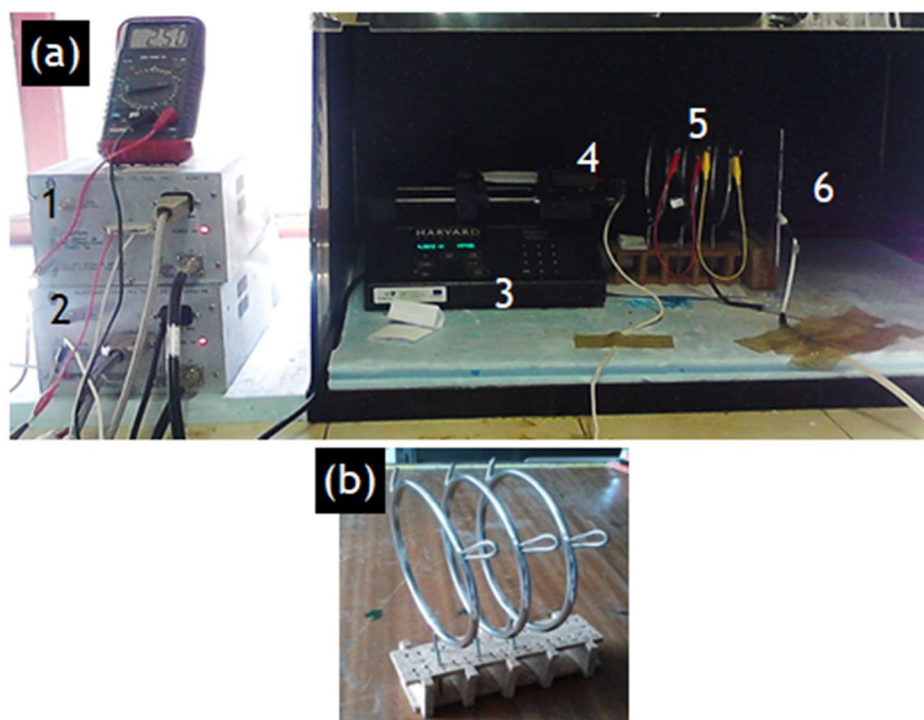


Figura 39 - (a) Sistema protótipo de eletrofiação utilizado: 1 - Fonte de alimentação controlada manualmente (F1); 2 - Fonte de alimentação controlada por computador (F2); 3 - Dosímetro; 4 - Seringa e agulha com solução polimérica; 5 - Aros de aço inoxidável; 6 - Painel coletor; (b) Aros de aço inoxidável em suporte ajustável de corticite usados na montagem do sistema protótipo de eletrofiação.

### 3.3.5. Métodos analíticos

Após os ensaios de eletrofiação, as amostras das deposições de polímero nas folhas de alumínio foram revestidas com uma camada de ouro e analisadas num microscópio eletrônico de varrimento (SEM), Hitachi Field Emission S-3400 Type II, com uma tensão de aceleração de 20 kV e com diferentes ampliações.

Para a determinação do diâmetro médio das fibras para cada amostra, foram efetuadas 50 medições manuais aleatórias numa imagem com ampliação de 20000x para as nanofibras depositadas de PA6 e PA6.6, e de 10000x para as nanofibras depositadas de PA11, de forma a adequar a ampliação da imagem ao tamanho médio das fibras observadas.

A análise da porosidade das deposições de nanofibras foi realizada com o programa NIM (*Nanofiber Images Measurer*), desenvolvido especificamente para este trabalho.

A medida dos diâmetros em nanofibras, não é uma medição linear nem fácil de executar. As imagens das nanofibras são obtidas por SEM (microscopia eletrónica de varrimento), por TEM (microscopia eletrónica de transmissão) ou por AFM (microscopia de força atómica), a partir

destas imagens é possível determinarem-se o diâmetro das fibras pelo método manual ou pelo método de análise “binária” [199].

O método manual é um método moroso e que requer muita atenção do operador. Neste tipo de medição é obrigatório inicialmente definir-se a escala, para tal, fixa-se um pixel e verifica-se qual o seu comprimento, aferindo-o à escala do microscópio. No passo seguinte seleciona-se uma fibra e, em seguida contabilizam-se os pixels entre as duas perpendiculares que delimitam o diâmetro da fibra. Esse número é convertido para nanómetros usando a escala definida inicialmente, e é obtido o diâmetro da fibra. Para se aferir o diâmetro de uma fibra são feitas mais medições ao longo da secção da mesma fibra, considerando-se depois o diâmetro médio das medições ao longo da fibra [199].

Neste processo o operador tem um papel fundamental pois é a sua perícia visual que define os limites das secções em cada leitura e conseqüentemente o diâmetro resultante. Este é por isso um processo mecânico no qual é introduzido um erro nas leituras ao longo do tempo, inerente à fadiga do operador.

No método de análise “binária” a determinação da distribuição e do diâmetro médio das fibras é realizado computacionalmente a partir da imagem digital, através de técnicas de processamento e análise de imagem. Um objeto numa imagem binária é formado por conjunto de pixels, cujo valor, numa escala de cinzentos, fornecem informações úteis sobre o objeto. Durante o processamento, a imagem digital da deposição de nanofibras é convertida numa imagem binária apenas com dois valores na escala de cinzentos, 1 ou 0, onde o 1 (branco) é atribuído aos pixels que fazem parte do objeto e o 0 (preto) é atribuído ao fundo. Esta conversão exige a identificação correta dos pixels que pertencem a cada uma das fibras na imagem original e o limite das fibras. Na imagem “binária”, a determinação de uma distância é realizada, computacionalmente, a partir do número pixels, ao longo dessa distância, e da dimensão correspondente a cada pixel (nm/pixel). A aplicação de algoritmos a estas imagens “binárias” é possível efetuar-se a determinação do diâmetro médio das fibras nas amostras analisadas e elaborar-se o respetivo histograma [199].

Através do processo de eletrofição obtêm-se deposições de nanofibras cujas propriedades dependem de vários fatores, como já foi referido em pontos anteriores neste trabalho. As características estruturais do manto eletrofiado bem como a distribuição e diâmetro das nanofibras, e a distribuição e tamanho dos poros, são variáveis que determinam as suas propriedades mecânicas. Estas características são especialmente importantes no caso da funcionalização de nanofibras, por exemplo no caso de filtros, onde a percentagem de área aberta (POA) ou a distribuição do tamanho de abertura (PSD) são parâmetros relevantes. Da bibliografia consultada, embora seja referido a importância da relação área/volume do manto de nanofibras, não se constatarem dados relativos à porosidade. Apesar da porosidade ser determinada para estruturas relativamente espessas, no caso dos mantos de nanofibras -

estruturas não tecidas relativamente finas, é assumido que a porosidade e o valor de POA são iguais [199].

A porosidade,  $\varepsilon_V$ , equação 16, é dada pela percentagem de volume do vazio  $V_V$ , no volume total  $V_t$ , volume do vazio mais as nanofibras, [199]:

$$\varepsilon_V = \frac{V_V}{V_t} \times 100 \quad (16)$$

De mesma forma [199], a percentagem de área aberta (POA),  $\varepsilon_A$ , equação 17, é definida como a percentagem de área aberta,  $A_0$  (fundo da imagem “binária”), em relação à área total da imagem,  $A_t$ :

$$\varepsilon_A = \frac{A_0}{A_t} \times 100 \quad (17)$$

Existem várias técnicas para medir a porosidade de nanomateriais, por exemplo pela aplicação das técnicas de peneira (seca, húmida e hidrodinâmica) pela porosimetria de mercúrio ou de fluxo, tratando-se de ensaios destrutivos. Em alternativa podem usar-se técnicas computacionais de análise de imagem, usando software desenvolvido com essa finalidade.

Neste trabalho foi realizada a medição da porosidade através da utilização do programa NIM. Para se medirem os poros e os diâmetros das fibras, é necessário efetuar a segmentação das fotografias obtidas por SEM para se produzirem as imagens “binárias”, como foi referido acima, contudo, este é um processo que afeta os resultados. O procedimento mais comum para se ultrapassar esta dificuldade, consiste em usar a imagem digital de escala de cinzentos e estabelecer um limiar, ou seja, um limite constante para segmentar a imagem, isto é, fazendo com que todos os pixéis até ao limite correspondam ao objeto (neste caso às nanofibras) e os restantes pertençam ao plano de fundo. A qualidade da segmentação, e consequentemente os resultados obtidos da análise das imagens resultantes, depende muito da qualidade das imagens obtidas por microscopia. O software NIM usado neste trabalho permite ajustar o valor da escala (nm/pixel), correspondente à dimensão do pixel na imagem original (depende da ampliação), e o valor do limiar (usado na conversão/segmentação da imagem), na análise de imagens com uma dimensão de 1024 x 853 pixels.

## 3.4. Procedimento experimental

### 3.4.1. Estudo do efeito da concentração da solução polimérica

Para o estudo do efeito da concentração das soluções poliméricas sobre o processo de eletrofiação foi montado o esquema sistematizado na Figura 40.

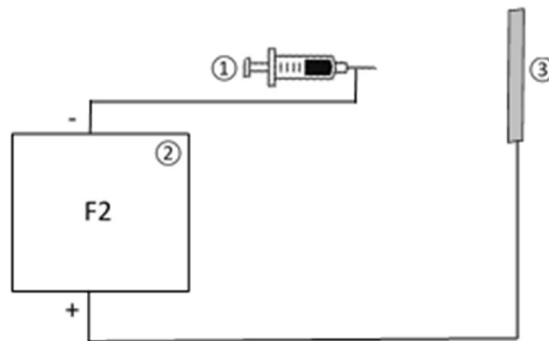


Figura 40 - Esquema da montagem do sistema de eletrofiação usado nos estudos do efeito da concentração das soluções poliméricas: 1 - Seringa com solução polimérica e agulha; 2 - Fonte de alimentação F2, controlada por computador; 3 - Painel coletor revestido com folha de alumínio.

Como referido anteriormente, foram realizados estudos preliminares para escolher as concentrações das soluções poliméricas de PA6, PA6.6 e PA11 que foram usadas nos trabalhos de investigação seguintes, relativos ao estudo dos vários parâmetros que têm influência no processo de eletrofiação. Para tal, foram eletrofiadas soluções poliméricas com concentrações de 6, 8, 10 e 12% (m/v), usando uma única fonte de alimentação (F2), para estabelecer uma diferença de potencial constante, entre a agulha e o coletor de 25 kV. O elétrodo positivo da fonte foi ligado ao coletor e o elétrodo negativo (referência elétrica) à agulha. O coletor foi mantido a uma distância de 12 cm da agulha, sendo o campo elétrico resultante de  $\sim 2.1$  kV/cm. Neste estudo foi usado um caudal de alimentação de 0.01 mL/min na eletrofiação das soluções de PA6 e de PA6.6 e de 0,03 mL/min na eletrofiação das soluções de PA11, preparadas de acordo com a descrição da secção 3.3.2. Na eletrofiação das soluções de PA11, para as concentrações usadas neste trabalho (6, 8, 10 e 12% (m/v)), não foi possível usar um caudal de 0.01 mL/min, uma vez que o solvente evaporava e a solução solidificava antes de ocorrer a projeção do jato a partir da ponta da agulha, resultando no entupimento da agulha e impossibilitando o processo eletrofiação.

### 3.4.2. Estudo do efeito da variação da distância entre a agulha e o coletor

Para estudar o efeito da variação da distância agulha-coletor nas nanofibras obtidas por eletrofiação, as soluções de poliamida 6 e de poliamida 6.6, em AF/AA (50/50 (v/v)) com NaCl (1% (m/v)), e de PA11 em AF, com uma concentração de 10 % (m/v), foram eletrofiadas usando a montagem da Figura 41. Neste estudo foi usado um caudal de 0.01 mL/min, para as soluções de PA6 e de PA6.6, e de 0,03 mL/min para as soluções de PA11, e uma tensão de 25 kV.

Foram obtidas amostras de nanofibras eletrofiadas de PA6, PA6.6 e PA11, para distâncias da agulha ao coletor de 4, 8, 12 e 16 cm. O tempo de deposição em cada ensaio foi de 15 minutos. As deposições poliméricas resultantes foram analisadas por SEM e determinados os diâmetros médios das nanofibras.

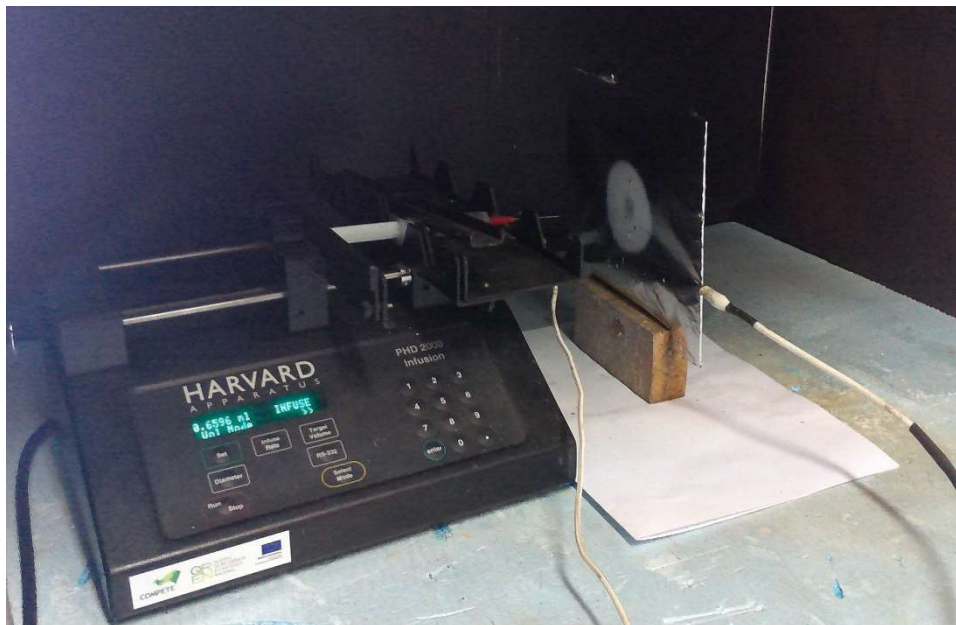


Figura 41 - Ensaio de eletrofiação usando uma única fonte de alimentação (F2) no estudo do efeito da distância agulha - coletor. A mancha branca no painel coletor corresponde à deposição de polímero sobre a folha de alumínio que o reveste.

### 3.4.3. Estudo do efeito da variação da tensão aplicada

Para a investigação do efeito da variação da tensão aplicada na eletrofiação de nanofibras de PA6, P6.6 e PA11, repetiu-se o procedimento da secção anterior para as 3 soluções poliméricas, para a mesma concentração das soluções (10 % (m/v)) e caudal (0.01 mL/min para as PA6 e PA6.6, e 0,03 mL/min para a PA11), fazendo variar a tensão aplicada entre 15 e 25 kV. Neste estudo foram consideradas duas distâncias agulha-coletor: 4 e 8 cm. Foram realizados ensaios preliminares para a eletrofiação das soluções de PA6, P6.6 e de PA11, nas condições acima descritas, com uma tensão de 15 kV, que permitiram verificar que não ocorre a deposição de fibras de nenhum dos polímeros para uma distância agulha-coletor igual ou superior a 16 cm. O que está de acordo com estudos publicados por outros investigadores que indicam que, para uma dada distância entre a agulha e o coletor existe uma tensão crítica (ou valor de campo elétrico crítico) [134]. De modo que, para um dado valor de tensão também existe uma distância crítica entre a agulha e o coletor, a partir da qual a força eletrostática entre as cargas elétricas da solução diminui significativamente e a força de alongamento, sobre a gota de solução na ponta da agulha, é reduzida a tal ponto que, impossibilita a formação do cone de Taylor e a eletrofiação [134].

#### 3.4.4. Estudo do efeito da variação do caudal de alimentação

Para estudar o efeito da variação do caudal da solução no processo de eletrofiação, repetiu-se o procedimento já descrito, usando apenas uma fonte de alimentação com uma tensão de 25 kV aplicada no coletor e a referência da fonte ligada à agulha (Figura 41). As soluções dos três polímeros em estudo, PA6/AF/AA/NaCl, PA6.6/AF/AA/NaCl e PA11/AF, com uma concentração de 10 % (m/v), foram eletrofiadas fixando o coletor a uma distância de 8 e 12 cm. Para cada uma destas distâncias, fez-se variar o caudal de alimentação das soluções poliméricas entre 0.01 e 0.06 mL/min.

#### 3.4.5. Estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação

Deitzel *et al.* [98] relataram o controlo ou eliminação da oscilação de flexão do jato (*bending instability*), responsável pela trajetória caótica do jato, de uma solução de poli(óxido de etileno) (PEO), que ocorre nos processos de eletrofiação convencionais. As interações eletrostáticas, entre os elementos de carga individuais no jato carregado e o campo elétrico, entre a agulha e o coletor, são os principais responsáveis pelo início e perpetuação da instabilidade de flexão. Assim, consideraram que ao controlar a forma e a intensidade do campo elétrico macroscópico entre a agulha e o coletor, deveria ser possível atenuar a instabilidade do jato e controlar a deposição das fibras eletrofiadas sob um alvo [98]. O controlo foi realizado através da utilização de oito anéis de cobre, equidistantes, colocados na zona da trajetória do jato, ligados em série a uma fonte de tensão com a mesma polaridade da carga superficial do jato (polaridade da agulha), resultando num campo eletrostático que atua como uma lente, concentrando o jato no coletor [98]. Com este sistema, observaram a diminuição da área de deposição das fibras e uma alteração no diâmetro médio das fibras [98]. No seguimento dos resultados obtidos por estes autores, colocou-se a hipótese de também controlar o diâmetro médio das fibras eletrofiadas adicionando um campo eletrostático externo, aplicando valores de tensão crescentes ou decrescentes, usando uma segunda fonte de alimentação, a três elétrodos circulares, aros metálicos, colocados entre a agulha e o coletor.

Neste estudo pretendeu-se investigar o eventual efeito da aplicação deste campo adicional, no diâmetro médio das fibras e na porosidade das deposições, na eletrofiação das soluções de PA6, PA6.6 e PA11. Assim, foram realizadas três séries de ensaios, correspondentes a três configurações diferentes dos elétrodos, colocando aros de aço inoxidável com um diâmetro de 10 cm na trajetória do jato, entre a agulha e o coletor:

- ligados diretamente a uma segunda fonte de tensão, configuração em série (Figura 42)  
- é aplicada a mesma tensão a todos os aros.

- ligados a uma segunda fonte de tensão através de um divisor de tensão, configuração em paralelo, com distribuição de tensão crescente (Figura 43(a)) - o valor da tensão aplicada a cada um dos aros aumenta no sentido do coletor.
- ligados a uma segunda fonte de tensão através de um divisor de tensão, configuração em paralelo, com distribuição de tensão decrescente (Figura 43(b)) - o valor da tensão aplicada a cada um dos aros diminui no sentido do coletor.

Em todos os casos, o coletor foi mantido a uma distância fixa de 12 cm da agulha.

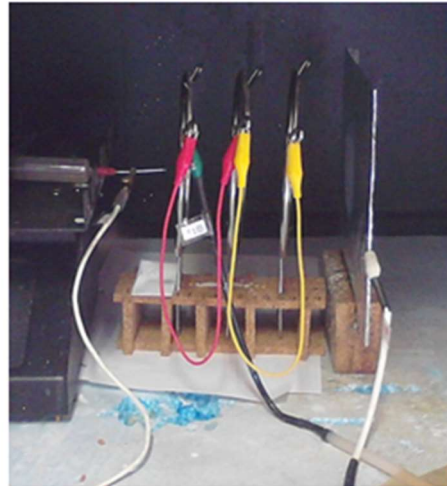
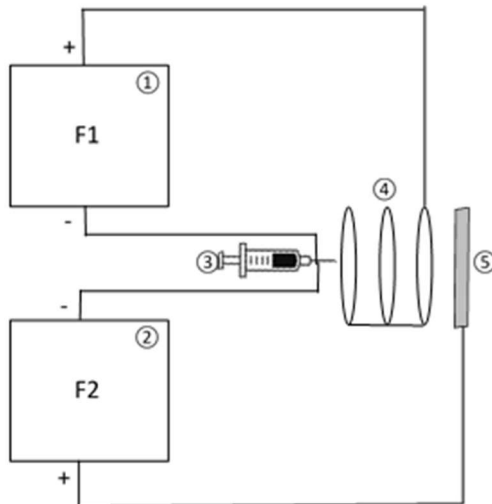
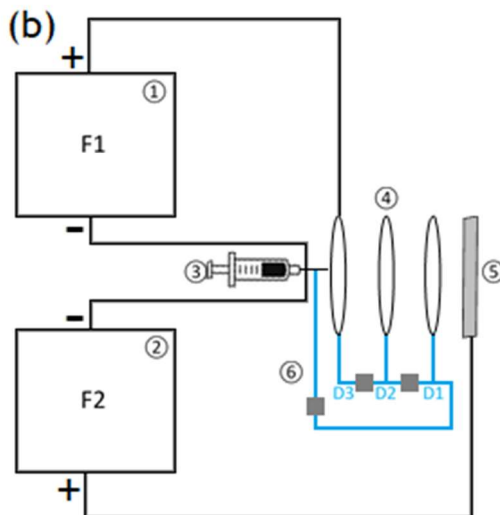
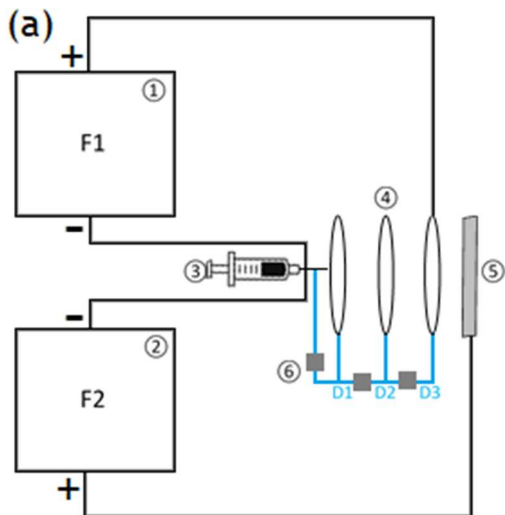


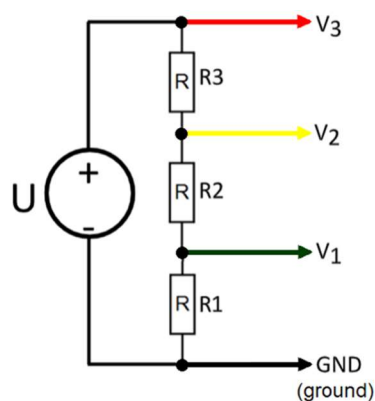
Figura 42 - Esquema da montagem do sistema de eletrofiação usado no estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação, com os aros ligados à fonte F1, com a mesma tensão aplicada nos três aros (ligação em série).



Legenda:

- ① Fonte de alimentação F1 (controlo manual)
- ② Fonte alimentação F2 (controlo por computador)
- ③ Seringa de solução polimérica com agulha
- ④ Aros de aço inoxidável equidistantes
- ⑤ Painel coletor revestido com folha de alumínio
- ⑥ Divisor de tensão:  $D1 = \frac{1}{3} U$ ;  $D2 = \frac{2}{3} U$ ;  $D3 = \frac{3}{3} U$

Figura 43 - Esquemas das montagens do sistema de eletrofição usado no estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação, com os aros ligados à fonte F1 através de um divisor de tensão (ligação em paralelo): (a) com distribuição de tensão crescente; (b) com distribuição de tensão decrescente.



$$R1 = R2 = R3 = 10 \text{ M}\Omega$$

$$V_3 = U$$

$$V_2 = \frac{R1 + R2}{R1 + R2 + R3} U = \frac{2U}{3}$$

$$V_1 = \frac{R1}{R1 + R2 + R3} U = \frac{U}{3}$$

Figura 44 - Esquema do divisor de tensão utilizado para aplicar valores de tensão crescentes ou decrescentes aos aros metálicos a partir da tensão seleccionada na segunda fonte de alta tensão (F1).

O divisor de tensão utilizado para aplicar valores de tensão crescentes ou decrescentes aos aros metálicos, a partir da segunda fonte de alta tensão, encontra-se esquematizado na Figura 44. As três resistências usadas no divisor de tensão,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ , têm o mesmo valor de  $10\text{ M}\Omega$  e foram obtidas usando 10 resistências de  $1\text{ M}\Omega$  ligadas em série. Deste modo, para um valor de  $U = 25\text{ kV}$  (valor da tensão na segunda fonte (F1)) cada resistência de  $1\text{ M}\Omega$  fica submetida a uma tensão aproximada de  $800\text{ V}$ . As saídas do divisor de tensão,  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$ , correspondem, respectivamente, aos terminais/pontas designados por D1, D2 e D3.

Além da montagem da Figura 42, com 3 aros em série, foram também efetuadas montagens com apenas 2 aros em série ou 1 aro ligados à fonte F1, sempre equidistantes entre si, e o coletor. De igual forma, para as montagens da Figura 43 (a) e (b), foram também feitas outras montagens com apenas dois aros equidistantes, usando apenas as pontas D2 e D3 do divisor de tensão. A Tabela 7 mostra as condições operatórias usadas nos vários ensaios.

Tabela 7 - Condições operatórias dos ensaios efetuados no estudo do efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação no sistema de eletrofição.

Fonte		Ligação dos aros	Distância à agulha (cm)			Tensão aplicada nos aros (kV)		
F1	F2		Aro 1	Aro 2	Aro 3	Aro 1	Aro 2	Aro 3
25 kV	25 kV	Série	0	4	8	25	25	25
			0	6	—	25	25	—
			0	—	—	25	—	—
25 kV	25 kV	Paralelo (tensão crescente)	0	4	8	(D1) -8.3	(D2) -16.7	(D3) -25
			0	6	—	(D2) -16.7	(D3) -25	—
25 kV	25 kV	Paralelo (tensão decrescente)	0	4	8	(D3) -25	(D2) -16.7	(D1) -8.3
			0	6	—	(D3) -25	(D2) -16.7	—

**Notas:**

Os valores indicados em D1, D2 e D3 correspondem à tensão aplicada em cada aro, decorrente da utilização do divisor de tensão.

A referência das duas fontes, F1 e F2, foram ligadas à agulha e foi aplicada uma tensão de  $+25\text{ kV}$  ao coletor.

Os ensaios foram repetidos para as soluções poliméricas das três poliamidas em estudo. As soluções de poliamida 6 e de poliamida 6.6, em AF/AA (50/50 (v/v)) com NaCl (1% (m/v)), e de poliamida 11, em AF, com uma concentração de 10 % (m/v), foram eletrofiadas usando as condições operatórias indicadas na Tabela 7 e, as deposições de fibras obtidas foram analisadas por SEM. Foi avaliada a alteração na morfologia das fibras eletrofiadas, em função da tensão aplicada nos aros e o número de aros usados, e determinados os diâmetros médios das nanofibras. A distância entre a agulha e o painel coletor foi fixada em  $12\text{ cm}$ , para todos os ensaios desta secção, e o caudal durante a eletrofição foi fixado em  $0.01\text{ mL/min}$  para as soluções de PA6 e PA6.6, e em  $0.03\text{ mL/min}$  para as soluções de PA11.

## 3.5. Resultados e discussão

### 3.5.1. Efeito da concentração da solução polimérica

Nas experiências realizadas para estudar o efeito da concentração da solução polimérica no processo de eletrofiação, verificou-se que não ocorreu a deposição de material polimérico no coletor na eletrofiação das soluções da PA6, PA6.6 e PA11, com uma concentração de 6% (m/v), quando o painel coletor estava colocado a uma distância de 12 cm da agulha. Nestas condições, a solução projetada a partir da ponta da agulha caía sob a forma de gotas ao longo do percurso. Para uma distância de 4 cm, estas soluções (6% (m/v)) foram projetadas para o painel coletor como gotas, não ocorrendo a formação de fibras (eletrofiação), mas apenas um processo de eletropulverização. Para uma concentração das soluções poliméricas de PA6, PA6.6 e PA11 de 6% (m/v), constatou-se que não era possível formar um jato estável durante a eletrofiação que permitisse a formação de fibras (apenas gotículas - eletropulverização da solução).

A viscosidade é diretamente proporcional à concentração da solução e ao peso molecular do polímero, dependendo também do sistema solvente usado para dissolver o polímero. Uma baixa viscosidade resulta num entrelaçamento das cadeias poliméricas insuficiente para manter um jato contínuo durante o processo de eletrofiação. Neste caso, a baixa viscosidade pode dever-se a um baixo peso molecular dos filamentos de PA6 e PA6.6 e das *pellets* de PA11 usados na preparação das soluções poliméricas, à baixa concentração do polímero na solução ou ao sistema polímero-solvente. De qualquer modo, a formação de fibras no processo de eletrofiação requer uma concentração mínima da solução e, geralmente, para concentrações abaixo deste valor, formam-se contas (gotículas) em vez de fibras [38]. De Vrieze *et al.* [164] apenas observaram a formação de cones de Taylor instáveis, independentemente do valor dos outros parâmetros do processo, na eletrofiação de soluções de PA6.6/AF/AA com concentrações a baixo de 10% (m/m), o que está de acordo com o que foi observado neste trabalho.

Por outro lado, as soluções de PA6, PA6.6 e PA11 com uma concentração de 12% (m/v) eram demasiado viscosas para permitir que a solução fluísse facilmente ao longo da agulha, pelo que esta concentração também não foi usada no presente estudo. Foi, contudo, possível depositar as soluções poliméricas com concentrações de 8 e 10% (m/v) nas condições definidas para este estudo, Tabela 9. As soluções dos três polímeros em estudo, PA6/AF/AA/NaCl, PA6.6/AF/AA/NaCl e PA11/AF, com concentrações de 8 e 10% (m/v), foram eletrofiadas para uma distância agulha-coletor de 12 cm, uma diferença de potencial de +25 kV (com a referência na agulha e +25 kV no coletor) e com um caudal de 0.01 mL/min para as soluções PA6 e PA6.6, e 0,03 mL/min para a PA11.

Tabela 8 - Caracterização das soluções poliméricas de PA6, PA6.6 e PA11 usadas ao longo deste trabalho.

Polímero	Concentração (% (m/v))	Viscosidade a 23 °C (mPa.s)	Condutividade (mS/cm)
PA6	8	11.9	2.47
	10	14.1	2.59
PA6.6	8	12.2	2.94
	10	14.6	3.02
P11	8	13.2	3.55
	10	15.7	3.82

Na Tabela 8 estão indicados os valores da viscosidade e da condutividade medidos para as soluções de PA6, PA6.6 e PA11 preparadas, de acordo com a descrição da secção 3.3.2, e usadas nos vários estudos realizados neste trabalho experimental, com concentrações de 8 e 10% (m/v). Podemos observar que, para um dado polímero, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração, como esperado. O mesmo acontece com a condutividade das soluções. Durante a eletrofiação, as forças de repulsão entre as cargas formadas na superfície do jato de solução polimérica são responsáveis pelo seu estiramento e a formação de nanofibras. A estabilidade do jato, durante o processo de eletrofiação, exige a utilização de soluções com valores adequados de viscosidade e condutividade.

Tabela 9 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas a partir de soluções poliméricas com uma concentração de 8 e 10% (m/v).

Polímero	Tensão (kV)	Distância (cm)	Caudal (mL/min)	Concentração (% (m/v))	Diâmetro médio das nanofibras (nm)	Desvio Padrão (nm)
PA6	25	12	0,01	8	57.4	17.0
				10	68.0	18.7
PA6.6	25	12	0,01	8	88.4	32.3
				10	78.8	33.3
PA11	25	12	0,03	8	259.4	19.9
				10	237.2	40.8

A Figura 45 permite observar o aspeto das deposições de fibras de PA6, PA6.6 e PA11 resultantes da eletrofiação das soluções correspondentes, com concentração de 8 e 10% (m/v), para uma distância agulha-coletor de 12 cm e uma tensão aplicada de 25 kV com uma única fonte de alimentação (F2).

Analisando as imagens SEM da Figura 45 e os dados da Tabela 9 podemos concluir que o diâmetro médio das nanofibras de PA6 aumenta quando a concentração da solução usada na eletrofiação é incrementada de 8 para 10% (m/v), o que está de acordo com um aumento da viscosidade da solução. Para a PA6.6 e PA11 observou-se uma variação no sentido oposto, com uma redução

do diâmetro médio das fibras para a concentração de 10% (m/v). Este resultado pode ser explicado pela falta de estabilidade do processo de eletrofiação. Como se observa, nas imagens SEM, existe a formação de um número elevado de gotículas na deposição de nanofibras de PA6.6 e de fibras não uniformes na deposição de PA11. Na eletrofiação da solução de PA6, apesar do diâmetro médio das fibras formadas ser menor para uma concentração de solução mais baixa (passando de 57.4 para 68.0 nm, quando a concentração aumenta de 8 para 10% (m/v)), o aspecto da deposição de nanofibras obtida para a solução de 8% (m/v) também é mais gotejado (deposição de gotículas de polímero) do que para a solução de 10% (m/v).

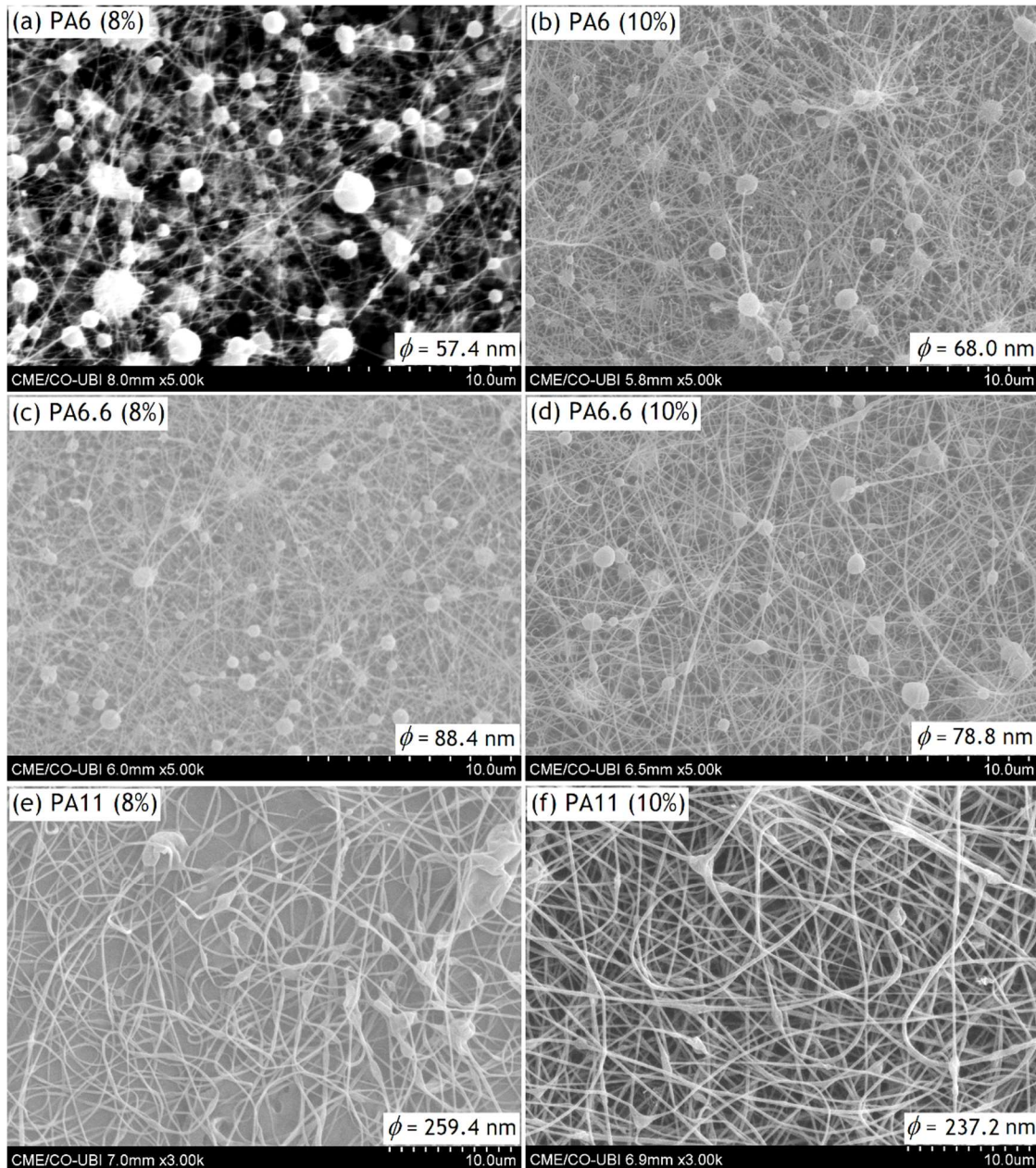


Figura 45 - Imagens SEM de deposições obtidas na eletrofiação de soluções de PA6 (a,b) e PA6.6 (c,d), ampliadas 5000x, e de PA11 (e,f), ampliadas 3000x, com concentrações de 8 e 10% (m/v), obtidas com uma tensão de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min, para a PA6 e PA6.6, e de 0.03 mL/min para a PA11.

Na eletrofiação de nanofibras de PA11 também se observou que, a deposição obtida a partir da solução de 10% (m/v) apresentava um menor gotejamento. Os diâmetros das fibras obtidas na eletrofiação de soluções poliméricas e a dimensão e número de gotículas de polímero nas deposições, são dependentes da viscosidade da solução, mas claramente, não é o único fator de que dependem. Podemos esperar que o peso molecular e possivelmente também os comprimentos dos segmentos das cadeias poliméricas tenham algum efeito no diâmetro da fibra. Contudo, os pesos moleculares dos polímeros usados não eram conhecidos. A formação de gotículas ou contas (*beads*) pode resultar da baixa densidade de entrelaçamento das cadeias do polímero na solução, baixa viscosidade, levando à quebra do jato durante a eletrofiação. Pode também resultar de instabilidades no cone de Taylor quando, para uma dada distância agulha-coletor, um valor de tensão elevado pode levar à retração do cone de Taylor, como resultado do maior volume de solução que é retirado da ponta da agulha [97]. Assim, uma tensão relativamente elevada, para uma dada distância agulha-coletor e caudal, pode provocar instabilidades no cone de Taylor e levar à formação de contas sobre os mantos de nanofibras eletrofiadas. O campo elétrico a que o jato carregado é sujeito durante a eletrofiação é uma função da distância agulha-coletor e da diferença de potencial e polaridade usada e determina, também, a intensidade das forças eletrostáticas que são exercidas sobre a gotícula de solução na ponta da agulha.

As soluções de PA6, PA6.6 e PA11, com uma concentração de 10% (m/v) foram usadas para obter nanofibras uniformes sem defeitos (com geometria cilíndrica e sem contas) e com diâmetros médios reduzidos, após a otimização dos vários parâmetros do processo de eletrofiação. Pelo que, neste caso, a deposição de gotículas será resultante da instabilidade do cone de Taylor para as condições operacionais em que estas deposições foram obtidas e não devido à baixa viscosidade das soluções.

Embora se tenham obtido, a partir da eletrofiação das soluções de PA6, PA6.6 e P11, nanofibras com diâmetros médios semelhantes para as duas concentrações em estudo, o gotejamento, foi menor para as soluções de 10% (m/v), pelo que, para os restantes estudos, se optou por utilizar soluções, para todos os polímeros, com uma concentração 10% (m/v).

### **3.5.2. Efeito da variação da distância entre a agulha e o coletor**

Nos trabalhos de investigação realizados nesta secção, pretendeu-se avaliar o efeito que a distância entre a ponta da agulha, da seringa com solução polimérica, e o coletor, tem na morfologia e no diâmetro médio das fibras eletrofiadas. Para tal, fez-se variar a distância da agulha ao painel coletor entre 4 e 16 cm, na eletrofiação das soluções de PA6/AF/AA/NaCl, PA6.6/AF/AA/NaCl e PA11/AF, com concentração de 10% (m/v). Todas as deposições foram obtidas apenas com a fonte de alimentação F2, ligada entre a agulha e o coletor com a referência (terra) na agulha e uma tensão de +25 kV no coletor, e para caudais programados no dosímetro de 0.01 mL/min para as soluções de PA6 e PA6.6 e de 0,03 mL/min para a PA11.

O valor médio e o desvio padrão dos diâmetros das fibras obtidas por eletrofição, em cada ensaio para as soluções de PA6, PA6.6 e PA11 e para distâncias agulha-coletor de 4, 8, 12 e 16 cm, estão indicados na Tabela 10. O diâmetro médio foi calculado fazendo 50 medições aleatórias de fibras em cada imagem SEM obtida com ampliação de 20000x para as deposições de PA6 e PA6.6 e de 10000x para as deposições de PA11. A Figura 46 compara a variação do diâmetro médio das nanofibras com o aumento da distância entre a agulha e o coletor, para os três polímeros estudados.

Tabela 10 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas com 4, 8, 12 e 16 cm de distância agulha - coletor.

Polímero	Distância agulha-coletor (cm)	Diâmetro médio das nanofibras (nm)	Desvio Padrão (nm)
PA6	4	84.1	18.8
	8	70.6	22.3
	12	68.0	18.7
	16	63.2	13.7
PA6.6	4	125.7	45.1
	8	93.7	20.4
	12	78.8	33.3
	16	68.4	23.6
PA11	4	286.1	92.8
	8	283.3	59.0
	12	237.2	40.8
	16	215.9	48.7

A partir da análise dos dados da Tabela 10 e do gráfico da Figura 46 pode concluir-se que, o diâmetro médio das fibras depositadas diminuiu com o aumento da distância da agulha ao coletor, na eletrofição das soluções dos três polímeros (PA6, PA6.6 e PA11). Quando a distância agulha-coletor aumentou de 4 para 16 cm, o diâmetro médio das fibras diminuiu de cerca de 84 para 63 nm para a PA6, de 126 para 68 nm para a PA6.6, e de 286 para 216 nm para a PA11.

Em geral, se a distância agulha-coletor aumenta, o diâmetro médio das nanofibras diminui. Esta relação foi observada em outras experiências de eletrofição [70]. A distância entre a agulha e o coletor tem influência no tempo que o jato carregado de solução demora a chegar ao coletor e na intensidade do campo elétrico a que é submetido. Para a mesma diferença de potencial entre a agulha e o coletor, aumentar a distância traduz-se num aumento do tempo de voo do jato e numa diminuição da intensidade do campo elétrico. Assim, o tempo, durante o qual o jato carregado é sujeito ao campo eletrostático, é maior, mas a intensidade do campo e as forças de Coulomb serão menores, pelo que a variação do diâmetro das fibras com a distância agulha-coletor nem sempre é previsível. Em algumas situações foi observado que um aumento da distância (diminuição no campo) resulta num aumento do diâmetro das fibras e noutras situações na diminuição do diâmetro [147]. O aumento do tempo de voo também

significa mais tempo para o solvente evaporar antes da fibra ser depositada no coletor, o que tende a reduzir a formação de fibras com contas e o diâmetro das fibras [36] [140].

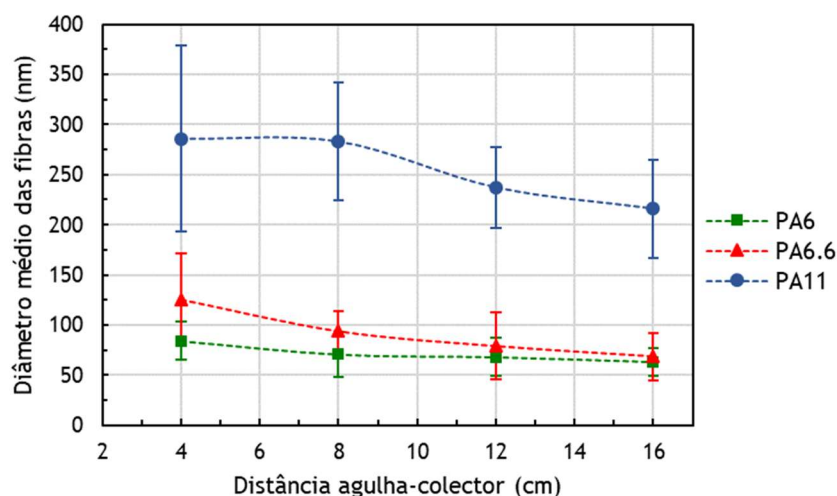


Figura 46 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 com a distância agulha-coletor. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

A Figura 47 mostra imagens SEM das deposições de PA6, PA6.6 e PA11 obtidas na eletrofição com uma distância agulha-coletor de 4 e 16 cm. Da análise da Figura 47 podemos observar a redução do diâmetro médio das fibras com o aumento da distância agulha-coletor. Além disso observou-se, nomeadamente, para a PA6, que a formação de contas é substancialmente menor para uma maior distância ao coletor do que para distâncias mais curtas. Na imagem da deposição resultante da eletrofição da solução de PA6 para uma distância agulha-coletor de 4 cm, existe um gotejamento significativo e a formação de um número elevado de fibras com contas nos mantos eletrofiados. Também se observaram quebras no manto de nanofibras. A deposição de gotículas pode ser o resultado do aumento da instabilidade do jato durante a eletrofição, quando aumenta a intensidade do campo elétrico [97]. As deposições resultantes da eletrofição das soluções de PA6.6 para distâncias baixas (4 cm), apresentam-se menos gotejadas do que as deposições de PA6. Para a distância de 16 cm é possível observar a formação de um manto de nanofibras, relativamente uniforme, de fibras e de fibras com contas.

Para distâncias maiores, mantendo a mesma diferença de potencial entre a agulha e o painel coletor, a evaporação do solvente da solução polimérica é mais eficiente: quando o jato de solução percorre uma distância maior, demora mais tempo a atingir o painel coletor e o solvente tem mais tempo para evaporar. Assim, uma distância maior pode facilitar a evaporação do solvente, levando à deposição de fibras mais finas, embora ocorra a redução da intensidade do campo elétrico. A evaporação do solvente da solução de polímero também depende de outros fatores, incluindo a volatilidade do solvente, a temperatura ambiente e a humidade relativa.

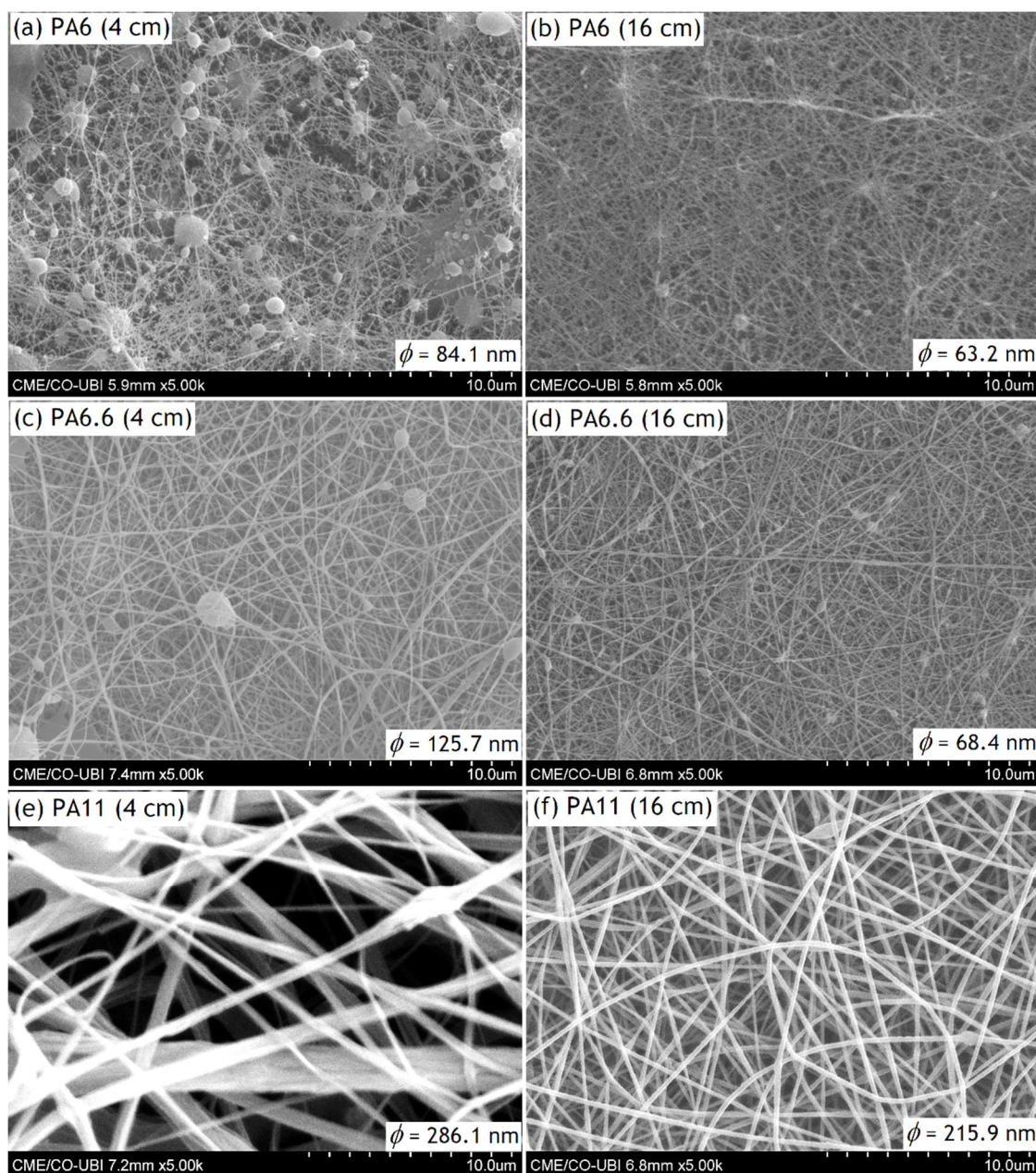


Figura 47 - Imagens SEM, com ampliação de 5000x, de deposições obtidas na eletrofiação de soluções (10% (m/v) de PA6 (a,b), PA6.6 (c,d), e PA11 (e,f), para distâncias agulha-coletor de 4 e 16 cm, obtidas com uma tensão de 25 kV e caudal de 0.01 mL/min, para a PA6 e PA6.6, e de 0.03 mL/min para a PA11.

Os resultados observados, estão de acordo com estudos anteriores de eletrofiação de poliamidas que reportam que, independentemente da concentração da solução polimérica, uma menor distância agulha-coletor resulta na formação de fibras aglomeradas e gotejadas, sendo que soluções com solventes menos voláteis (e conseqüentemente com menor velocidade de evaporação do solvente) requerem maiores distâncias [42].

Em relação às imagens SEM (com ampliação de 5000x) das deposições de nanofibras de PA11, observa-se que, para uma distância agulha - coletor de 4 cm, a eletrofiação da solução de PA11, Figura 47(e), deu origem ao que parecem ser fitas em vez de fibras, uma vez que a secção transversal não parece ser circular. A distância agulha-coletor é muito baixa, o intervalo de

tempo que decorre desde que o jato de solução é ejetado do cone de Taylor, na ponta da agulha, até a fibra ser depositada no coletor é pequeno e o solvente não tem tempo suficiente para evaporar completamente. Distâncias muito reduzidas afetam a taxa de secagem das fibras, resultando na deposição de fibras húmidas com secção plana [176]. Para uma distância de 16 cm, Figura 47(f), foi observada a formação de um número reduzido de contas fusiformes nas fibras.

Para as três soluções poliméricas em estudo, pode concluir-se que uma distância agulha-coletor de 16 cm, considerando os outros parâmetros que foram usados, permite obter os melhores resultados: menor gotejamento da solução polimérica, menores diâmetros médios das fibras eletrofiadas e mantos de nanofibras mais uniformes.

### **3.5.3. Efeito da variação da tensão aplicada**

Neste estudo pretendeu-se determinar o efeito da variação da tensão aplicada no diâmetro médio das fibras eletrofiadas com uma única fonte de alimentação. A agulha da seringa, com a solução polimérica, foi ligada à referência da fonte (terra) e o painel coletor a uma tensão positiva (+15, +20 e +25 kV). Apesar dos melhores resultados, obtidos no estudo da distância agulha-coletor, corresponderem a uma distância de 16 cm, verificou-se que, para esta distância não foi possível a deposição de fibras no painel coletor, para as soluções de (10% (m/v)) de PA6, PA6.6 e PA11, com uma tensão aplicada de 15 kV. Existe, como já foi referido, uma dependência entre a distância agulha-coletor e a tensão aplicada. A intensidade do campo elétrico, a que a solução carregada é sujeita durante a eletrofiação, é inversamente proporcional à distância e diretamente proporcional à tensão. O processo de eletrofiação a tensões mais baixas requer uma maior proximidade da agulha ao coletor. Para garantir a deposição dos polímeros no painel coletor para todas as tensões usadas neste estudo, foram usadas duas distâncias agulha-coletor, 4 e 8 cm, e foram feitos ensaios com tensões aplicadas entre 15 e 20 kV. As soluções de PA6 e PA6.6, em AF/AA (50/50 (v/v)) com 1% (m/v) de NaCl, foram eletrofiadas com um caudal de 0.01 mL/min e as de PA11 em AF com um caudal de 0,03 mL/min. Todas as soluções foram preparadas com uma concentração de 10% (m/v).

A Tabela 11 apresenta os valores dos diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11, eletrofiadas para as várias condições operacionais usadas neste estudo. Os resultados obtidos foram representados graficamente e mostram a variação do diâmetro médio das fibras depositadas no coletor em função da tensão aplicada e da distância agulha-coletor para cada uma das soluções poliméricas.

Tabela 11 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas com uma única fonte de alimentação e tensão aplicada de 15, 20 e 25 kV.

Polímero	Distância agulha-coletor	Tensão (kV)	Diâmetro médio das nanofibras (nm)	Desvio padrão (nm)
PA6	4 cm	15	75.5	18.6
		20	97.8	29.9
		25	84.1	18.8
	8 cm	15	67.7	13.4
		20	71.1	21.6
		25	70.6	22.3
PA6.6	4 cm	15	81.0	24.9
		20	76.4	31.1
		25	125.7	45.1
	8 cm	15	115.4	26.2
		20	75.2	15.5
		25	93.7	20.4
PA11	4 cm	15	335.7	63.1
		20	227.1	51.4
		25	286.1	92.8
	8 cm	15	259.0	41.8
		20	261.5	52.1
		25	283.3	59.0

Analisando os dados da Tabela 11 podemos concluir que, para a solução de PA6 (gráfico da Figura 48) foram obtidas fibras com um diâmetro menor para menores tensões aplicadas (15 kV), para 4 e 8 cm de distância agulha-coletor, enquanto para a solução de PA6.6 (gráfico da Figura 49), foram obtidas fibras mais finas para uma tensão de 20 kV. Para a solução de PA11 (gráfico da Figura 50), o diâmetro médio das fibras foi mais baixo com uma voltagem aplicada de 15 kV para uma distância de 8 cm, mas para uma distância de 4 cm, as fibras mais finas foram obtidas com 20 kV.

O efeito da tensão no diâmetro das fibras obtidas na eletrofiação não é, à semelhança da distância agulha-coletor, facilmente previsível e depende de outros parâmetros, nomeadamente, da taxa de evaporação do solvente ou solventes usados na solução, da distância entre a agulha e o coletor e do caudal. Para que seja possível formar um jato contínuo no processo de eletrofiação, a tensão aplicada deve ser superior a um valor crítico, necessário para superar as forças da tensão superficial da solução. O aumento da tensão, para uma dada distância agulha-coletor, resulta num aumento da intensidade do campo elétrico, o que implica, por um lado, um menor diâmetro das fibras devido ao maior estiramento da solução polimérica (aumenta a força repulsiva eletrostática no jato da solução) e, por outro lado, num

aumento do diâmetro resultante do menor tempo de voo (a força eletrostática é maior e a aceleração será também maior), ou seja, o tempo durante o qual a solução polimérica é estirada é menor [139]. Adicionalmente, para tensões mais elevadas, a quantidade de solução ejetada é maior favorecendo a formação de fibras de maior diâmetro e dispersões maiores nos diâmetros das fibras [137].

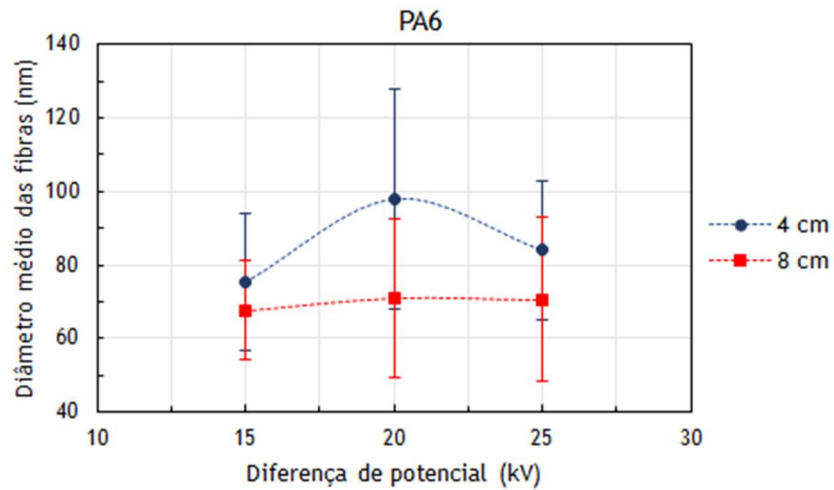


Figura 48 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6 com a tensão aplicada, para distâncias agulha-coletor de 4 e 8 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

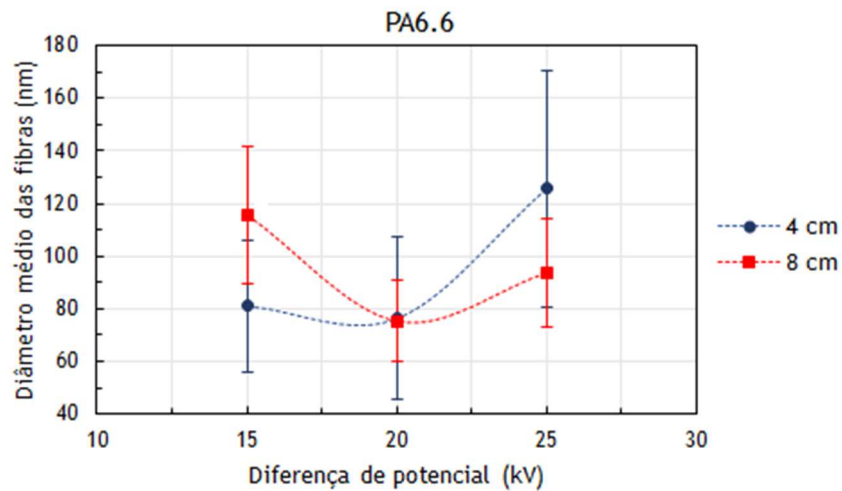


Figura 49 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6.6 com a tensão aplicada, para distâncias agulha-coletor de 4 e 8 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

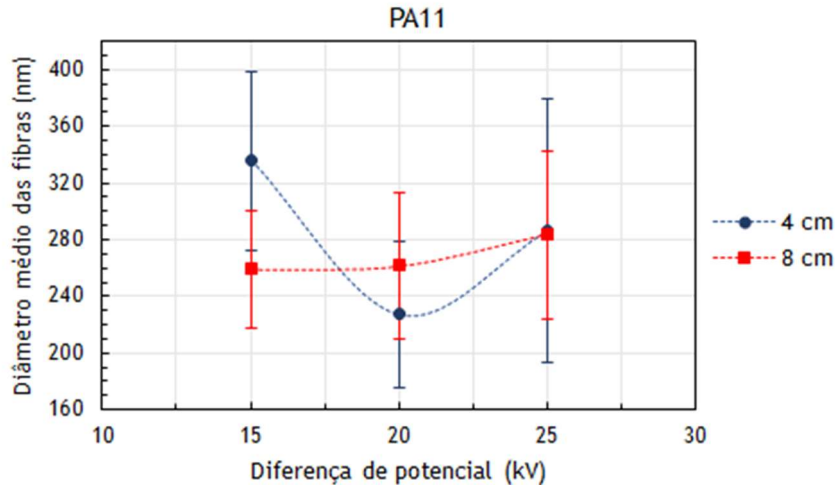


Figura 50 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA11 com a tensão aplicada, para distâncias agulha-coletor de 4 e 8 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

A Figura 51 mostra uma seleção de imagens SEM para ilustrar os efeitos da variação da tensão na aparência morfológica e no tamanho das fibras eletrofiadas obtidas a partir de soluções de 10% (m/v) de PA6 e Pa6.6, em AF/AA com 1% (m/v) de NaCl, e de PA11 em AF. Para as soluções de PA6 (Figura 51 (a) e (b)) e PA6.6 (Figura 51 (c) e (d)), foram observadas fibras lisas e fibras com contas, com densidade menor de contas nas fibras para valores superiores de tensão. Contudo, pode observar-se, para ambas as soluções, a formação de um maior número de gotículas com dimensões submicrométricas quando a tensão aumentou para 20 kV (tendência também observada quando a tensão foi incrementada para 25 kV). Uma tensão muito elevada (ou uma distância muito baixa) pode provocar instabilidades do cone de Taylor e levar à formação de contas. Também pode ocorrer a quebra do jato por instabilidades axissimétrica (de Rayleigh) e de flexão (*bending*) produzindo gotículas que são projetadas na direção do coletor. Pelo contrário, para as soluções de PA11, foram observadas fibras lisas para todas as tensões aplicadas e para as distâncias agulha-coletor de 4 e 8 cm. Para a PA6.6 e PA11, para as duas distâncias agulha-coletor estudadas, o diâmetro médio das fibras diminuiu quando a tensão passou de 15 para 20 kV e depois aumentou quando a tensão voltou a aumentar para 25 kV. Este comportamento foi relatado por outros autores [147]. Para a eletrofiação da PA6, a tendência foi inversa, nomeadamente para a distância de 4 cm, começou por aumentar e depois diminuiu. Para a PA11 houve uma redução significativa do diâmetro médio das fibras quando, para uma distância de 8 cm, a tensão aumentou de 15 para 20 kV.

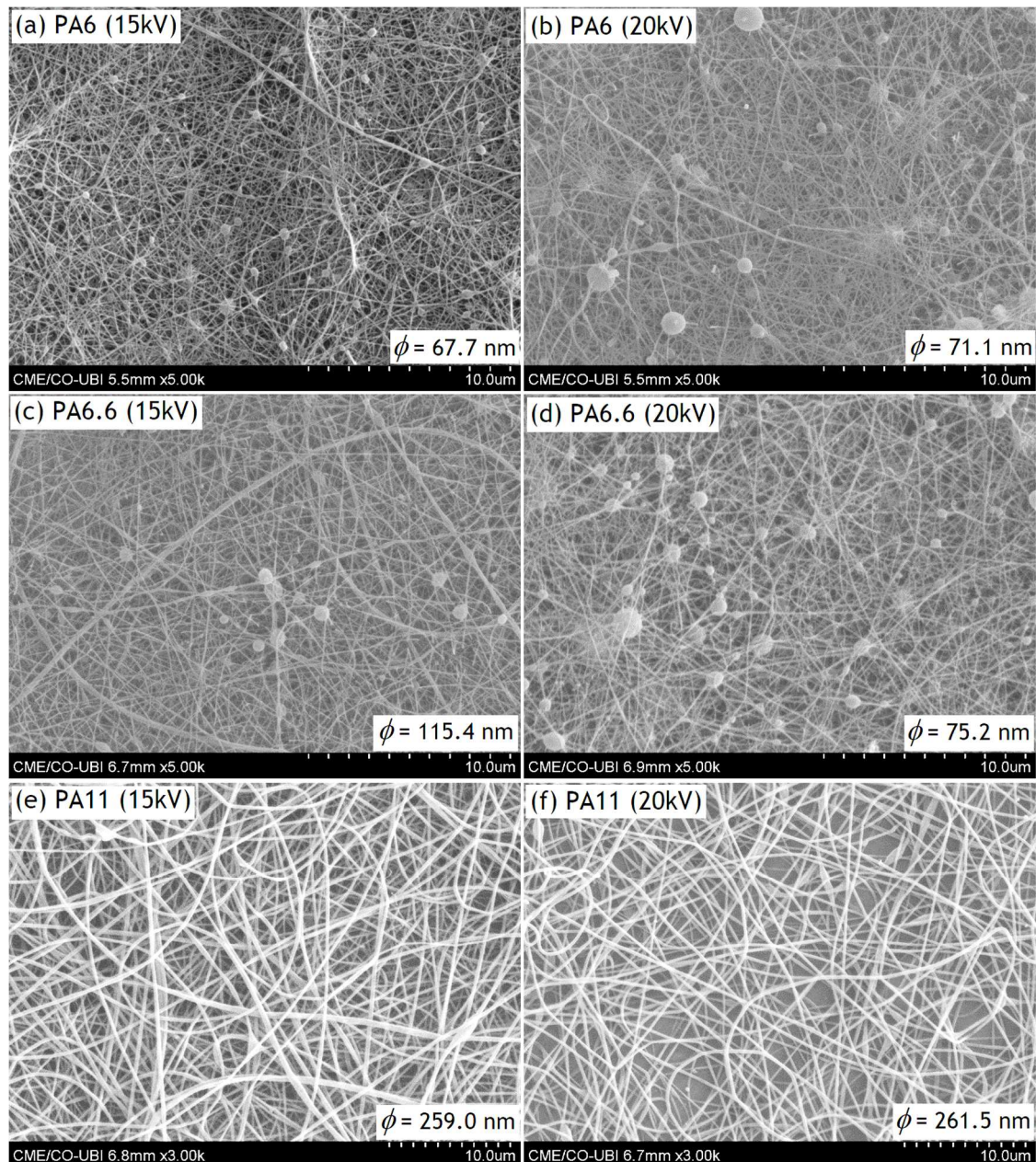


Figura 51 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, PA6.6 e PA11 a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl e de PA11 em AF, para tensões de 15 kV e 20 kV, para uma distância agulha-coletor de 8 cm e caudal de 0.01 mL/min, para a PA6 e PA6.6, e de 0.03 mL/min para a PA11. Ampliação de 5000× para a PA6 e PA6.6 e de 3000x para a PA11.

### 3.5.4. Efeito da variação do caudal de alimentação

Neste estudo pretendeu-se determinar o efeito da variação do caudal de alimentação no diâmetro médio das fibras eletrofiadas com uma única fonte de alimentação. A Tabela 12 mostra os diâmetros médios das fibras obtidas por eletrofiação das soluções, com concentração de 10% (m/v), de PA6 e PA6.6 em AF/AA com 1% (m/v) de NaCl e de PA11 em AF, para uma tensão fixa de 25 kV e uma distância agulha-coletor de 8 e 12 cm. Foram obtidas deposições de fibras, para as distâncias de 8 e 12 cm, e para valores de caudal da solução, ajustados no dosímetro, de 0.01, 0.03 e 0.06 mL/min. Na eletrofiação da PA11 para um caudal de

alimentação da solução polimérica de 0.01 mL/min, não foi possível obter a deposição de fibras no coletor. A solução solidificava na agulha resultando no seu bloqueio. Facto que pode estar relacionado com o diâmetro médio típico das fibras de PA11, obtidas nas várias experiências de eletrofiação realizadas. Comparando os diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11, obtidas com os mesmos parâmetros no processo de eletrificação, verificou-se que as fibras de PA11 têm um diâmetro maior, o que significa que a eletrofiação estável da solução de PA11 requer um maior volume de solução por unidade de tempo, ou seja, um maior caudal.

Tabela 12 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas com uma única fonte de alimentação, para uma tensão de 25 kV e para diferentes distâncias agulha-coletor e diferentes caudais.

Polímero	Distância agulha-coletor	Caudal (mL/min)	Diâmetro médio das nanofibras (nm)	Desvio padrão (nm)
PA6	8 cm	0.01	70.6	22.3
		0.03	71.1	22.0
		0.06	82.0	31.6
	12 cm	0.01	68.0	18.7
		0.03	59.1	15.4
		0.06	80.0	23.8
PA6.6	8 cm	0.01	93.7	20.4
		0.03	62.7	19.0
		0.06	78.5	19.9
	12 cm	0.01	78.8	33.3
		0.03	86.7	31.2
		0.06	102.3	22.9
PA11	8 cm	0.01	---	---
		0.03	283.3	59.0
		0.06	193.3	50.8
	12 cm	0.01	---	---
		0.03	237.2	40.8
		0.06	188.8	22.8

Analisando os resultados obtidos, Tabela 12, e os gráficos seguintes, constata-se que na eletrofiação das soluções de PA6 (Figura 52) PA6.6 (Figura 53) e PA11 (Figura 54), de um modo geral, a variação do diâmetro médio das fibras com o caudal da solução depende da distância agulha-coletor. A diminuição do diâmetro com o aumento do caudal, pode dever-se à melhor formação da gota de solução polimérica e do cone de Taylor na ponta da agulha, fazendo fluir um jato mais uniforme e estirado o que se traduz também numa menor dispersão no valor dos diâmetros das fibras depositadas. Para a PA6, para as duas distâncias agulha-coletor consideradas neste estudo (8 e 12 cm), observa-se um aumento do diâmetro médio das fibras depositadas com o caudal. No entanto, com exceção dos resultados obtidos para a PA11 onde

foi observada uma redução com o aumento do caudal, a dependência dos valores médios dos diâmetros das fibras com o caudal não é significativa.

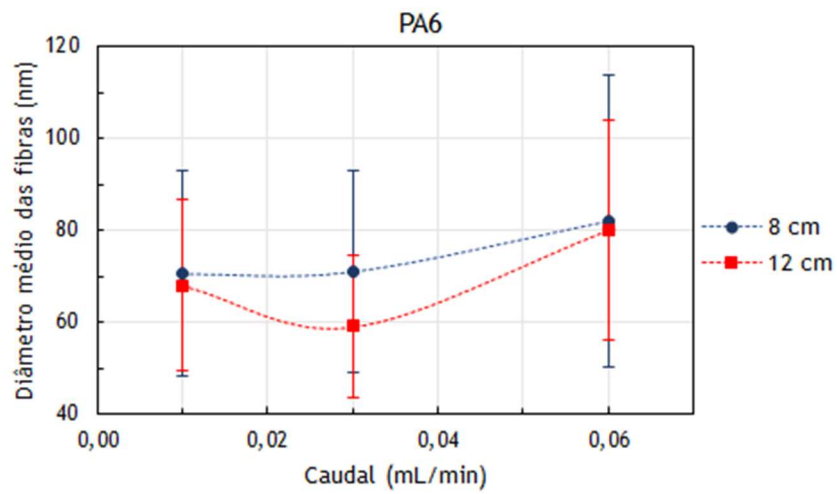


Figura 52 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6 com o caudal da solução, para distâncias agulha-coletor de 8 e 12 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

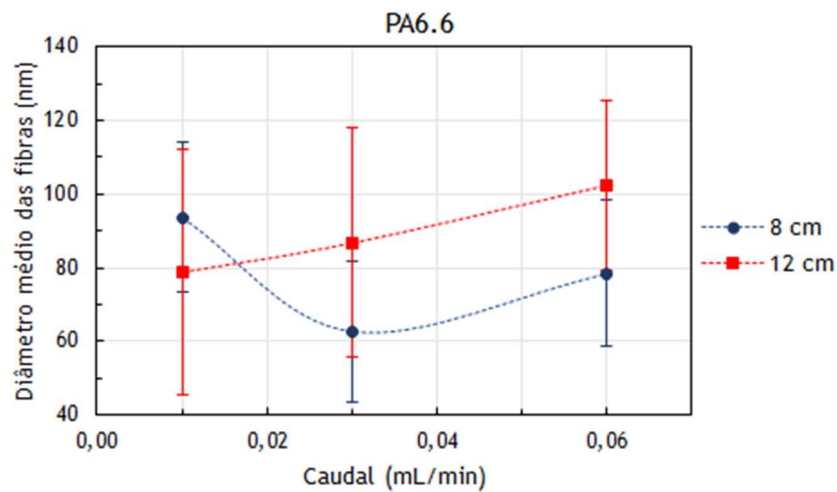


Figura 53 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA6.6 com o caudal da solução, para distâncias agulha-coletor de 8 e 12 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

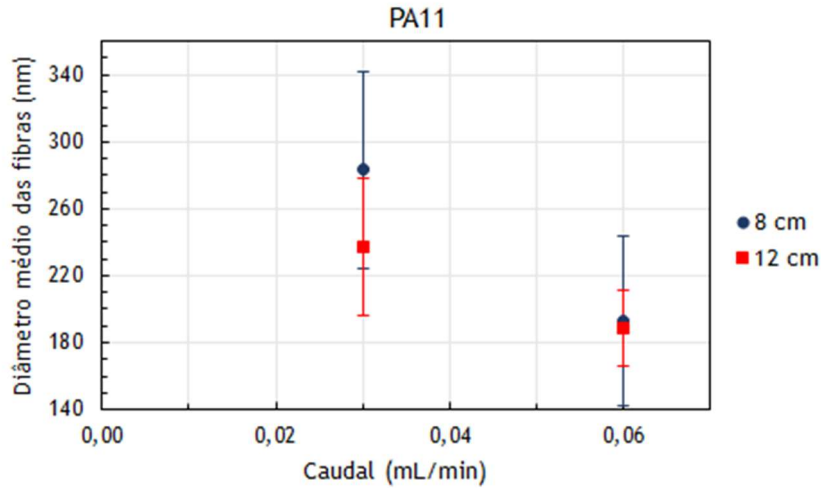


Figura 54 - Variação dos diâmetros médios das fibras de PA11 com o caudal da solução, para distâncias agulha-coletor de 8 e 12 cm. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

O controle do caudal de alimentação pode ser uma vantagem para o processo contínuo de eletrofiação, pois garante o fluxo contínuo da solução, mas o valor escolhido pode ser muito elevado para a viscosidade da solução que está a ser eletrofiada, resultando no gotejamento da solução na ponta da agulha e uma maior tendência para o bloqueio da agulha. O bloqueio da agulha também pode ocorrer para caudais muito baixos, tal como foi observado na eletrofiação da solução de PA11 com um caudal de 0.01 mL/min.

Geralmente, um caudal mais elevado leva a um aumento do diâmetro das fibras [141] [142], mas também pode diminuir para concentrações baixas da solução polimérica [118]. Quando o caudal aumenta, existe um maior volume de solução na ponta da agulha, e é necessário um incremento na tensão aplicada para manter o cone de Taylor estável. Quando o valor do caudal escolhido é adequado, em função das outras variáveis do processo de eletrofiação, a taxa de entrega da solução é equivalente à taxa a que a solução é removida pelo jato e a forma do cone de Taylor na ponta da agulha permanece estável [161]. Para caudais maiores, mantendo a tensão constante, a taxa de entrega da solução na agulha será maior do que a taxa a que a solução é removida pelas forças elétricas e, geralmente, observa-se um aumento na produção de contas e de fibras com contas [72] [137], como resultado da instabilidade do jato. Para caudais muito elevados também ocorre o gotejamento da solução. Para uma taxa de alimentação muito baixa, a gota de solução pode desaparecer da ponta da agulha [35], a solução retrai-se, resultando no bloqueio da agulha por resíduos de polímero solidificado, o que impossibilita o processo de eletrofiação.

A eletrofiação de uma determinada solução polimérica, em estado estacionário, depende dos três parâmetros do processo: tensão, distância agulha-coletor e caudal. Quando o processo de eletrofiação decorre em estado estacionário, uma alteração na tensão ou na distância agulha-coletor exige uma alteração no caudal para que o processo continue em estado estacionário [164]. Se a tensão aplicada é reduzida, para a mesma distância agulha-coletor, ou a distância

agulha-coletor aumenta, para a mesma tensão, o caudal que resulta num estado estacionário terá que ser, em ambas as situações, menor [164]. Se o caudal não for adequado observa-se a formação de gotejamento, nos mantos de fibras depositadas, contas e fibras com contas, bem como uma distribuição larga de diâmetros das fibras.

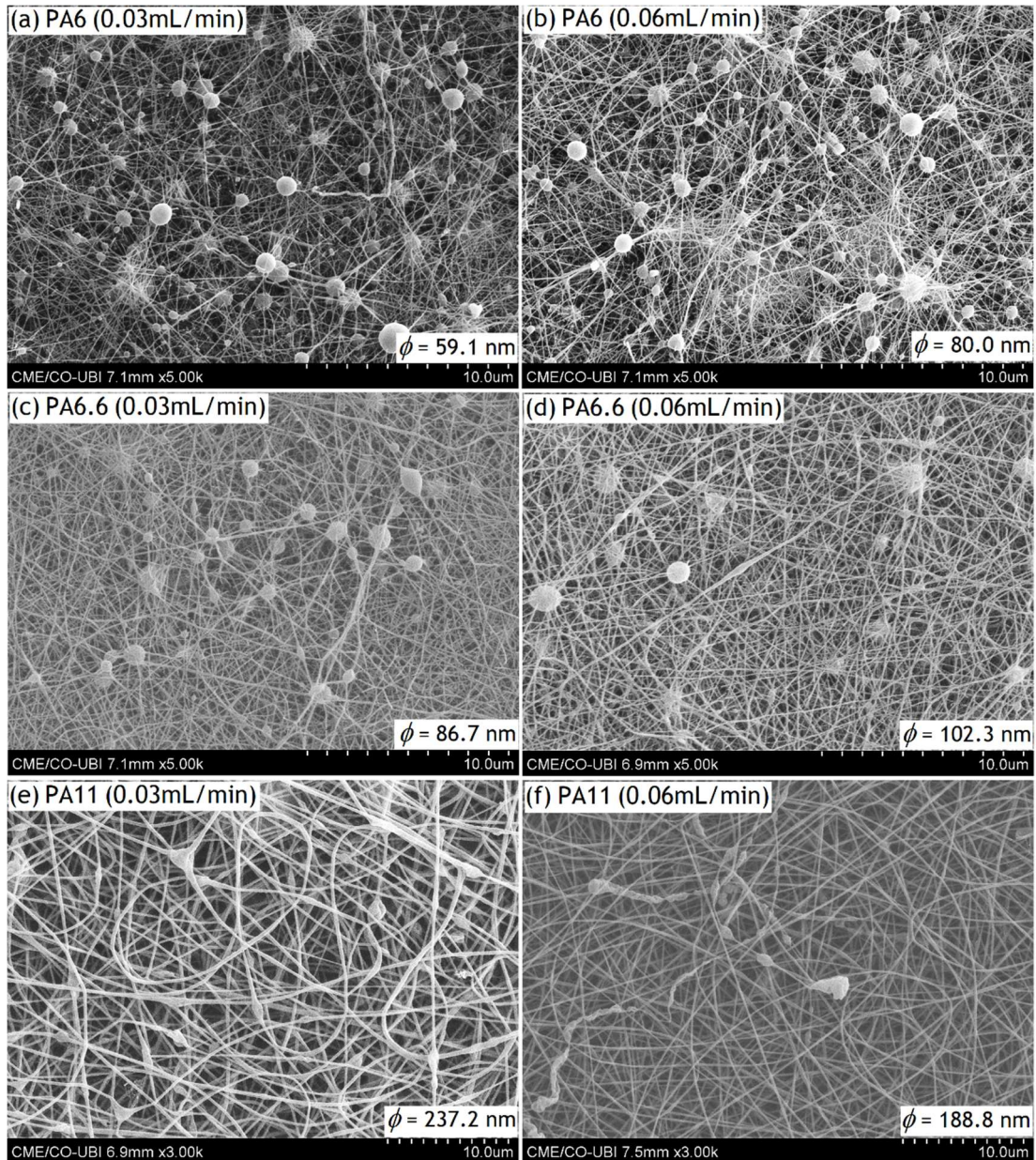


Figura 55 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, PA6.6 e PA11 a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl e de PA11 em AF, para caudais de 0.03 e 0.06 mL/min, para uma tensão 25 kV e uma distância agulha-coletor de 12 cm. Ampliação de 5000x para a PA6 e PA6.6 e de 3000x para a PA11.

Os resultados obtidos neste estudo, Tabela 12, vêm ainda confirmar o que já anteriormente tinha sido concluído, relativamente ao efeito da distância agulha-coletor: distâncias maiores, para um mesmo caudal e tensões aplicadas, favorecem fibras mais finas, devido a um maior estiramento do jato ao longo da trajetória até ao coletor.

Nas imagens SEM da Figura 55, pode observar-se que as deposições resultantes da eletrofiação das soluções de PA6 e PA6.6 são mais gotejadas para caudais maiores (0.06 mL/min), o que significa pouca eficiência no processo de eletrofiação, com crescimento mais rápido da gota na ponta da agulha, que a ejeção de material a partir do cone de Taylor, fazendo com que caiam gotas por gravidade e maior instabilidade no jato de solução polimérica. Estas instabilidades traduzem-se, como se pode observar, na formação de um número elevado de contas. Analisando as deposições obtidas na eletrofiação das soluções de PA11, Figura 55 (e) e (f), pode concluir-se que o aumento do caudal de 0.03 para 0.06 mL/min, resultou na formação de fibras mais uniformes, de secção circular, e com diâmetros reduzidos. Para um caudal de 0.03 mL/min observou-se a formação de fibras de PA11 com contas fusiformes.

É de notar que haverá um determinado caudal, diferente para cada solução polimérica, que ultrapassará a velocidade de formação do jato, e a gota formada na ponta da agulha terá um volume superior ao que consegue ser ejetado por unidade de tempo, resultando na queda de gotas de solução por gravidade ao longo da trajetória painel-coletor. Requerem-se, portanto, estudos mais aprofundados com maior abrangência de caudais para determinar uma influência significativa deste parâmetro.

### **3.5.5. Efeito da introdução de uma segunda fonte de alimentação**

Nesta parte do trabalho experimental foram usados dois tipos de ligação entre os aros das montagens ilustradas na Figura 42 e Figura 43: em série, com o mesmo valor de tensão aplicado nos aros usados (1, 2 ou 3 aros); ou em paralelo, com diferentes valores de tensão em cada aro (2 ou 3 aros). Na configuração dos aros em paralelo, a tensão nos aros foi aplicada usando um divisor de tensão, de um modo crescente ( $U_1 = U/3$ ;  $U_2 = U/2$ ;  $U_3 = U$ , onde  $U$  é a tensão da fonte F1), ou decrescente ( $U_3 = U$ ;  $U_2 = U/2$ ;  $U_1 = U/3$ ), ao longo da trajetória agulha-coletor. Nesta série de estudos foi usado um valor de tensão constante na fonte F1, com  $U = +25$  kV. Na fonte de tensão F2, foi também usado um valor fixo de tensão de 25 kV, com o eletrodo positivo no painel coletor. As referências das duas fontes, F1 e F2, foram ligadas à agulha da seringa com a solução polimérica. Consultar a Tabela 7 com as condições operatórias dos ensaios realizados nesta série de experiências.

#### **3.5.5.1. Ligação dos aros em série**

A Tabela 13 mostra a variação do diâmetro médio das fibras de PA6, PA6.6 e PA11 com o número de aros ligados em série (com uma tensão de 25 kV em cada um dos aros), na trajetória agulha coletor, obtidos por eletrofiação das soluções, respetivas, de PA6 e PA6.6, em AF/AA com 1% (m/v) de NaCl, e de PA11 em AF, com uma concentração de 10% (m/v), para uma distância agulha-coletor de 12 cm e um caudal de 0.01 mL/min, para as soluções de PA6 e P6.6, e de 0,03 mL/min, para a soluções de PA11.

Tabela 13 - Diâmetros médios das fibras poliméricas eletrofiadas com duas fontes de alimentação e aros metálicos ligados em série na trajetória agulha-coletor.

	Poliamida					
	PA6		PA6.6		PA11	
Número de aros em série	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)
1 aro	68.5	24.2	82.5	24.7	354.1	81.0
2 aros	61.3	15.5	75.4	16.8	304.6	69.7
3 aros	60.4	8.5	84.2	17.9	263.8	61.2

Pela análise dos valores da Tabela 13 é possível verificar que o diâmetro médio das fibras de PA6 e PA6.6, praticamente não é alterado pelo número de aros. Para as soluções de PA11, observou-se uma redução apreciável no diâmetro médio das fibras depositadas no coletor, quando o número de aros, colocados ao longo da trajetória do jato carregado, passou de 1 para 3. Neste caso, ocorreu um maior estiramento da solução polimérica como resultado da alteração do campo elétrico. É possível observar este efeito nas imagens SEM das deposições de PA11, Figura 56, obtidas com 1, 2 ou 3 aros ligados em série, a uma segunda fonte de alimentação, com uma ampliação de 3000x.

Relativamente às deposições das fibras de PA6 e PA6.6, Figura 57, não foram observadas alterações significativas nos diâmetros médios das fibras pela introdução dos aros ligados em série. Nos estudos anteriores, as fibras de PA6 e PA6.6 eletrofiadas já apresentavam diâmetros reduzidos e, neste caso, o tamanho mínimo que as fibras podem alcançar poderá estar limitado pela massa molecular do polímero. As deposições de fibras de PA6 continuam a estar muito gotejadas, pelas razões anteriormente referidas, mas, com o aumento do número de aros a dimensão das gotículas é reduzido e existem menos fibras quebradas, obtendo-se um manto de fibras praticamente contínuas com os 3 aros (Figura 57 (c)). Pode observar-se um número elevado de fibras quebradas, como resultado da instabilidade e quebra do jato durante a eletrofiação, na imagem SEM da deposição obtida apenas com 1 aro (Figura 57 (a)). Também se observa uma densidade maior de fibras na deposição obtida com 3 aros, que irá traduzir-se numa melhoria das propriedades mecânicas. As deposições de PA6.6 (Figura 57 (d), (e) e (f)) exibem menor número de gotículas e contas, como resultado da maior estabilidade do processo de eletrofiação. As soluções de PA6.6 apresentam uma viscosidade ligeiramente superior às soluções de PA6. As forças viscoelásticas são responsáveis pela manutenção de um jato contínuo na eletrofiação, reduzindo o número de quebras do jato e a formação de contas.

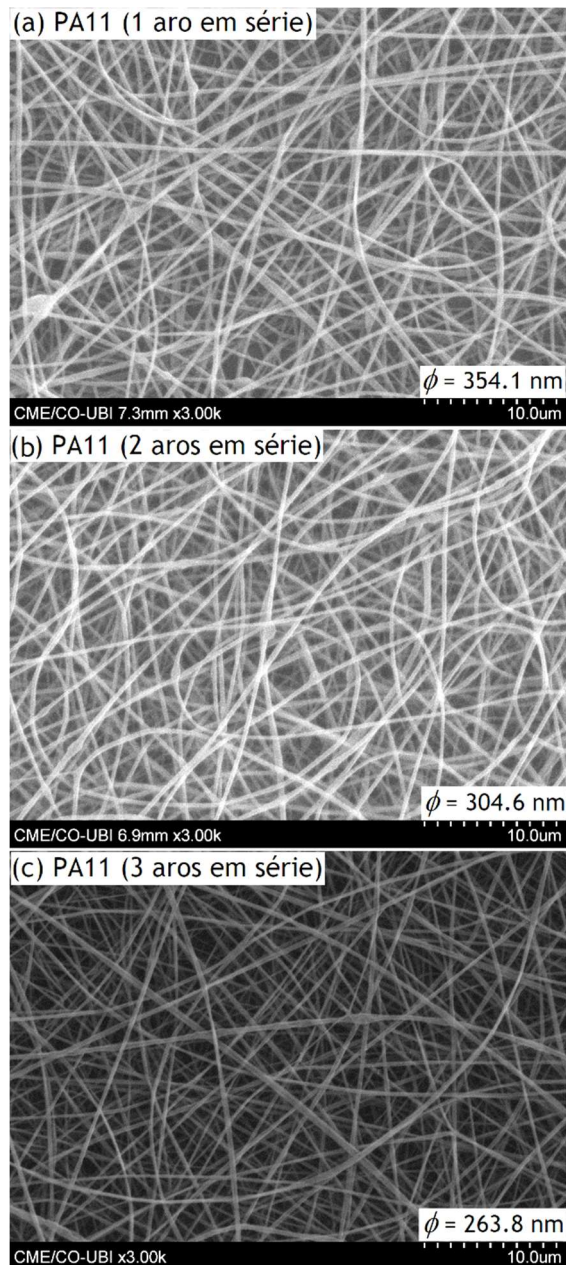


Figura 56 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA11, com ampliação de 3000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA11 em AF, com 1, 2 ou 3 aros ligados em série, a uma segunda fonte de alimentação (25 kV), para uma tensão no coletor de 25 kV, uma distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.03 mL/min.

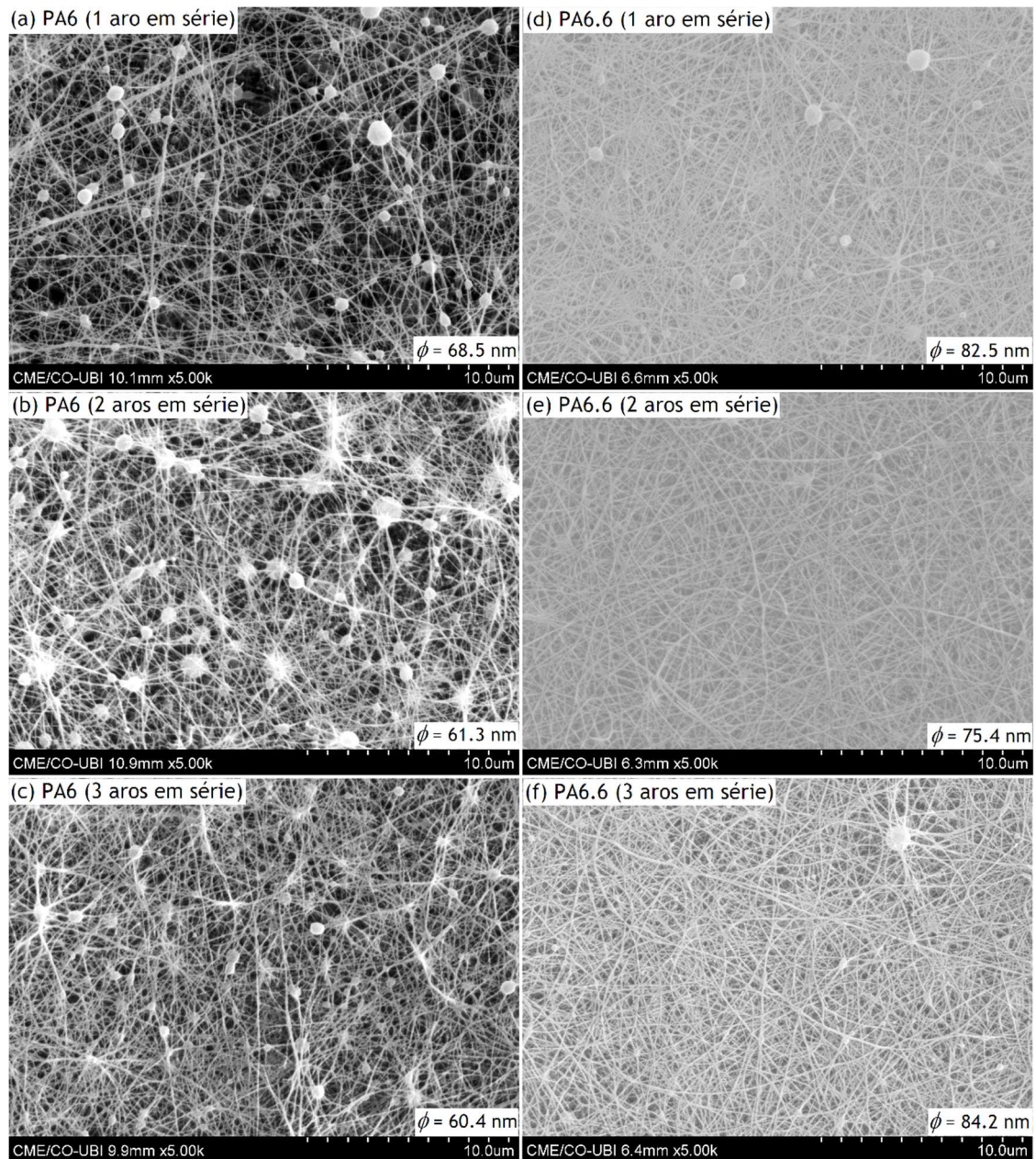


Figura 57 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6 e PA6.6, com ampliação de 5000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl, com 1, 2 ou 3 aros ligados em série, a uma segunda fonte de alimentação (25 kV), para uma tensão no coletor de 25 kV, uma distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min.

Intensidades maiores do campo elétrico (forças de Coulomb maiores) aumentam a corrente elétrica e as tensões eletrostáticas na solução polimérica, que, por sua vez, extraem mais solução da ponta da agulha, pelo que exige um caudal maior para manter a estabilidade da solução à saída da agulha. De modo que, uma vez mais, a escolha do caudal é determinante para a estabilidade do processo de eletrofiação quando o campo elétrico é modificado pela introdução dos aros. Um campo elétrico mais intenso também irá aumentar as instabilidades no jato carregado, que podem surgir sob a forma de instabilidades de “chicote” (*whipping*) mais violentas, responsáveis por um maior alongamento do jato mas também pela sua quebra

quando a viscosidade é baixa, e na ejeção de vários jatos da solução na ponta da agulha [36]. Um campo elétrico mais intenso pode também favorecer a formação de contas.

### 3.5.5.2. Ligação dos aros em paralelo: tensão crescente ou decrescente

A Tabela 14 mostra a variação do diâmetro médio das fibras eletrofiadas a partir das soluções dos diferentes polímeros, com o número de aros ligados em paralelo na trajetória do jato, entre a agulha e o coletor, com valores de tensão crescentes ou decrescentes (ver Tabela 7). As várias experiências de eletrofiação, função das configurações dos aros, foram realizadas usando um caudal de 0.01 mL/min, para as soluções de PA6 e PA6.6, em AF/AA com 1% (m/v) de NaCl, e uma caudal de 0,03 mL/min para as soluções de PA11 em AF. Todas as soluções eletrofiadas foram preparadas com uma concentração de 10% (m/v), foi mantida uma distância agulha-coletor de 12 cm e aplicada uma tensão de 25 kV no coletor.

Tabela 14 - Diâmetros médios das fibras poliméricas eletrofiadas com duas fontes de alimentação e aros metálicos ligados em paralelo na trajetória agulha-coletor, com tensão crescente ou decrescente.

		Poliamida					
		PA6		PA6.6		PA11	
Tensão	Número de aros em paralelo	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)
Crescente	2	89.6	52.4	86.8	18.7	152.9	37.7
	3	67.3	30.7	78.2	20.1	---	---
Decrescente	2	73.5	43.0	83.7	14.9	206.9	59.0
	3	62.4	16.6	80.8	25.0	244.1	32.0

Os dados da Tabela 14 permitem concluir que, o aumento do número de aros na trajetória do jato, ligados a uma segunda fonte de alimentação na configuração em paralelo, com tensão crescente ou decrescente, provocou uma diminuição do diâmetro médio das fibras, com exceção das deposições obtidas na eletrofiação das soluções de PA11. Para a PA11, o diâmetro médio das fibras depositadas aumentou de 206.9 para 244.1 nm, quando o número de aros em tensão crescente passou, respetivamente, de 2 para 3. Esta diferença, na variação do diâmetro médio das fibras de PA11 com o aumento de 2 para 3 aros, em relação ao observado para as deposições de fibras de PA6 e PA6.6 nas mesmas condições operativas, justifica a realização de estudos adicionais envolvendo a utilização de outros sistemas solvente na preparação das soluções de PA11, uma gama de concentrações mais larga, e valores diferentes para os parâmetros de processamento. Das três poliamidas em estudo, o número de trabalhos publicados para a PA11 é relativamente baixo, enquanto que para a eletrofiação de fibras de poliamidas 6 e 6.6 foram publicados vários trabalhos de investigação, onde foram estudados os parâmetros de que depende o processo de eletrofiação, incluindo estudos com vários sistemas

solventes. Nos poucos trabalhos publicados na literatura internacional, relativos à eletrofiação de fibras de PA11, os diâmetros médios das fibras que foram obtidas estão de acordo com os diâmetros que se observaram nos vários estudos realizados neste trabalho. Dhanalakshmi *et al.* [136], obtiveram fibras uniformes de PA11 com um diâmetro médio de 209 nm, para soluções (10% (m/v)) de PA11/AF. Beher *et al.* [165], estudaram vários sistemas solvente para as poliamidas e a partir de uma solução (2% (m/m)) de PA11 numa mistura de AF/DCM (1/1 (v/v)), observaram a formação de fibras uniformes com um diâmetro médio de ~130 nm. As fibras formadas a partir da eletrofiação das soluções de PA11, têm um diâmetro médio, aproximadamente, duas vezes superior ao das fibras obtidas a partir das soluções poliméricas de PA6 e PA6.6, requerendo por isso diferentes condições operatórias.

Não foi possível produzir fibras na eletrofiação da solução de PA11 com 3 aros, na configuração em paralelo, com distribuição de tensão crescente nos aros, uma vez que, nestas condições, o jato de polímero era ejetado da agulha, mas a solução de polímero acabava por cair entre a agulha e o coletor. No entanto, além de ter sido possível obter mantos eletrofiados de fibras de PA11 com 2 aros com valores de tensão crescentes, o diâmetro médio das fibras nestas condições foi substancialmente menor que com o mesmo número de aros, mas em tensão decrescente (152,9 e 206,9 nm, respetivamente). O que permite concluir que, o estiramento da solução de PA11 é maior quando o jato é submetido a um campo elétrico com os aros ligados na configuração em paralelo com tensão crescente. É de esperar que, para além da intensidade do campo elétrico, a geometria do campo tenha também uma influência significativa nas forças eletrostáticas, responsáveis pelo estiramento do jato de solução carregado, e, conseqüentemente, no processo de eletrofiação.

Relativamente à eletrofiação das poliamidas 6 e 6.6, a diferença entre os diâmetros médios das fibras depositadas com o mesmo número de aros em tensão crescente ou decrescente não é significativa. Neste caso, apesar de haver alterações na configuração do campo elétrico quando a tensão nos aros é crescente ou decrescente, o diâmetro mínimo das fibras poderá estar a ser limitado pela massa molecular do polímero.

No gráfico da Figura 58, é possível comparar os valores médios e os desvios padrão dos diâmetros das fibras de PA6, PA6.6 e PA11, eletrofiadas para as diferentes configurações de aros que foram estudadas neste trabalho e as condições operatórias dadas pela Tabela 7. Neste gráfico é possível comparar os diâmetros médios das fibras formadas com os aros em série e em paralelo. Na eletrofiação das soluções de PA11, as fibras com menor diâmetro médio, 152,9 nm, foram obtidas com 2 aros ligados, na configuração em paralelo, a valores de tensão crescentes de 16,7 e 25 kV, colocados, respetivamente, a uma distância da ponta da agulha de 0 e 6 cm. Foi também para esta configuração que foram depositadas fibras com uma das distribuições de diâmetros mais estreita, com desvio padrão de 37,7 nm ou um coeficiente de variação de 24,5%.

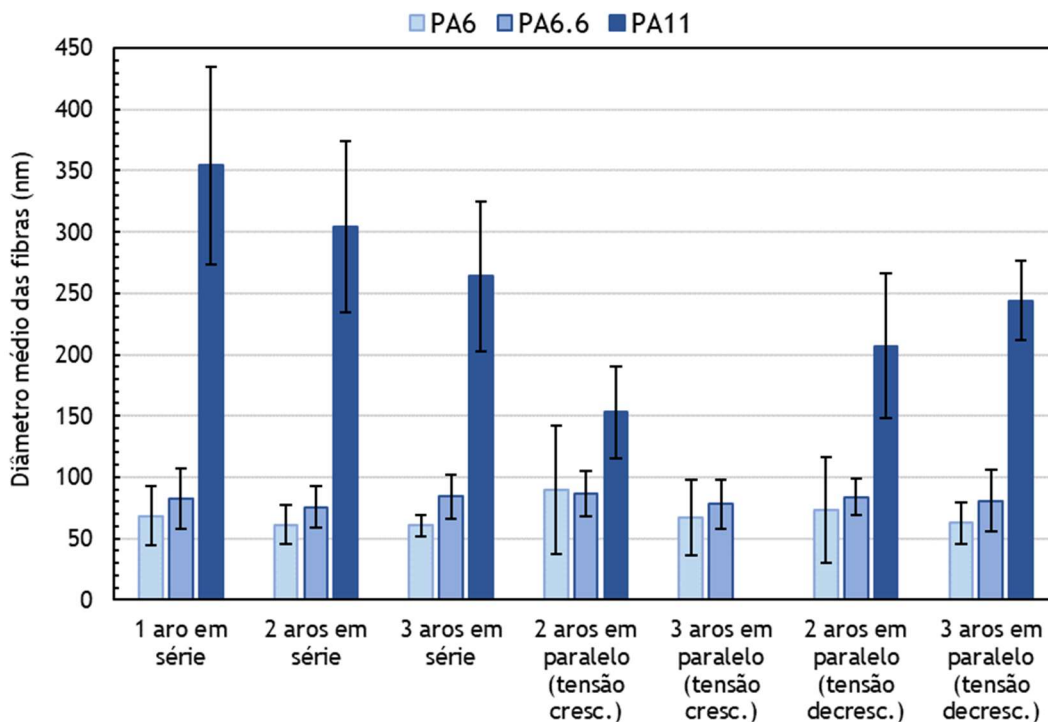


Figura 58 - Diâmetros médios das fibras de PA6, PA6.6 e PA11, obtidas no processo de eletrofiação com uma segunda fonte de alimentação ligada a 1, 2 ou 3 aros em série, ou ligada a 2 ou 3 aros em paralelo, com tensão crescente ou decrescente. As linhas verticais representam o intervalo [valor médio  $\pm$  desvio padrão].

A qualidade dos mantos eletrofiados também depende da morfologia das fibras, nomeadamente, da existência de gotejamento e formação de contas e fibras com contas. Analisando as imagens SEM das deposições de PA11 obtidas para as várias configurações de aros em paralelo, Figura 59, observa-se, na eletrofiação da solução de PA11 com 2 aros em paralelo com tensão decrescente, a formação de fibras com contas fusiformes e com diâmetros significativamente maiores do que as fibras lisas obtidas, Figura 59 (b). Nesta imagem, também podemos observar a elevada dispersão nos diâmetros das fibras depositadas. Na Figura 59 (c), correspondente à deposição de fibras eletrofiadas com 3 aros em paralelo com tensão decrescente, podem observar-se fibras uniformes e algumas fibras com contas fusiformes, mas em menor número, além de que a dispersão nos diâmetros é muito inferior à obtida apenas com dois aros. A deposição obtida com a configuração de aros que produziu fibras com diâmetros mais reduzidos, 2 aros ligados em paralelo com tensão crescente, Figura 59 (a), também apresenta algumas fibras com contas fusiformes. Foi observado, na maioria dos estudos realizados, uma tendência para a formação de fibras com contas fusiformes a partir da eletrofiação das soluções de PA11. Comparando com os resultados obtidos com a segunda fonte de alimentação ligada aos aros em série, Figura 56, podemos concluir que o sistema de eletrofiação com 2 aros ligados, na configuração em paralelo, com tensão crescente, produziu os melhores resultados. Assim, esta será a configuração de aros a usar no estudo para a otimização do sistema de eletrofiação para a produção de fibras de PA11.

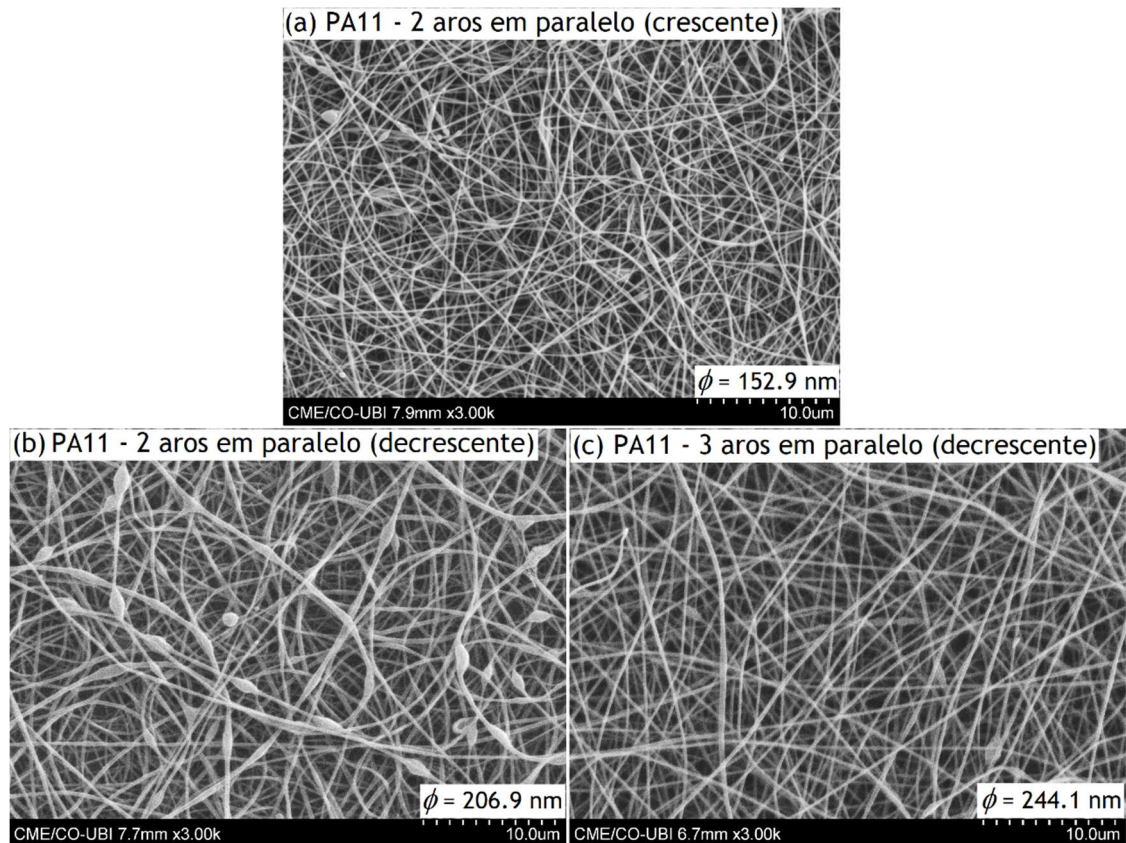


Figura 59 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA11, com ampliação de 3000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA11 em AF, com aros ligados em paralelo à segunda fonte: 2 aros com tensão crescente (a) ou decrescente (b); 3 aros com tensão decrescente (c). Tensão no coletor de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.03 mL/min.

Para as a PA6 e PA6.6, não foram observadas alterações significativas no valor dos diâmetros médios das fibras eletrofiadas, quando se alterou a configuração e as tensões aplicadas nos aros. No entanto, o menor valor do diâmetro médio foi obtido, para a PA6 com 3 aros em série, 60.4 nm com um coeficiente de variação de 14.0%, e para a PA6.6 com 2 aros em série, 75.4 nm com um coeficiente de variação de 22.3%.

Analisando as imagens SEM das deposições de fibras da PA6, Figura 60, com 2 ou 3 aros em paralelo e tensão crescente ou decrescente, observamos um elevado gotejamento quando as tensões aplicadas aos 2 aros, Figura 60 (c), ou aos 3 aros, Figura 60 (d), eram decrescentes. O gotejamento está associado à instabilidade do cone de Taylor na ponta da agulha, como foi anteriormente explicado. A aplicação de tensões crescentes nos aros, Figura 60 (a) e (b), elimina a deposição de gotículas de polímero nos mantos eletrofiados. Destas duas, a utilização de 3 aros em paralelo com tensões crescentes, permitiu obter fibras eletrofiadas com menor diâmetro médio (67.3 nm) e com menor dispersão de diâmetros (desvio padrão de 30.7 nm), pelo que foi esta uma das configurações a ser otimizada na eletrofiação de fibras de PA6. Em relação às configurações com aros ligados em série à segunda fonte de tensão, estudadas na secção 3.5.5.1, embora as três configurações, com 1, 2 ou 3 aros em série, tenham produzido deposições de fibras de PA6 gotejadas, Figura 57, a utilização de 3 aros em série permitiu

reduzir o número e a dimensão das gotículas e obter diâmetros das fibras reduzidos. Na otimização do sistema de eletrofiação para a produção de mantos de PA6, também se procurou encontrar as melhores condições no processo de eletrofiação com 3 aros em série (com o mesmo valor de tensão) ligados à segunda fonte de alimentação.

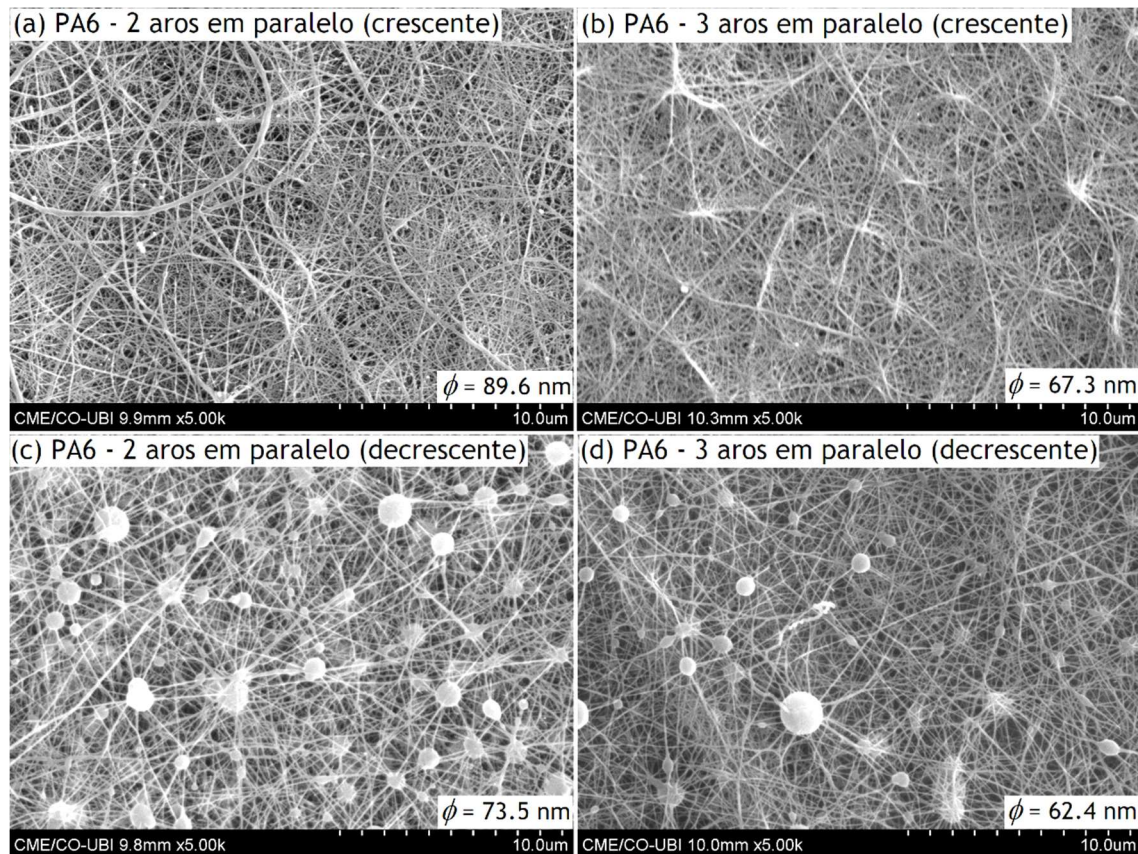


Figura 60 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, com ampliação de 5000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 em AF/AA/NaCl, com aros ligados em paralelo à segunda fonte: 2 aros com tensão crescente (a) ou decrescente (c); 3 aros com tensão crescente (b) ou decrescente (d). Tensão no coletor de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min.

As conclusões a retirar da análise das imagens SEM, Figura 61, das deposições obtidas na eletrofiação da solução de PA6.6, para as configurações dos aros em paralelo, são semelhantes às que foram obtidas para a PA6. Todas as deposições estão gotejadas, embora em relação às deposições obtidas na eletrofiação da solução de PA6, o número e a dimensão das gotículas seja significativamente inferior. Este resultado deveu-se à maior viscosidade da solução de PA6.6, Tabela 8, que permitiu uma maior estabilidade da gota de solução, na ponta da agulha, durante a ejeção do jato carregado e evitar a formação de contas durante o seu estiramento. Das quatro deposições, a que resultou da eletrofiação da solução de PA6.6 com 3 aros ligados em paralelo, com distribuição de tensão crescente, é claramente a mais uniforme, com menos gotículas e constituída essencialmente por fibras lisas, com diâmetros inferiores (78.2 nm) e menor dispersão de valores (menor desvio padrão, 20.1 nm). De modo que, esta foi uma das configurações consideradas na otimização do sistema de eletrofiação. A observação das imagens SEM das deposições de PA6.6 obtidas para os aros ligados em série, Figura 61, mostra

que é possível obter mantos de nanofibras, praticamente, sem gotículas e contas, usando 2 ou 3 aros ligados à segunda fonte de tensão em série. Embora o diâmetro médio das fibras obtidas com 2 aros em série fosse menor do que com 3 aros, na otimização do sistema de eletrofição optou-se por usar a configuração de 3 aros, ligados à segunda fonte de tensão em série, que foi escolhida para a eletrofição de fibras de PA6, permitindo a comparação dos mantos de nanofibras de PA6 e de P6.6, obtidos com as mesmas condições operatórias na eletrofição.

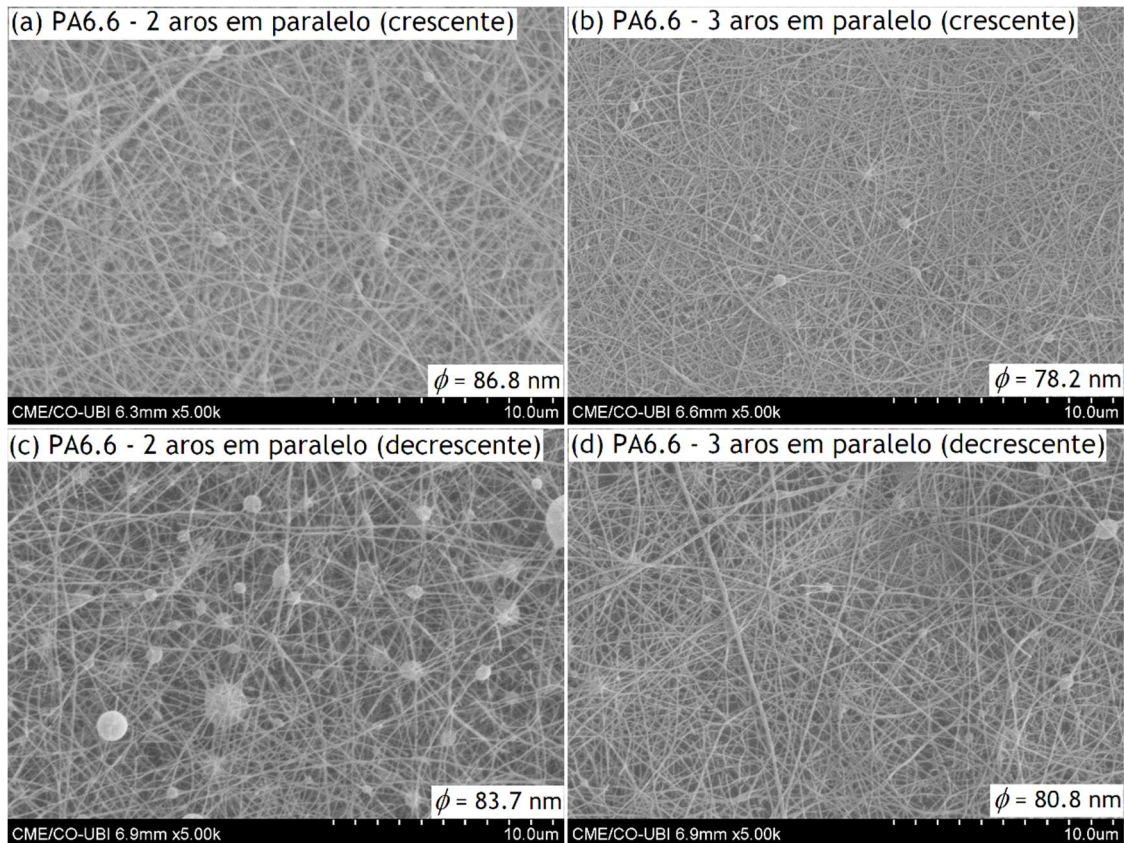


Figura 61 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6.6, com ampliação de 5000x, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6.6 em AF/AA/NaCl, com aros ligados em paralelo à segunda fonte: 2 aros com tensão crescente (a) ou decrescente (c); 3 aros com tensão crescente (b) ou decrescente (d). Tensão no coletor de 25 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min.

### 3.5.6. Otimização do sistema de eletrofição

Tendo em conta os resultados experimentais que foram obtidos nos estudos, descritos nas secções anteriores, realizados com o objetivo compreender a influência dos parâmetros de processamento na eletrofição de soluções de poliamida 6, 6.6 e 11, fez-se uma otimização das condições operatórias a usar no sistema de eletrofição, com o objetivo de obter fibras uniformes, sem contas, com o menor diâmetro e possível e com o mínimo gotejamento possível para as soluções poliméricas de PA6, PA6.6 e PA11. Nesta otimização, foi considerada a utilização de aros ligados a uma segunda fonte de tensão (F1) em série, para a eletrofição de soluções de PA6 e PA6.6, e em paralelo, com distribuição de tensão crescente, para as três poliamidas, pelas razões discutidas anteriormente (secção 3.5.5). Foram realizados vários

ensaios experimentais para diferentes valores: de diferença de potencial entre a agulha e o coletor usando a fonte F2 (com a agulha ligada à referência da fonte e o coletor positivo em relação à agulha); da distância agulha-coletor; do caudal de alimentação da solução polimérica; e do valor de tensão, ajustada na segunda fonte de alimentação (F1), aplicada aos aros na configuração em série (com a mesma tensão em todos os aros), e distribuída pelos aros na configuração de aros em paralelo, com valores de tensão crescentes no sentido do painel coletor (PC). Nestes ensaios os parâmetros da solução não foram alterados. Foram eletrofiadas soluções com uma concentração de 10 % (m/v), de poliamida 6 e de poliamida 6.6, preparadas usando uma mistura de ácido fórmico (98% (v/v)) e ácido acético (99.8% (v/v)) numa fração volumétrica de 50:50 com 1% (m/v) de NaCl, e de poliamida 11, em ácido fórmico (98% (v/v)).

As imagens SEM das deposições de fibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas, nos vários ensaios, foram analisadas. Primeiro foi avaliada a morfologia das fibras e dos mantos eletrofiados, com o objetivo de identificar as condições operatórias/parâmetros que permitiam produzir fibras uniformes, sem defeitos, e mantos fibrosos sem gotejamento. Depois foi feita a amostragem dos diâmetros médios das fibras e da porosidade dos mantos eletrofiados de PA6, PA6.6 e PA11, para cada uma das configurações de aros consideradas nestes ensaios, com as condições operacionais que produziram os melhores resultados em termos da morfologia das fibras e das deposições.

Na Tabela 15, estão indicadas as condições operatórias que permitiram produzir, para cada uma das configurações do sistema de eletrofiação que foram estudadas, mantos depositados com o mínimo de gotejamento e com fibras uniformes, sem contas, com o menor diâmetro médio, para as soluções de PA6. A Tabela 16, mostra as condições operatórias, resultantes da otimização do sistema na eletrofiação de PA6.6 e a Tabela 17 na eletrofiação de fibras de PA11. No decorrer da série de ensaios que foram realizados para a eletrofiação de fibras de PA11, concluímos que um caudal de 0.01 ml/min, permitia obter fibras de PA11 mais uniformes (com menor número de fibras com contas fusiformes) do que o caudal (0.03 ml/min) que foi usado nos estudos anteriores. Assim, as condições operacionais indicadas nas tabelas respectivas, correspondem à eletrofiação de soluções das soluções de PA6, PA6.6 e PA11, com um caudal de 0.01 ml/min.

Tabela 15 - Diâmetro médio das fibras e porosidade das deposições de PA6 produzidas, após a otimização do sistema, na eletrofiação de soluções (10% (m/v)) de PA6, em AF/AA com NaCl (1% (m/v)), com um caudal de 0.01 mL/min e com as condições operatórias indicadas.

Poliamida 6												
Fonte		Ligação dos aros	Distância à agulha (cm)				Tensão (kV)			Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Porosidade (%)
F2 (kV)	F1 (kV)		Aro			PC	Aro					
			1	2	3		1	2	3			
15	---	---	---	---	---	12	---	---	---	80.1	15.8	68
15	15	série	3	6	9	12	15	15	15	66.8	13.2	74
20	20	série	3	6	9	12	20	20	20	87.8	29.3	61
20	20	paralelo	0	6	9	12	-6.7	-13.3	20	71.7	13.3	67

Tabela 16 - Diâmetro médio das fibras e porosidade das deposições de PA6.6 produzidas, após a otimização do sistema, na eletrofiação de soluções (10% (m/v)) de PA6.6, em AF/AA com NaCl (1% (m/v)), com um caudal de 0.01 mL/min e com as condições operatórias indicadas.

Poliamida 6.6												
Fonte		Ligação dos aros	Distância à agulha (cm)				Tensão (kV)			Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Porosidade (%)
F2 (kV)	F1 (kV)		Aro			PC	Aro					
			1	2	3		1	2	3			
15	---	---	---	---	---	12	---	---	---	90.6	35.3	68
20	20	série	3	6	9	12	20	20	20	113.9	22.5	67
20	20	paralelo	0	6	9	12	-6.7	-13.3	20	91.1	15.8	64

Tabela 17 - Diâmetro médio das fibras e porosidade das deposições de PA11 produzidas, após a otimização do sistema, na eletrofiação de soluções (10% (m/v)) de PA11, em AF, com um caudal de 0.01 mL/min e com as condições operatórias indicadas.

Poliamida 11												
Fonte		Ligação dos aros	Distância à agulha (cm)				Tensão (kV)			Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Porosidade (%)
F2 (kV)	F1 (kV)		Aro			PC	Aro					
			1	2	3		1	2	3			
20	20	paralelo	0	6	---	12	-13.3	20	---	145.7	23.7	68

A porosidade das deposições de nanofibras obtidas na eletrofiação das soluções de PA6, Tabela 15, PA6.6, Tabela 16, e PA11, Tabela 17, após a otimização do sistema de eletrofiação, foi calculada para cada uma das imagens SEM usando o software NIM. Observou-se que os valores das porosidades dos mantos de nanofibras produzidos, após a otimização do sistema, não dependem significativamente da configuração de aros nem do tipo de polímero. Os dados resultantes da aplicação de técnicas digitais na análise de imagens SEM de deposições de nanofibras, são dependentes da qualidade das deposições e do contraste nas imagens. O gotejamento elevado e o baixo contraste reduzem a precisão dos parâmetros calculados. Na Figura 62, pode observar-se o resultado da aplicação do programa NIM na análise da imagem

SEM (com uma ampliação de 20000x) da deposição de nanofibras de PA6, obtida na eletrofiação com 3 aros ligados em paralelo e distribuição de tensão crescente. O programa foi aplicado à imagem SEM da figura, com uma dimensão de 1024x853 pixels, e o valor do limiar, usado pelo programa na segmentação da imagem, foi ajustado até que o diâmetro médio calculado pelo programa fosse próximo do valor calculado manualmente.

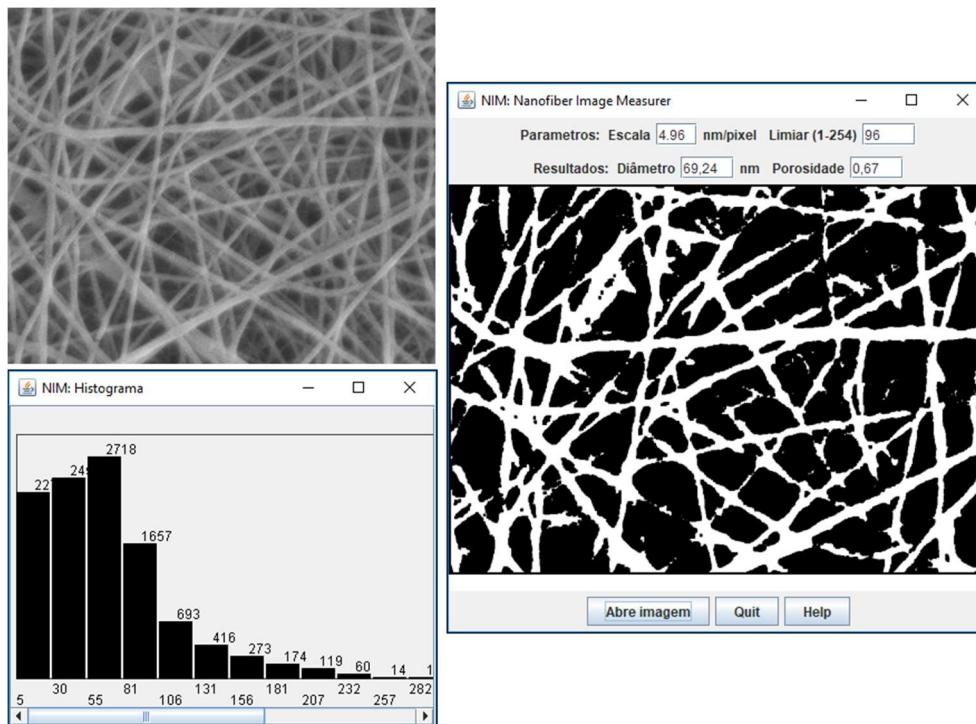


Figura 62 - Resultado da aplicação do programa NIM - *Nanofiber Image Measurer*, à imagem SEM, com uma ampliação de 20000x, da deposição de fibras de PA6 obtida na eletrofiação com 3 aros ligados em paralelo e tensão crescente. Imagem SEM com uma dimensão de 1024x853 pixels e 4.96 nm/pixel.

Na Figura 63 podemos comparar a dimensão das deposições de nanofibras de PA6, nas folhas de alumínio onde é depositado o material eletrofiado, obtidas com o protótipo do sistema de eletrofiação com duas fontes de alimentação com os 3 aros ligados na configuração de tensão crescente, com  $U_{F1} = U_{F2} = 20$  kV, e com o sistema de eletrofiação com apenas uma fonte de alimentação (sem aros), com  $U_{F2} = 15$  kV. Pode observar-se uma redução significativa da área de deposição quando foi utilizado o sistema de eletrofiação com os 3 aros metálicos. O diâmetro da área de deposição passou de  $\sim 6$  para  $\sim 3$  cm. Resultados semelhantes foram obtidos para as deposições de PA6.6 e PA11. Podemos concluir que a utilização dos aros metálicos ligados a valores de tensão crescentes, ao modificar o campo elétrico, atuam como uma “lente” eletrostática obtendo-se uma deposição mais controlada do manto de fibras sobre o painel coletor.

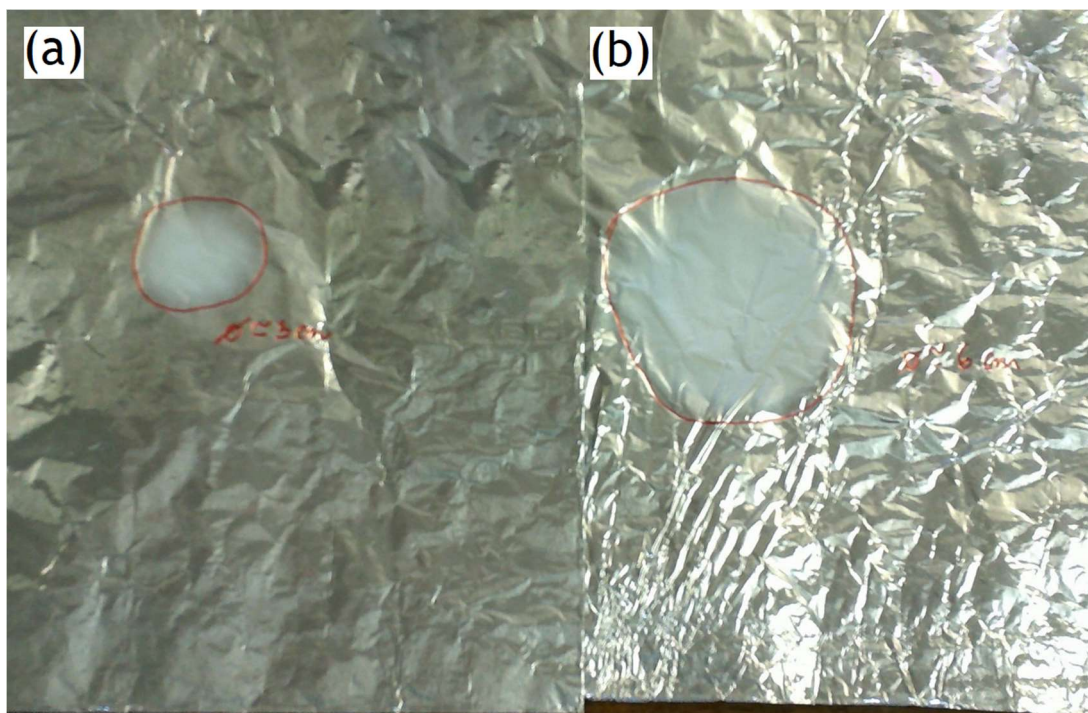


Figura 63 - Fotográfica das folhas de alumínio (que revestem o painel coletor), com as deposições de nanofibras de PA6, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 em AF/AA/NaCl com: (a) o sistema de eletrofiação com 3 aros ligados à segunda fonte (20 kV) com distribuição de tensão crescente e uma tensão no coletor de 20 kV; (b) o sistema de eletrofiação apenas com uma fonte de alimentação, sem a utilização de aros, e uma tensão no coletor de +15 kV. Para uma distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min.

A Figura 64 mostra imagens SEM das deposições de PA6, PA6.6 e PA11, com uma ampliação de 5000x e 10000x para as fibras de PA6 e PA6.6 e com uma ampliação de 3000x e 5000x para as fibras de PA11. Estas imagens correspondem, respectivamente, às deposições de nanofibras de PA6, PA6.6 e PA11 eletrofiadas, após a otimização do sistema de eletrofiação, com as condições operatórias que produziram deposições de fibras mais uniformes, sem contas, com o menor diâmetro médio e com menos gotejamento.

As deposições de nanofibras de PA6, imagens SEM na Figura 64 (a) e (b), e de PA6.6, imagens SEM na Figura 64 (c) e (d), foram obtidas com as mesmas condições operatórias no sistema de eletrofiação. Foram usadas duas fontes de alimentação (ambas com 20 kV) e 3 aros ligados, na configuração em paralelo, a valores de tensão crescentes, de ~6.7, ~13.3 e 20 kV, localizados, respectivamente, a 0, 6 e 9 cm da agulha, e com uma distância agulha-coletor de 12 cm. As deposições de nanofibras de PA11, Figura 64 (e) e (f), foram obtidas com o mesmo sistema de eletrofiação, com duas fontes de alimentação (ambas com 20 kV), mas apenas com 2 aros ligados, na configuração em paralelo, a valores de tensão crescentes, de ~13.3 e 20 kV, localizados, respectivamente, a 0 e 6 cm da agulha, e com uma distância agulha-coletor de 12 cm. Durante a eletrofiação, o caudal de alimentação das soluções de PA6, PA6.6 e PA11, com uma concentração de 10% (m/v), foi mantido em 0.01 mL/min.

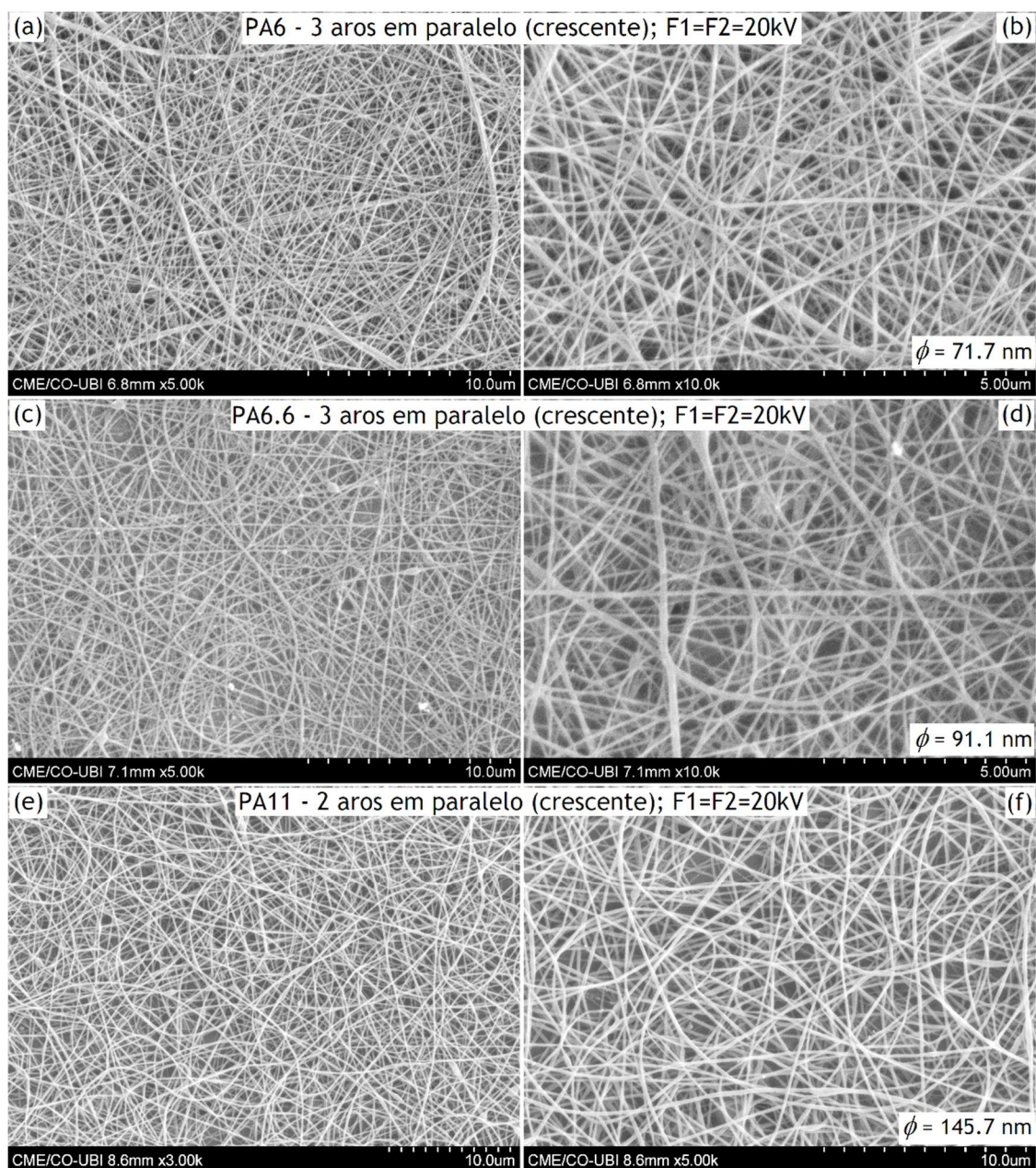


Figura 64 - Imagens SEM das deposições de fibras eletrofiadas de PA6, PA6.6 e PA11, obtidas a partir de soluções (10% (m/v)) de PA6 e PA6.6 em AF/AA/NaCl, e de PA11 em AF, após a otimização do sistema de eletrofição. Com 3 aros, PA6 e PA6.6, e 2 aros, PA11, ligados à segunda fonte (20 kV) com distribuição de tensão crescente. Tensão no coletor de 20 kV, distância agulha-coletor de 12 cm e caudal de 0.01 mL/min. Ampliação de 5000x e 10000x para as fibras de PA6 e PA6.6 e de 3000x e 5000x para a PA11.

Foi assim possível, após a otimização do sistema, obter mantos de nanofibras eletrofiadas de poliamida 6, poliamida 6.6 e poliamida 11, com elevada relação superfície-volume, com reduzido gotejamento, formados por fibras contínuas, mais uniformes e com secção cilíndrica, com diâmetros reduzidos e distribuição de diâmetros estreita.

## 4. Conclusões

As principais vantagens da eletrofiação na produção de nanofibras são a facilidade de implementação à escala laboratorial e reprodutibilidade à escala industrial, com um vasto campo de aplicações resultante da dimensão das fibras na ordem dos nanómetros ou dos mantos de textura não-tecida à escala nanométrica, permitindo diferentes modos de interação com outros materiais incluindo os tecidos biológicos. A biocompatibilidade de muitos polímeros e a funcionalização de mantos eletrofiados, assim como a possibilidade de obter mantos de fibras compósitas, faz da eletrofiação uma técnica com elevado potencial.

Cada um dos parâmetros que tem influência no processo de eletrofiação afeta significativamente a morfologia das nanofibras obtidas e, a escolha adequada destes, permite obter nanofibras eletrofiadas de um determinado polímero com as propriedades desejadas. Os parâmetros da eletrofiação incluem os parâmetros da solução, do processamento e ambientais. Ainda que a técnica de eletrofiação seja simples, a maioria dos parâmetros de que depende são interdependentes e com relações nem sempre lineares e, a otimização do sistema para produzir nanofibras com a qualidade desejada é um processo complexo. Na maioria das situações, quando os parâmetros da solução, do processamento e ambientais, não são os adequados, surgem defeitos nas fibras eletrofiadas, tais como, contas, fibras com contas e fibras planas, ou gotejamento nos mantos eletrofiados, que comprometem as suas propriedades físicas.

A técnica de eletrofiação ainda apresenta algumas limitações resultantes da natureza aleatória da deposição de fibras e das instabilidades que ocorrem durante o processo. No presente trabalho de investigação foi desenvolvido um novo aparelho para controlar a deposição de nanofibras eletrofiadas, através do uso de uma série de aros metálicos eletricamente carregados e da adição de uma fonte de alimentação secundária, o que permitiu um maior controlo sobre o jato de polímero carregado e o processo de deposição das fibras. O campo eletrostático adicional gerado pelos aros reduz as instabilidades de flexão do jato de polímero na eletrofiação, melhorando as propriedades das nanofibras e dos mantos depositados.

Ao longo do desenvolvimento experimental foram analisados e discutidos os resultados obtidos e retiradas as conclusões que conduziram à otimização do aparelho de eletrofiação desenvolvido. Verificou-se que existe uma relação entre a concentração da solução polimérica, a distância agulha-coletor, a tensão aplicada e a geometria do campo elétrico entre o ponto onde se desenvolve o cone de Taylor e o coletor. Existe um valor crítico de tensão a partir do qual se inicia o processo de eletrofiação. Nos casos estudados, de uma forma geral, tensões mais baixas (15 e 20 kV) parecem influenciar positivamente as fibras formadas, quer a nível da uniformidade e da dimensão dos diâmetros das fibras, quer a nível de diminuição de gotejamento das deposições.

A distância agulha-coletor, que favorece a formação de fibras uniformes, depende do valor da tensão aplicada. Contudo, a distância a utilizar na eletrofiação depende não só da tensão, mas também, entre outras, do caudal e das propriedades da solução. Distâncias muito baixas não permitiram a evaporação do solvente antes da fibra ser depositada no coletor. A intensidade do campo elétrico é uma função destes dois parâmetros e o seu valor varia inversamente com a distância e diretamente com a tensão. Foi concluído que para tensões mais elevadas devem ser usadas distâncias maiores para manter a estabilidade no processo de eletrofiação.

Verificou-se que nem sempre é fácil escolher o valor do caudal que permite atingir a estabilidade do processo de eletrofiação. A taxa de alimentação da solução ideal corresponde a uma situação de estado estacionário, em que a quantidade de polímero que é disponibilizado na ponta da agulha por unidade de tempo iguala a quantidade de polímero que é ejetada e é depositada no painel coletor sob a forma de nanofibras por unidade de tempo. As observações experimentais indicaram que um caudal muito elevado ou muito baixo provoca instabilidades no cone de Taylor e, conseqüente, um processo de eletrofiação pouco eficiente com formação de deposições gotejadas e de fibras com contornos e distribuição de diâmetros larga.

Podem inferir-se as seguintes conclusões finais:

- A modificação do campo eletrostático, responsável pelo estiramento do jato de solução polimérica durante a eletrofiação, através da ligação de aros metálicos a uma segunda fonte de alimentação, permitiu modificar as características morfológicas das fibras e das deposições.
- Na ligação dos aros metálicos em série, verificou-se que o número de aros não tem particular influência no processo de eletrofiação de fibras de PA6 e PA6.6, enquanto a PA11 evidenciou uma redução contínua do diâmetro com a adição de aros metálicos ao longo do campo eletrostático. Concluiu-se que, nas condições atuais, o processo de eletrofiação da PA11 confere um desenho mais elevado, resultando numa deposição de fibras mais controlada. É possível atribuir este comportamento à maior condutividade elétrica da solução desse polímero.
- Das variantes estudadas no processo de eletrofiação, concluiu-se que a ligação dos aros metálicos, em paralelo, com uma tensão crescente, aplicada no sentido do coletor, permitiu obter maior controlo sobre o processo e a produção de mantos de nanofibras mais uniformes sem gotejamento.
- Os resultados experimentais obtidos com a ligação dos aros metálicos em paralelo, parecem indicar que um número crescente de aros resulta na diminuição do diâmetro médio das nanofibras de PA6 e PA6.6, enquanto que a PA11, apresenta um comportamento completamente diferente. A utilização de três aros com tensões decrescentes resultou num maior diâmetro médio das fibras de PA11, possivelmente,

devido ao maior peso molecular do polímero. A tentativa de ligar um terceiro aro, com tensões crescentes, no processo de eletrofiação da PA11 (aumento da tensão) falhou, pois, não foi possível eletrofiar o polímero com sucesso.

- A utilização do novo sistema de eletrofiação, na variante experimental com aumento de tensão, provou ser bem-sucedido na obtenção de nanofibras mais finas com menor desvio padrão e poucas formações de gotículas. O gotejamento nas deposições obtidas na eletrofiação das soluções poliméricas de PA6, PA6.6 e P11, foi praticamente eliminado. Este facto pode ser explicado pelo maior controlo do campo eletrostático que, por sua vez, exerce um controlo maior sobre a instabilidade inerente do jato de polímero ao longo da distância da ponta da agulha ao painel coletor e, consequentemente, garante uma deposição da nanofibras mais controlada.
- A eletrofiação de polímeros com cadeias de hidrocarbonetos mais longas, de que é exemplo a PA11, podem beneficiar com a introdução desta técnica.
- Concluiu-se que a utilização de vários aros metálicos eletricamente carregados, atuando como “lente” eletrostática, modifica o campo elétrico desde o início - iniciação do jato de polímero - até à deposição da fibra sobre o painel coletor. Assim, uma possível explicação para este fenómeno reside na convergência do campo eletrostático em direção a uma linha central no painel coletor.
- Adicionalmente, concluiu-se que o ajuste preciso do campo eletrostático, variando a posição e a tensão aplicada nos aros, garante um aumento contínuo - modelação - da força eletrostática descendente que atua no jato de polímero carregado.

Este trabalho de investigação já deu lugar à publicação de um artigo numa revista científica internacional:

N. J. R. Belino, T. R. A. Barata e R. Paul, 2017, “Development of an Electrospinning Drafting System,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 254, p.102004, 10, doi:10.1088/1757-899X/254/10/102004

E a um artigo em conferência:

Belino, N.J.R., Barata, T.R.A., (2020), “Controlled Deposition of Polyamide Nanofibers Through an Innovative Electrospinning Device” in *International Congress on Engineering – Engineering for Evolution, KnE Engineering*, pages 609-614. DOI:10.18502/keg.v5i6.7082



## 5. Perspetivas de investigação futura

O estudo apresentado nesta tese é o desenvolvimento de um sistema de eletrofiação para a produção de nanofibras de poliamida (PA6, PA6.6 e PA11). No decurso deste trabalho foi possível constatar que há vários parâmetros que influenciam o processo de eletrofiação, sobre os quais se considera pertinente deverem ter continuidade de investigação. Por este motivo, e com o propósito de complementar e alargar o estudo realizado, propõem-se como trabalhos futuros:

- Continuar o desenvolvimento do modelo experimental de eletrofiação, fazendo estudos adicionais com diferentes configurações dos aros metálicos e das suas geometrias, visando a modelação do campo elétrico e, conseqüentemente, melhorar o controlo da instabilidade no processo de eletrofiação e a orientação das fibras depositadas;
- Aplicar esta técnica na eletrofiação de outros polímeros, nomeadamente poliácridonitrilo, poli(álcool vinílico), colagénio, quitosana, alginatos;
- Estudar o efeito da variação do diâmetro da agulha e as condições para a eletrofiação em estado estacionário;
- Estudar o efeito da variação das condições ambientais, desde a preparação das soluções de polímero à produção de nanofibras;
- Realizar estudos para caracterizar o campo eletrostático através de métodos de simulação;
- Caracterizar, por análise de imagem de alto desempenho, o processo de eletrofiação;
- Aplicar funcionalidades em nanofibras melhoradas (introdução de nanopartículas Ag<sup>+</sup> e TiO<sub>2</sub>).

Em ciência, o fim de uma investigação é o princípio de uma nova etapa, de novos desafios.



## Referências

- [1] S. Ramakrishna, T.-C. Lim, K. Fujihara e W.-E. Teo, *An Introduction To Electrospinning And Nanofibers*, World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2005.
- [2] A. S. Nain, J. C. Wong, C. Amon e M. Sitti, "Drawing suspended polymer micro-/nanofibers using glass micropipettes," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 183105, 10 2006.
- [3] L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang e D. Zhu, "Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, pp. 1221-1223, 4 2002.
- [4] Hanumantharao e Rao, "Multi-Functional Electrospun Nanofibers from Polymer Blends for Scaffold Tissue Engineering," *Fibers*, vol. 7, p. 66, 7 2019.
- [5] R. Society, *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties RS policy Ndocument 19/04*, Royal Society, 2004.
- [6] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki e S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 2223-2253, 11 2003.
- [7] H. Louro, T. Borges e M. J. Silva, "Nanomateriais manufaturados: novos desafios para a saúde pública," *Revista Portuguesa de Saúde Pública*, vol. 31, pp. 188-200, 7 2013.
- [8] R. Nirmala, R. Navamathavan, S.-J. Park e H. Y. Kim, "Recent Progress on the Fabrication of Ultrafine Polyamide-6 Based Nanofibers Via Electrospinning: A Topical Review," *Nano-Micro Letters*, vol. 6, pp. 89-107, 4 2014.
- [9] R. Nirmala, R. Navamathavan, H.-S. Kang, M. H. El-Newehy e H. Y. Kim, "Preparation of polyamide-6/chitosan composite nanofibers by a single solvent system via electrospinning for biomedical applications," *Colloids Surf., B*, vol. 83, pp. 173-178, 2011.
- [10] X. Wang, B. Ding, J. Yu e M. Wang, "Highly sensitive humidity sensors based on electro-spinning/netting a polyamide 6 nano-fiber/net modified by polyethyleneimine," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 16231, 2011.
- [11] R. Nirmala, H.-M. Park, R. Navamathavan, H.-S. Kang, M. H. El-Newehy e H. Y. Kim, "Lecithin blended polyamide-6 high aspect ratio nanofiber scaffolds via electrospinning for human osteoblast cell culture," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 31, pp. 486-493, 3 2011.
- [12] H. R. Pant, M. P. Bajgai, K. T. Nam, Y. A. Seo, D. R. Pandeya, S. T. Hong e H. Y. Kim, "Electrospun nylon-6 spider-net like nanofiber mat containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles: A multifunctional nanocomposite textile material," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, pp. 124-130, 1 2011.
- [13] L. Eykens, K. D. Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy e B. V. Bruggen, "Membrane synthesis for membrane distillation: A review," *Separation and Purification Technology*, vol. 182, pp. 36-51, 7 2017.
- [14] P. Kleyi, V. Jacobs, C.-K. Na, C. L. Frost, Z. R. Tshentu e N. Torto, "Fabrication and Antibacterial Activity of Electrospun Nylon 6 Nanofibers Grafted With 2-Substituted Vinylimidazoles," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 64, pp. 287-298, 11 2014.
- [15] L. V. Schueren, T. Mollet, Ö. Ceylan e K. D. Clerck, "The development of polyamide 6.6 nanofibres with a pH-sensitive function by electrospinning," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, pp. 2229-2239, 2010.
- [16] N. Irawati, M. Suthaskumar, V. John, N. M. Ali, H. Ahmad e S. W. Harun, "Fabrication of polymer microfiber by direct drawing," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 57, pp. 820-823, 2015.
- [17] H. Lv e S. Liu, "Preparation and Analysis of Porous Anodic Alumina Template on Silicon Substrate," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 31, pp. 157-161, 2016.

- [18] T. Ichimori, K. Mizuma, T. Uchida, S. Yamazaki e K. Kimura, "Morphological diversity and nanofiber networks of poly(p-oxybenzoyl) generated by phase separation during copolymerization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, pp. 1282-1290, 2012.
- [19] H. Shen, T. Akagi e M. Akashi, "Nanofiber Formation by the Self-assembly of an Ampholyte Poly(amino acid)," *Chemistry Letters*, vol. 45, pp. 220-222, 2016.
- [20] J. F. Cooley, "Apparatus for electrically dispersing fluids". Patente US 692631, 1902.
- [21] W. J. Morton, "Method of dispersing fluids". Patente US 705691, 1902.
- [22] J. Zeleny, "The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces," *Phys. Rev.*, vol. 3, n° 2, pp. 69-91, 2 1914.
- [23] A. Formhals, "Process and apparatus for preparing artificial threads". Patente US 2109333, 1934.
- [24] A. Formhals, "Artificial fibre construction". Patente US 2109333, 1938.
- [25] A. Formhals, "Method of producing artificial fibres". Patente US 2158415, 1939.
- [26] A. Formhals, "Method and apparatus for spinning". Patente US 2160962, 1939.
- [27] A. Formhals, "Artificial thread and method of producing same". Patente US 2187306, 1940.
- [28] A. Formhals, "Production of artificial fibres from fiber forming liquids". Patente US 2323025, 1943.
- [29] A. Formhals, "Method and apparatus for spinning". Patente US 2349950, 1944.
- [30] E. Gladding, "Apparatus for the production of filaments, threads, and the like". Patente US 2168027, 1939.
- [31] H. L. Simons, "Process and apparatus for producing patterned non-woven fabrics". Patente US 3280229, 1966.
- [32] G. Taylor, "Disintegration of water drops in an electric field," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 280, pp. 383-397, 1964.
- [33] G. Taylor, "Electrically driven jets," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 313, pp. 453-475, 1969.
- [34] G. Taylor, "Studies in electrohydrodynamics. I. The circulation produced in a drop by an electric field," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 291, pp. 159-166, 1966.
- [35] P. K. Baumgarten, "Electrostatic spinning of acrylic microfibers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 36, pp. 71-79, 1971.
- [36] J. Doshi e D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," *Journal of Electrostatics*, vol. 35, pp. 151-160, 1995.
- [37] F. E. Ahmed, B. S. Lalia e R. Hashaikeh, "A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications," *Desalination*, vol. 356, pp. 15-30, 2015.
- [38] N. Bhardwaj e S. C. Kundu, "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique," *Biotechnology Advances*, vol. 28, pp. 325-347, 2010.
- [39] D. H. Reneker e A. L. Yarin, "Electrospinning jets and polymer nanofibers," *Polymer*, vol. 49, pp. 2387-2425, 2008.
- [40] A. Greiner e J. H. Wendorff, "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 5670-5703, 2007.
- [41] W. E. Teo e S. Ramakrishna, "A review on electrospinning design and nanofibre assemblies," *Nanotechnology*, vol. 17, p. R89, 2006.
- [42] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran e S. S. Ramkumar, "Electrospinning of nanofibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, pp. 557-569, 2005.
- [43] A. Frenot e I. S. Chronakis, "Polymer nanofibers assembled by electrospinning," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 8, pp. 64-75, 2003.
- [44] J. Gu, Z. Lv, Y. Wu, Y. Guo, L. Tian, H. Qiu, W. Li e Q. Zhang, "Dielectric thermally conductive boron nitride/polyimide composites with outstanding thermal stabilities via

- in-situ polymerization-electrospinning-hot press method,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 94, pp. 209-216, 2017.
- [45] J. T. McCann, D. Li e Y. Xia, “Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 7, pp. 735-738, 2005.
- [46] O. Rezvani, M. H. Hedeshi e H. Bagheri, “Polyamide/titania hollow nanofibers prepared by core-shell electrospinning as a microextractive phase in a fabricated sandwiched format microfluidic device,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1528, pp. 1-9, 2017.
- [47] Z.-X. Huang, J.-W. Wu, S.-C. Wong, J.-P. Qu e T. S. Srivatsan, “The technique of electrospinning for manufacturing core-shell nanofibers,” *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 33, pp. 202-219, 2018.
- [48] A. Bishop-Haynes e P. Gouma, “Electrospun polyaniline composites for NO<sub>2</sub> detection,” *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 22, pp. 764-767, 2007.
- [49] B.-H. Kim e K. S. Yang, “Structure and electrochemical properties of electrospun carbon fiber composites containing graphene,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3474-3479, 2014.
- [50] I. S. Chronakis, “Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 167, pp. 283-293, 2005.
- [51] W. K. Son, D. Cho e W. H. Park, “Direct electrospinning of ultrafine titania fibres in the absence of polymer additives and formation of pure anatase titania fibres at low temperature,” *Nanotechnology*, vol. 17, p. 439, 2006.
- [52] A. P. Kishan e E. M. Cosgriff-Hernandez, “Recent advancements in electrospinning design for tissue engineering applications: A review,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 105, pp. 2892-2905, 2017.
- [53] S. B. Qasim, M. S. Zafar, S. Najeeb, Z. Khurshid, A. H. Shah, S. Husain and I. U. Rehman, “Electrospinning of Chitosan-Based Solutions for Tissue Engineering and Regenerative Medicine,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 19, p. 407, 2018.
- [54] M. S. Enayati, T. Behzad, P. Sajkiewicz, M. Rafienia, R. Bagheri, L. Ghasemi-Mobarakeh, D. Kolbuk, Z. Pahlevanneshan e S. H. Bonakdar, “Development of electrospun poly (vinyl alcohol)-based bionanocomposite scaffolds for bone tissue engineering,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 106, pp. 1111-1120, 2017.
- [55] J. Quirós, J. P. Borges, K. Boltes, I. Rodea-Palomares e R. Rosal, “Antimicrobial electrospun silver-, copper- and zinc-doped polyvinylpyrrolidone nanofibers,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 299, pp. 298-305, 2015.
- [56] M. Botes e T. E. Cloete, “The potential of nanofibers and nanobiocides in water purification,” *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 36, pp. 68-81, 2010.
- [57] R. Balamurugan, S. Sundarajan e S. Ramakrishna, “Recent trends in nanofibrous membranes and their suitability for air and water filtrations,” *Membranes*, vol. 1, pp. 232-248, 2011.
- [58] O. Landau e A. Rothschild, “Fibrous TiO<sub>2</sub> gas sensors produced by electrospinning,” *Journal of Electroceramics*, vol. 35, pp. 148-159, 01 12 2015.
- [59] L. Persano, A. Camposeo e D. Pisignano, “Active polymer nanofibers for photonics, electronics, energy generation and micromechanics,” *Progress in Polymer Science*, vol. 43, pp. 48-95, 2015.
- [60] G. Panthi, M. Park, H.-Y. Kim e S.-J. Park, “Electrospun polymeric nanofibers encapsulated with nanostructured materials and their applications: A review,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 24, pp. 1-13, 2015.
- [61] H. S. SalehHudin, E. N. Mohamad, W. N. L. Mahadi e A. M. Afifi, “Multiple-jet electrospinning methods for nanofiber processing: A review,” *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 33, pp. 479-498, 2018.
- [62] A. Jaworek e A. T. Sobczyk, “Electrospraying route to nanotechnology: An overview,” *J. Electrostat.*, vol. 66, pp. 197-219, 2008.

- [63] J. Zeleny, "Instability of electrified liquid surfaces," *Phys. Rev.*, vol. 10, n° 1, pp. 1-6, 7 1917.
- [64] A. Gomez e K. Tang, "Charge and fission of droplets in electrostatic sprays," *Phys. Fluids*, vol. 6, pp. 404-414, 1994.
- [65] M. Cloupeau e B. Prunet-Foch, "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode," *J. Electrostat.*, vol. 22, pp. 135-159, 1989.
- [66] R. P. A. Hartman, D. J. Brunner, D. M. A. Camelot, J. C. M. Marijnissen e B. Scarlett, "Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode," *J. Aerosol Sci.*, vol. 31, pp. 65-95, 2000.
- [67] J. M. LÓPEZ-HERRERA e A. M. GAÑÁN-CALVO, "A note on charged capillary jet breakup of conducting liquids: experimental validation of a viscous one-dimensional model," *J. Fluid Mech.*, vol. 501, p. 303-326, 2004.
- [68] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge e M. P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory," *Phys. Fluids*, vol. 13, pp. 2201-2220, 2001.
- [69] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge e M. P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications," *Phys. Fluids*, vol. 13, pp. 2221-2236, 2001.
- [70] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong e S. Koombhongse, "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 4531-4547, 2000.
- [71] H. Fong, I. Chun e D. H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning," *Polymer*, vol. 40, pp. 4585-4592, 1999.
- [72] W. Zuo, M. Zhu, W. Yang, H. Yu, Y. Chen e Y. Zhang, "Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning," *Polymer Engineering & Science*, vol. 45, pp. 704-709, 2005.
- [73] T. Lin, H. Wang, H. Wang e X. Wang, "The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fibre beads in the electrospinning of polystyrene," *Nanotechnology*, vol. 15, p. 1375, 2004.
- [74] M. G. McKee, G. L. Wilkes, R. H. Colby e T. E. Long, "Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 1760-1767, 2004.
- [75] J. H. Yu, S. V. Fridrikh e G. C. Rutledge, "The role of elasticity in the formation of electrospun fibers," *Polymer*, vol. 47, pp. 4789-4797, 2006.
- [76] Y. Liu, L. Zhang, X.-F. Sun, J. Liu, J. Fan e D.-W. Huang, "Multi-jet electrospinning via auxiliary electrode," *Mater. Lett.*, vol. 141, pp. 153-156, 2015.
- [77] A. Varesano, R. A. Carletto e G. Mazzuchetti, "Experimental investigations on the multi-jet electrospinning process," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, pp. 5178-5185, 2009.
- [78] M. Wojasiński, J. Goławski e T. Ciach, "Blow-assisted multi-jet electrospinning of poly-L-lactic acid nanofibers," *J. Polym. Res.*, vol. 24, p. 76, 19 4 2017.
- [79] C. Burger, B. S. Hsiao e B. Chu, "Nanofibrous materials and their applications," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 36, pp. 333-368, 2006.
- [80] S. A. Theron, A. L. Yarin, E. Zussman e E. Kroll, "Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling," *Polymer*, vol. 46, pp. 2889-2899, 2005.
- [81] O. O. Dosunmu, G. G. Chase, W. Kataphinan e D. H. Reneker, "Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 1123, 2006.
- [82] H. Zhou, T. B. Green e Y. L. Joo, "The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts," *Polymer*, vol. 47, pp. 7497-7505, 2006.
- [83] X. Wang, I. C. Um, D. Fang, A. Okamoto, B. S. Hsiao e B. Chu, "Formation of water-resistant hyaluronic acid nanofibers by blowing-assisted electro-spinning and non-toxic post treatments," *Polymer*, vol. 46, pp. 4853-4867, 2005.
- [84] D. Li e Y. Xia, "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?," *Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 1151-1170, 2004.

- [85] D. H. Reneker e I. Chun, "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning," *Nanotechnology*, vol. 7, p. 216, 1996.
- [86] S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron e E. Zussman, "Transient and steady shapes of droplets attached to a surface in a strong electric field," *J. Fluid Mech.*, vol. 516, p. 349-377, 2004.
- [87] A. L. Yarin, S. Koombhongse e D. H. Reneker, "Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, pp. 4836-4846, 2001.
- [88] T. Han, A. L. Yarin e D. H. Reneker, "Viscoelastic electrospun jets: Initial stresses and elongational rheometry," *Polymer*, vol. 49, pp. 1651-1658, 2008.
- [89] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner e G. C. Rutledge, "Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities," *Polymer*, vol. 42, pp. 9955-9967, 2001.
- [90] D. H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman e A. L. Yarin, "Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning," *Polymer*, vol. 43, pp. 6785-6794, 2002.
- [91] A. L. Yarin, W. Kataphinan e D. H. Reneker, "Branching in electrospinning of nanofibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 064501, 2005.
- [92] T. Han, D. H. Reneker e A. L. Yarin, "Buckling of jets in electrospinning," *Polymer*, vol. 48, pp. 6064-6076, 2007.
- [93] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner e G. C. Rutledge, "Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 1149-1151, 2001.
- [94] C. J. Thompson, G. G. Chase, A. L. Yarin e D. H. Reneker, "Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model," *Polymer*, vol. 48, pp. 6913-6922, 2007.
- [95] D. H. Reneker, A. L. Yarin, E. Zussman e H. Xu, "Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts," *Advances in Applied Mechanics*, vol. 41, pp. 43-195, 2007.
- [96] X. Wang, B. Ding, G. Sun, M. Wang e J. Yu, "Electro-spinning/netting: A strategy for the fabrication of three-dimensional polymer nano-fiber/nets," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, pp. 1173-1243, 2013.
- [97] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris e N. C. B. Tan, "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles," *Polymer*, vol. 42, pp. 261-272, 2001.
- [98] J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen e N. C. B. Tan, "Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers," *Polymer*, vol. 42, pp. 8163-8170, 2001.
- [99] D. S. Katti, K. W. Robinson, F. K. Ko e C. T. Laurencin, "Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: Optimization of fabrication parameters," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 70B, pp. 286-296, 2004.
- [100] C. S. Ki, D. H. Baek, K. D. Gang, K. H. Lee, I. C. Um e Y. H. Park, "Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution," *Polymer*, vol. 46, pp. 5094-5102, 2005.
- [101] M. F. Hossain, R. H. Gong e M. Rigout, "Effect of polymer concentration on electrospinning of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrins/PEO nanofibres," *The Journal of The Textile Institute*, vol. 107, pp. 1511-1518, 2016.
- [102] N. Amiralayan, M. Nouri e M. H. Kish, "Effects of some electrospinning parameters on morphology of natural silk-based nanofibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, pp. 226-234, 2009.
- [103] M. M. Munir, A. B. Suryamas, F. Iskandar e K. Okuyama, "Scaling law on particle-to-fiber formation during electrospinning," *Polymer*, vol. 50, pp. 4935-4943, 2009.
- [104] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao e B. Chu, "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes," *Polymer*, vol. 43, pp. 4403-4412, 2002.

- [105] J. Lin, B. Ding, J. Yu e Y. H. , “Direct Fabrication of Highly Nanoporous Polystyrene Fibers via Electrospinning,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, pp. 521-528, 2010.
- [106] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul e P. Supaphol, “Effects of Solution Concentration, Emitting Electrode Polarity, Solvent Type, and Salt Addition on Electrospun Polyamide-6 Fibers: A Preliminary Report,” *Macromolecular Symposia*, vol. 216, pp. 293-300, 2004.
- [107] X. Geng, O.-H. Kwon e J. Jang, “Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution,” *Biomaterials*, vol. 26, pp. 5427-5432, 2005.
- [108] H. Fong e D. H. Reneker, “Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer,” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 37, pp. 3488-3493, 2000.
- [109] T. Lin, H. Wang, H. Wang e X. Wang, “Effects of Polymer Concentration and Cationic Surfactant on the Morphology of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibres,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 21, p. 9, 2005.
- [110] G. Eda e S. Shivkumar, “Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 475-487, 2007.
- [111] J. Liu e S. Kumar, “Microscopic polymer cups by electrospinning,” *Polymer*, vol. 46, pp. 3211-3214, 2005.
- [112] K. H. Lee, H. Y. Kim, H. J. Bang, Y. H. Jung e S. G. Lee, “The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers,” *Polymer*, vol. 44, pp. 4029-4034, 2003.
- [113] P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long e G. L. Wilkes, “Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent,” *Polymer*, vol. 46, pp. 4799-4810, 2005.
- [114] R. H. Colby, M. Rubinstein e M. Daoud, “Hydrodynamics of polymer solutions via two-parameter scaling,” *Journal de Physique II*, vol. 4, pp. 1299-1310, 8 1994.
- [115] R. H. Colby e M. Rubinstein, “Two-parameter scaling for polymers in  $\Theta$  solvents,” *Macromolecules*, vol. 23, pp. 2753-2757, 1990.
- [116] M. G. McKee, T. Park, S. Unal, I. Yilgor e T. E. Long, “Electrospinning of linear and highly branched segmented poly(urethane urea)s,” *Polymer*, vol. 46, pp. 2011-2015, 3 2005.
- [117] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch e G. E. Wnek, “Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit,” *Polymer*, vol. 46, pp. 3372-3384, 2005.
- [118] S.-H. Tan, R. Inai, M. Kotaki e S. Ramakrishna, “Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process,” *Polymer*, vol. 46, pp. 6128-6134, 2005.
- [119] A. Koski, K. Yim e S. Shivkumar, “Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning,” *Materials Letters*, vol. 58, pp. 493-497, 2004.
- [120] M. G. McKee, J. M. Layman, M. P. Cashion e T. E. Long, “Phospholipid Nonwoven Electrospun Membranes,” *Science*, vol. 311, pp. 353-355, 2006.
- [121] A. K. Haghi e M. Akbari, “Trends in electrospinning of natural nanofibers,” *physica status solidi (a)*, vol. 204, pp. 1830-1834, 2007.
- [122] Q. Yang, Z. Li, Y. Hong, Y. Zhao, S. Qiu, C. Wang e Y. Wei, “Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning,” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 42, pp. 3721-3726, 2004.
- [123] J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang e X. Jing, “Biodegradable electrospun fibers for drug delivery,” *Journal of Controlled Release*, vol. 92, pp. 227-231, 2003.
- [124] J. S. Choi, S. W. Lee, L. Jeong, S.-H. Bae, B. C. Min, J. H. Youk e W. H. Park, “Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate),” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 34, pp. 249-256, 2004.

- [125] W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee e W. H. Park, "Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: Studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers," *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 42, pp. 5-11, 2004.
- [126] X.-H. Qin, E.-L. Yang, N. Li e S.-Y. Wang, "Effect of different salts on electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) polymer solution," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, pp. 3865-3870, 2007.
- [127] Y. Xin e D. H. Reneker, "Garland formation process in electrospinning," *Polymer*, vol. 53, pp. 3629-3635, 2012.
- [128] J.-Y. Zheng, M.-F. Zhuang, Z.-J. Yu, G.-F. Zheng, Y. Zhao, H. Wang e D.-H. Sun, "The Effect of Surfactants on the Diameter and Morphology of Electrospun Ultrafine Nanofiber," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, p. 9 pages, 2014.
- [129] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Boca Raton, FL: CRC Press; 2 edition, 2007.
- [130] L. Wannatong, A. Sirivat e P. Supaphol, "Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene," *Polym. Int.*, vol. 53, pp. 1851-1859, 2004.
- [131] B. Veleirinho, M. F. Rei e J. A. Lopes-DA-Silva, "Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mats," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 46, pp. 460-471, 2008.
- [132] W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee e W. H. Park, "The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers," *Polymer*, vol. 45, pp. 2959-2966, 2004.
- [133] K. H. Lee, H. Y. Kim, M. S. Khil, Y. M. Ra e D. R. Lee, "Characterization of nano-structured poly( $\epsilon$ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning," *Polymer*, vol. 44, pp. 1287-1294, 2003.
- [134] X. Wu, L. Wang, H. Yu e Y. Huang, "Effect of solvent on morphology of electrospinning ethyl cellulose fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, pp. 1292-1297, 2005.
- [135] J. S. Lee, K. H. Choi, H. D. Ghim, S. S. Kim, D. H. Chun, H. Y. Kim e W. S. Lyoo, "Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, pp. 1638-1646, 2004.
- [136] M. Dhanalakshmi, A. K. Lele e J. P. Jog, "Electrospinning of Nylon11: Effect of processing parameters on morphology and microstructure," *Mater. Today Commun.*, vol. 3, pp. 141-148, 2015.
- [137] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han e J. Sheng, "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, pp. 423-432, 2005.
- [138] O. S. Yordem, M. Papila e Y. Z. Menciloglu, "Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology," *Materials & Design*, vol. 29, pp. 34-44, 2008.
- [139] K. P. Matabola e R. M. Moutloali, "The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly(vinylidene fluoride) nanofibers- effect of sodium chloride," *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 5475-5482, 2013.
- [140] T. Jarusuwannapoom, W. Hongrojjanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Koombhongse, R. Rangkupan e P. Supaphol, "Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, pp. 409-421, 2005.
- [141] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase e J. F. Rabolt, "Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 8456-8466, 2002.
- [142] R. Ghelich, M. K. Rad e A. A. Youzbashi, "Study on Morphology and Size Distribution of Electrospun NiO-GDC Composite Nanofibers," *J. Eng. Fibers Fabr.*, vol. 10, pp. 12-19, 2015.
- [143] B. D. Schoenmaker, L. V. Schueren, Ö. Ceylan e K. D. Clerck, "Electrospun Polyamide 4.6 Nanofibrous Nonwovens: Parameter Study and Characterization," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 9 pages, 2012.

- [144] X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong e J. Sheng, "Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning," *Polym. Int.*, vol. 53, pp. 1704-1710, 2004.
- [145] R. S. Barhate, C. K. Loong e S. Ramakrishna, "Preparation and characterization of nanofibrous filtering media," *J. Membr. Sci.*, vol. 283, pp. 209-218, 2006.
- [146] C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen e D. C. Martin, "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films," *Polymer*, vol. 40, pp. 7397-7407, 1999.
- [147] Y. Lin, Y. Yao, X. Yang, N. Wei, X. Li, P. Gong, R. Li e D. Wu, "Preparation of poly(ether sulfone) nanofibers by gas-jet/electrospinning," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, pp. 909-917, 2008.
- [148] R. Kessick, J. Fenn e G. Tepper, "The use of AC potentials in electrospaying and electrospinning processes," *Polymer*, vol. 45, pp. 2981-2984, 2004.
- [149] H. Liu e Y.-L. Hsieh, "Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate," *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 40, pp. 2119-2129, 2002.
- [150] K. W. Kim, K. H. Lee, M. S. Khil, Y. S. Ho e H. Y. Kim, "The effect of molecular weight and the linear velocity of drum surface on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nonwovens," *Fibers Polym.*, vol. 5, pp. 122-127, 01 6 2004.
- [151] P. Katta, M. Alessandro, R. D. Ramsier e G. G. Chase, "Continuous Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers onto a Wire Drum Collector," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 2215-2218, 2004.
- [152] A. Theron, E. Zussman e A. L. Yarin, "Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres," *Nanotechnology*, vol. 12, p. 384, 2001.
- [153] C. Y. Xu, R. Inai, M. Kotaki e S. Ramakrishna, "Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering," *Biomaterials*, vol. 25, pp. 877-886, 2004.
- [154] R. Inai, M. Kotaki e S. Ramakrishna, "Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres," *Nanotechnology*, vol. 16, p. 208, 2005.
- [155] W. E. Teo e S. Ramakrishna, "Electrospun fibre bundle made of aligned nanofibres over two fixed points," *Nanotechnology*, vol. 16, p. 1878, 2005.
- [156] D. Li, Y. Wang e Y. Xia, "Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1167-1171, 2003.
- [157] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase e J. F. Rabolt, "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 573-578, 2004.
- [158] C. Wang, H.-S. Chien, C.-H. Hsu, Y.-C. Wang, C.-T. Wang e H.-A. Lu, "Electrospinning of Polyacrylonitrile Solutions at Elevated Temperatures," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 7973-7983, 2007.
- [159] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul e P. Supaphol, "Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 205, pp. 2327-2338, 2004.
- [160] S. De Vrieze, T. Van Camp, A. Nelvig, B. Hagström, P. Westbroek e K. De Clerck, "The effect of temperature and humidity on electrospinning," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, p. 1357, 08 10 2008.
- [161] S. De Vrieze, B. De Schoenmaker, Ö. Ceylan, J. Depuydt, L. Van Landuyt, H. Rahier, G. Van Assche e K. De Clerck, "Morphologic study of steady state electrospun polyamide 6 nanofibres," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, pp. 2984-2990, 2011.
- [162] P. Supaphol, C. Mit-uppatham e M. Nithitanakul, "Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effects of Solvent System and Emitting Electrode Polarity on Morphology and Average Fiber Diameter," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, pp. 933-942, 9 2005.
- [163] L. M. Guerrini, M. C. Branciforti, T. Canova e R. E. S. Bretas, "Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights," *Mater. Res.*, vol. 12, pp. 181-190, 6 2009.

- [164] S. De Vrieze, P. Westbroek, T. V. Camp e K. D. Clerck, "Solvent system for steady state electrospinning of polyamide 6.6," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, pp. 837-842, 1 2010.
- [165] K. Behler, M. Havel e Y. Gogotsi, "New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12," *Polymer*, vol. 48, pp. 6617-6621, 2007.
- [166] S. Moon, J. Choi e R. J. Farris, "Preparation of aligned polyetherimide fiber by electrospinning," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, pp. 691-694, 2008.
- [167] A. Veerabhadraiah, S. Ramakrishna, G. Angadi, M. Venkatram, V. K. Ananthapadmanabha, N. M. H. NarayanaRao e K. Munishamaiah, "Development of polyvinyl acetate thin films by electrospinning for sensor applications," *Applied Nanoscience*, vol. 7, pp. 355-363, 7 2017.
- [168] C. Chen, L. Wang e Y. Huang, "Electrospinning of thermo-regulating ultrafine fibers based on polyethylene glycol/cellulose acetate composite," *Polymer*, vol. 48, pp. 5202-5207, 8 2007.
- [169] C. Huang, S. Chen, C. Lai, D. Reneker, H. Qiu, Y. Ye e H. Hou, "Electrospun polymer nanofibres with small diameters," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 1558, 2006.
- [170] P. Supaphol, C. Mit-Uppatham e M. Nithitanakul, "Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter," *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 43, pp. 3699-3712, 12 2005.
- [171] P. Heikkila e A. Harlin, "Parameter study of electrospinning of polyamide-6," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, pp. 3067-3079, 2008.
- [172] R. Beigmoradi, A. Samimi e D. Mohebbi-Kalhari, "Fabrication of polymeric nanofibrous mats with controllable structure and enhanced wetting behavior using one-step electrospinning," *Polymer*, vol. 143, pp. 271-280, 5 2018.
- [173] S. S. Ojha, M. Afshari, R. Kotek e R. E. Gorga, "Morphology of electrospun nylon-6 nanofibers as a function of molecular weight and processing parameters," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, pp. 308-319, 2008.
- [174] K. TANAKA, M. TOMIZAWA e T. KATAYAMA, "Effect of humidity on diameter of polyamide 6 nanofiber in electrospinning process," *Mechanical Engineering Journal*, vol. 3, pp. 16--00289--16--00289, 2016.
- [175] Y. J. Ryu, H. Y. Kim, K. H. Lee, H. C. Park e D. R. Lee, "Transport properties of electrospun nylon 6 nonwoven mats," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, pp. 1883-1889, 9 2003.
- [176] H. Fong, "Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite," *Polymer*, vol. 43, pp. 775-780, 2 2002.
- [177] A. Holzmeister, M. Rudisile, A. Greiner e J. H. Wendorff, "Structurally and chemically heterogeneous nanofibrous nonwovens via electrospinning," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, pp. 4859-4867, 12 2007.
- [178] W. Wei, J.-T. Yeh, P. Li, M.-R. Li, W. Li e X.-L. Wang, "Effect of nonsolvent on morphologies of polyamide 6 electrospun fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, pp. 3005-3012, 7 2010.
- [179] B. Ding, C. Li, Y. Miyauchi, O. Kuwaki e S. Shiratori, "Formation of novel 2D polymer nanoweb via electrospinning," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 3685, 2006.
- [180] N. A. M. Barakat, M. A. Kanjwal, F. A. Sheikh e H. Y. Kim, "Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process," *Polymer*, vol. 50, pp. 4389-4396, 8 2009.
- [181] R. Nirmala, K. T. Nam, S.-J. Park, Y.-S. Shin, R. Navamathavan e H. Y. Kim, "Formation of high aspect ratio polyamide-6 nanofibers via electrically induced double layer during electrospinning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 6318-6323, 2010.
- [182] Y.-Y. Kuo, F. C. Bruno e J. Wang, "Filtration Performance Against Nanoparticles by Electrospun Nylon-6 Media Containing Ultrathin Nanofibers," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 1332-1344, 2014.
- [183] J. S. Stephens, D. B. Chase e J. F. Rabolt, "Effect of the Electrospinning Process on Polymer Crystallization Chain Conformation in Nylon-6 and Nylon-12," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 877-881, 2 2004.

- [184] Y. Liu, L. Cui, F. Guan, Y. Gao, N. E. Hedin, L. Zhu e H. Fong, "Crystalline Morphology and Polymorphic Phase Transitions in Electrospun Nylon-6 Nanofibers," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 6283-6290, 8 2007.
- [185] C. B. Giller, D. B. Chase, J. F. Rabolt e C. M. Snively, "Effect of solvent evaporation rate on the crystalline state of electrospun Nylon 6," *Polymer*, vol. 51, pp. 4225-4230, 2010.
- [186] R. Nirmala, H. R. Panth, C. Yi, K. T. Nam, S.-J. Park, H. Y. Kim e R. Navamathavan, "Effect of solvents on high aspect ratio polyamide-6 nanofibers via electrospinning," *Macromol. Res.*, vol. 18, pp. 759-765, 8 2010.
- [187] R. Nirmala, R. Navamathavan, M. H. El-Newehy e H. Y. Kim, "Preparation and characterization of electrospun ultrafine polyamide-6 nanofibers," *Polym. Int.*, vol. 60, pp. 1475-1480, 5 2011.
- [188] S.-Y. Tsou, H.-S. Lin, P.-J. Cheng, C.-L. Huang, J.-Y. Wu e C. Wang, "Rheological aspect on electrospinning of polyamide 6 solutions," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, pp. 3619-3629, 11 2013.
- [189] P. Heikkilä, A. Taipale, M. Lehtimäki e A. Harlin, "Electrospinning of polyamides with different chain compositions for filtration application," *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, pp. 1168-1176, 6 2008.
- [190] S.-Y. Ryu e S.-Y. Kwak, "Role of Electrical Conductivity of Spinning Solution on Enhancement of Electrospinnability of Polyamide 6,6 Nanofibers," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 4193-4202, 6 2013.
- [191] A. Abbasi, M. M. Nasef, M. Takeshi e R. Faridi-Majidi, "Electrospinning of nylon-6,6 solutions into nanofibers: Rheology and morphology relationships," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 32, pp. 793-804, 4 2014.
- [192] J. G. Guillen, *Fibras de Poliamida*, Terrassa: Universitat Politècnica de Catalunya, 1986.
- [193] M. Dhanalakshmi e J. P. Jog, "Preparation and characterization of electrospun fibers of Nylon 11," *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 2, pp. 540-545, 2008.
- [194] J. J. Rogalski, C. W. M. Bastiaansen e T. Peijs, "PA6 Nanofibre Production: A Comparison between Rotary Jet Spinning and Electrospinning," *Fibers*, vol. 6, 2018.
- [195] E. Marsano, L. Francis e F. Giunco, "Polyamide 6 nanofibrous nonwovens via electrospinning," *Journal of Applied Polymer Science*, pp. NA--NA, 2010.
- [196] A. P. S. Sawhney, B. Condon, K. V. Singh, S. S. Pang, G. Li e D. Hui, "Modern Applications of Nanotechnology in Textiles," *Textile Research Journal*, vol. 78, pp. 731-739, 8 2008.
- [197] R. O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*, Boca Raton - New York: CRC Press, 2000.
- [198] J. E. Mark, Ed., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [199] A. K. Haghi, *Electrospinning of Nanofibers in Textiles*, Taylor & Francis Ltd., 2011.