



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Produção e caracterização de micro e nanofibras de  
Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de  
Fiação por Sopros em Solução**

**LINCON ZADOROSNY**

**Orientador:** Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Ilha Solteira – SP  
Março/2013

---

---

LINCON ZADOROSNY

**Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF  
obtidos pela técnica de Fiação por Sopro em Solução**

Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia - UNESP – Campus de Ilha  
Solteira, para obtenção do título de Mestre em  
Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria  
Condensada

**Orientador:** Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Ilha Solteira – SP

MARÇO/2013

---

---

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

Z17p

Zadorosny, Lincon.

Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopros em Solução / Lincon Zadorosny. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2013.

86 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2013

Orientador: Luiz Francisco Malmonge

Inclui bibliografia

1. Nanofibras de PVDF. 2. Fiação por sopros em solução. 3. PVDF.

---



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** Produção e caracterização de micro e nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopro em Solução

**AUTOR:** LINCON ZADOROSNY

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,  
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR  
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFWG / Departamento de Física Aplicada / UNICAMP

Data da realização: 04 de março de 2013.

---

---

*Aos grandes heróis da minha vida, meus pais:*

*Aristeu Zadorosny*

*e*

*Sueli Dolores Joaquim Zadorosny*

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pela orientação, conselhos, amizade e até mesmo às chamadas de atenção, que sempre me fizeram refletir.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pelas longas conversas, e discussões.

A Profa. Dra. Darcy Hiroe Fuji Kanda, pela amizade, conselhos e minha indicação ao orientador.

Aos professores Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima e Dr. Walter Katsumi Sakamoto, pelas sugestões e correções na minha qualificação.

A todos os professores e alunos do grupo de polímeros. “Aqui conheci o significado da palavra grupo”.

A EMBRAPA de São Carlos por meio da técnica Adriana Coatrini Thomazi pela realização das medidas de ângulo de contato e análise termogravimétrica.

Ao Ms. Alex Otávio Sanches, por todas as sugestões, e pela grande amizade e companheirismo. “De onde menos se espera surgem grandes amizades”.

Aos meus grandes amigos Egbert Tadeu da Silva leite, Paulo Rubião Meira Neto, Paulo Henrique Costa Delsin, Cesar Luis Fontes Vano Junior e Edi Carlos Pereira de Souza por toda a torcida. “Espero repetir estes nomes em minha tese de doutorado”.

A minha família, em especial tia Irene, tio Mauro, minha irmãzinha Ayla, tia Valéria, tio Victor, Victinho e Luiz Fernando. “Meus fins de semana longe de vocês são incompletos”.

Ao meu irmão Dr. Rafael Zadorosny, “por quem tenho grande admiração”. E meu sobrinho André Luiz Zadorosny. “Minha paixão”.

Aos meus pais Aristeu Zadorosny, e Sueli Dolores Joaquim Zadorosny. “Não há palavras para expressar toda gratidão e amor que tenho por vocês”.

A minha namorada Natalia Fernanda Novo. “Minha vida”

Por fim, as agências de financiamento CAPES e CNPq, que tornaram a pesquisa viável.

---

"Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

*Ayrton Senna*

---

## RESUMO

Nanofibras poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF – foram produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução (FSS) a partir de soluções de PVDF/N,N-Dimetilformamida – DMF. Foram estudadas as influências da variação da concentração polimérica (15, 20, 25 e 30%, m/v), distância de trabalho (15, 18, 21 e 24 cm), taxa de alimentação (19, 38 e 76  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), e pressão do gás (100, 140 e 180 kPa), sobre a morfologia e diâmetro das nanoestruturas. O diâmetro médio das nanofibras obtidas variou entre 91 e 245 nm. Imagens de MEV apontam que, dentre os parâmetros estudados, o que promoveu maior alteração morfológica das nanofibras foi a concentração polimérica, fator diretamente relacionado à viscosidade da solução. A variação dos demais parâmetros promoveu menores alterações tanto estruturais quanto morfológicas nos filmes nanofibrosos. Análises termogravimétricas (TGA) revelaram que os filmes são termicamente estáveis até uma temperatura de 420 °C. Difratomia de raios X (DRX) indicaram a presença das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a fase  $\beta$  mais evidenciada para as nanofibras e PVDF *casting*. O filme obtido por FSS apresentou maior ângulo de contato, demonstrando ser mais hidrofóbico. Ensaio de tensão deformação mostraram que os filmes nanofibrosos apresentaram uma deformação até a ruptura de 72%, cerca de 1,7 e 3,1 vezes maior que os obtidos por *casting* e prensagem a quente, respectivamente. Verificou-se também um decréscimo no módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração das nanofibras, comparativamente aos outros filmes.

**Palavras chaves:** Nanofibras de PVDF. Fiação por sopro em solução. PVDF.

---



## ABSTRACT

Poly(vinylidene fluoride) – PVDF Nanofibers were produced by solution blow spinning technique (SBS) from solutions PVDF/N,N, Dimethylformamide – DMF. It was investigated the influence of the polymeric concentration (15, 20, 25 e 30% w/v), work distance (15, 18, 21 and 24 cm), feed rate (19, 38 e 76  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), and gas pressure (100, 140 e 180 kPa), on the morphology of the nanostructure and diameter of the nanofibers. The average diameter of the obtained nanostructure was on the range 91 - 245 nm. SEM images show that, among the studied parameters, the concentration of the solution promoted the grater changes in the morphology of the polymer nanofibers. Such factor is directly related to the viscosity of the solution. Variation of the other parameters promoted both structural and morphological changes in the nanofiber films. Termogravimetric analyses showed that the films are thermally stable up to 420°C. X-ray diffraction (XRD) indicated the presence of the crystalline phases  $\alpha$  and  $\beta$ . However, the  $\beta$  phase is more evident in the nanofibers and in the PVDF casting. The films obtained by SBS showed higher contact angle, which means that they are more hydrophobic. Stress-strain tests showed that nanofiber films had a break deformation of 72%, approximately 1.7 and 3.1 times higher than those obtained by casting and hot pressing, respectively. There was also a decrease in the elastic modulus and in the tensile strength of the PVDF nanofibers when compared with the other films.

**Key words:** PVDF Nanofibers. Solution Blow Spinning. PVDF.

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Número de trabalhos publicados na área de nanofibras poliméricas por ano.....	<b>19</b>
<b>Figura 2:</b> Campos alvos de aplicações de patentes americanas em nanofibras poliméricas .....	<b>20</b>
<b>Figura 3:</b> Aplicações em potencial das nanofibras poliméricas .....	<b>20</b>
<b>Figura 4:</b> Aparato utilizado em experimentos de eletrofiação .....	<b>21</b>
<b>Figura 5:</b> Aparato experimental da FSS .....	<b>26</b>
<b>Figura 6:</b> Projeto do bocal usado na FSS .....	<b>26</b>
<b>Figura 7:</b> Fotografia mostrando a viabilidade de deposição de fibras diretamente sobre tecido vivo. (a) Mantas de fibras de não tecido de PLA sobre uma mão e (b) remoção parcial da manta mostrando que um revestimento foi formado sobre a pele.....	<b>29</b>
<b>Figura 8:</b> Monômero VDF e a unidade repetitiva do PVDF .....	<b>31</b>
<b>Figura 9:</b> Monômero do (a) PE e (b) PTFE.....	<b>31</b>
<b>Figura 10:</b> Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe as regiões cristalinas e amorfas .....	<b>32</b>
<b>Figura 11:</b> Conformação molecular da fase $\alpha$ do PVDF .....	<b>33</b>
<b>Figura 12:</b> Conformação <i>all trans</i> da fase $\beta$ .....	<b>34</b>
<b>Figura 13:</b> Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material .....	<b>35</b>
<b>Figura 14:</b> Ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a gota de um líquida e uma superfície sólida plana e horizontal .....	<b>36</b>
<b>Figura 15:</b> Diagrama esquemático da curva tensão deformação, mostrando deformação elástica linear, em um ciclo de carga e descarga .....	<b>38</b>
<b>Figura 16:</b> Comportamento típico da curva tensão deformação até a fratura do material, ponto F. O ponto M indica o limite de resistência à tração. Os detalhes circulares representam a geometria do corpo de prova em vários pontos ao longo da curva.	<b>39</b>
<b>Figura 17:</b> Foto do aparato experimental .....	<b>42</b>
<b>Figura 18:</b> Filme nanofibroso obtido pela técnica de FSS .....	<b>42</b>

---

- Figura 19:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 15$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**47**
- Figura 20:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 18$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**47**
- Figura 21:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 21$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**48**
- Figura 22:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 24$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**48**
- Figura 23:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 15\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**50**
- Figura 24:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 20\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**50**
- Figura 25:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 25\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**51**
- Figura 26:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 30\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**51**
- Figura 27:** Efeito da concentração polimérica sobre a viscosidade da solução e diâmetro médio das fibras .....**52**
- Figura 28:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....**54**
-

- Figura 29:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....54
- Figura 30:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....54
- Figura 31:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....56
- Figura 32:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....56
- Figura 33:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $C = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....56
- Figura 34:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....58
- Figura 35:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....58
- Figura 36:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....58
- Figura 37:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....60
- Figura 38:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....60
-

- Figura 39:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....60
- Figura 40:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....62
- Figura 41:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 140 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....62
- Figura 42:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....62
- Figura 43:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....64
- Figura 44:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000xe (b) 400x, para  $P = 140 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....64
- Figura 45:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21\text{cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....64
- Figura 46:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....66
- Figura 47:** Micrografias obtidas por Micrografias MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 140 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....66
- Figura 48:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180 \text{ kPa}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....66
-

- Figura 49:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....68
- Figura 50:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 140$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....68
- Figura 51:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios .....68
- Figura 52:** Fotos dos filmes de PVDF: (A1) prensado, (A2) MEV 15000x e (A3) MEV 400x; (B1) *Casting*, (B2) MEV 15000x e (B3) MEV 400x; (C1) fiação por sopro (fibra), (C2) MEV 15000x e (C3) MEV 400x .....69
- Figura 53:** Difractometria de raios X, para as amostras preparadas com diferentes concentrações.....70
- Figura 54:** Difractometria de raios X para filmes de PVDF obtidos via *casting* e pressão .....71
- Figura 55:** Curva de TGA para os filmes de PVDF obtidos por diferentes técnicas .....72
- Figura 56:** Variação do ângulo de contato da água em função do tempo para os filmes de PVDF .....73
- Figura 57:** Medidas do ângulo de contato com a água dos filmes de PVDF. As barras de erro indicam o desvio padrão das medidas .....74
- Figura 58:** Gráficos da tensão pela deformação para os filmes de PVDF prensado e *casting*. O *inset* destaca a região do LRT do filme produzido por *casting* .....75
- Figura 59:** Gráficos da tensão pela deformação para os filmes nanofibrosos.....75
- Figura 60:** MEV das fibras (a) antes da tração e (b) após a tração, com ampliação e 15000 vezes. A seta representa o sentido de alinhamento das fibras .....76
- Figura 61:** MEV das fibras (a) antes da tração e (b) após a tração, com ampliação e 400 vezes. A seta representa o sentido de alinhamento das fibras .....77
-

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Efeitos da variação dos parâmetros sobre a morfologia das fibras produzidas via eletrofiação .....	<b>24</b>
<b>Tabela 2:</b> Condições experimentais para produção de fibras .....	<b>28</b>
<b>Tabela 3:</b> Conjunto de experimentos realizados para estudar a influência dos parâmetros na formação das fibras pela técnica de FSS .....	<b>41</b>
<b>Tabela 4:</b> Resultado dos ensaios de tensão deformação para os filmes de PVDF.....	<b>77</b>

---

## LISTA DE ABREVIACOES

PVDF	Poli(fluoreto de Vinilideno)
DMF	N, N, Dimetilformamida
FSS	Fiação por Sopro em Solução
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
DRX	Difratometria de Raios X
VDF	Fluoreto de Vinilideno
PE	Polietileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	poliestireno
PLA	poliácido ltico
PAni	polianilina
PTFE	Politetrafluoretileno
LRT	Limite de Resistência  Tração

---



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. ....</b>	<b>19</b>
2.1	NANOFIBRAS.....	19
2.1.1	<b>Eletrofiação .....</b>	<b>21</b>
2.1.2	<b>Fiação por Sopros em Solução (FSS).....</b>	<b>25</b>
2.2	POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) .....	30
2.2.1	<b>Polimorfismo do PVDF .....</b>	<b>32</b>
2.3	ÂNGULO DE CONTATO .....	34
2.4	CONCEITOS BÁSICOS DE TENSÃO DEFORMAÇÃO.....	37
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	MÉTODOS .....	40
3.2.1	<b>Preparo dos filmes. ....</b>	<b>40</b>
3.2.1.1	<i>Fiação por Sopros em Solução .....</i>	<i>40</i>
3.2.1.2	<i>Produção do filmes por Casting.....</i>	<i>43</i>
3.2.1.3	<i>Filmes obtidos por pressão.....</i>	<i>43</i>
3.3	CARACTERIZAÇÃO .....	43
3.3.1	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>43</b>
3.3.2	<b>Difratometria de raios X .....</b>	<b>43</b>
3.3.3	<b>Viscosidade .....</b>	<b>44</b>
3.3.4	<b>Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>44</b>
3.3.5	<b>Ângulo de contato .....</b>	<b>44</b>
3.3.6	<b>Tensão deformação .....</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	45
4.1.1	<b>Efeito da distância de trabalho (D) .....</b>	<b>45</b>
4.1.2	<b>Efeito da concentração polimérica (c).....</b>	<b>49</b>
4.1.3	<b>Efeito da taxa de alimentação (<math>\beta</math>) .....</b>	<b>53</b>

---

<b>4.1.4</b>	<b>Efeito da variação da pressão (P)</b> .....	<b>61</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Morfologia comparativa dos filmes</b> .....	<b>69</b>
4.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	70
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	72
4.4	ÂNGULO DE CONTATO .....	73
4.5	ANÁLISE MECÂNICA .....	74
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>79</b>

---

# 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho teve como objetivo otimizar as condições de obtenção de micro e nanofibras do polímero poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidas pelo método de Fiação por Sopros em Solução (FSS), bem como o de comparar as características de tais filmes com os produzidos por outras técnicas, como: *casting* e prensagem a quente.

A tecnologia de nanofibras poliméricas tem recebido atenção cada vez maior nos últimos anos, por apresentarem propriedades únicas como elevada área superficial, porosidade e ótimo desempenho mecânico, dentre outros<sup>1</sup>. Características estas que as tornam candidatas ideais para aplicações em filtros<sup>1-4</sup>, componentes de reforço em nanocompósitos<sup>5</sup>, sensores ópticos eletrônicos, matriz para a imobilização de catalisadores<sup>1,6</sup>, na liberação controlada de fármacos e medicamentos, curativo para a regeneração da pele<sup>7-12</sup>, etc.

O principal empecilho para o desenvolvimento das nanofibras é sua produção, atualmente realizada, principalmente, pela eletrofiação (*electrospinning*)<sup>13-17</sup>. Apesar de sua ampla adaptabilidade a uma vasta gama de polímeros e êxito na formação de filmes nanofibrosos, ainda apresenta algumas limitações como o uso de altas tensões, necessitando de um coletor aterrado, e ser um processo lento, que o torna pouco viável para o uso em larga escala, fazendo-se necessário, portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias. Neste contexto, recentemente (1999) foi desenvolvida uma nova técnica denominada fiação por sopro em solução – FSS – (*solution blow spinning*)<sup>18-20</sup>, que usa os conceitos da eletrofiação e fiação convencional, e vem se demonstrando eficaz na produção de nanofibras.

Dentre os polímeros usados com sucesso pela eletrofiação está o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, que apresenta ótimas propriedades mecânicas e químicas, bem como atividades piroelétricas e piezoelétricas.

No presente trabalho, foram estudadas as condições ideais para preparação das amostras tais como: concentração da solução (c), taxa de injeção ( $\beta$ ), distância do bico ao coletor (D) e pressão do fluxo do gás (P).

Na seção 2 são apresentadas as propriedades e algumas aplicações de membranas poliméricas, bem como do polímero PVDF usado na pesquisa. Os conceitos básicos da eletrofiação e da fiação por sopro em solução também são abordados, além de uma revisão bibliográfica sobre as propriedades morfológicas dos filmes nanofibrosos frente à alteração dos parâmetros experimentais. Na seção 3 encontra-se descrito os procedimentos

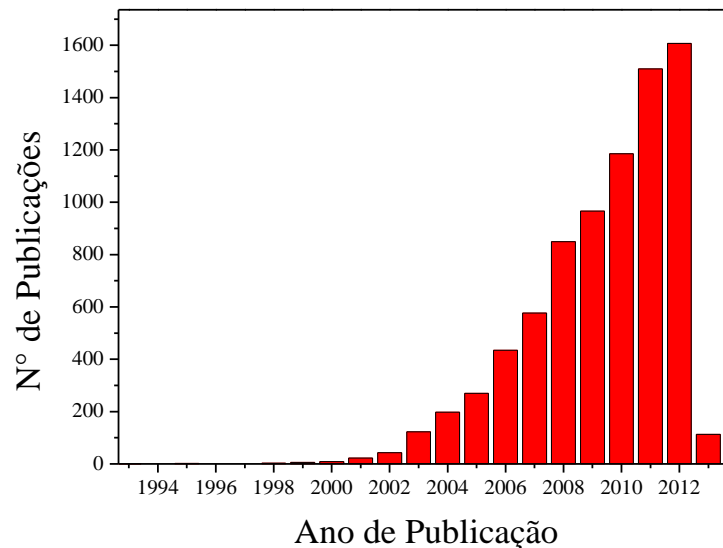
experimentais, os materiais usados e as técnicas para caracterização dos filmes. Na seção 4 são apresentados os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difratometria por raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), ângulo de contato e tensão de deformação, dos filmes obtidos pelas técnicas de fiação por sopro em solução, prensado e *casting*. Finalizando, as conclusões são apresentadas na seção 5 e ao final encontram-se as referências.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOFIBRAS

A produção de nanofibras tem ganhado grande interesse nas últimas décadas, como pode ser visto na Figura 1, na qual são apresentados o número de publicações com trabalhos voltados ao tema por ano. Observamos que os primeiros passos da área foram dados em 1993 com apenas um trabalho publicado, a partir de então este número foi crescendo exponencialmente e vem mantendo este ritmo até hoje.

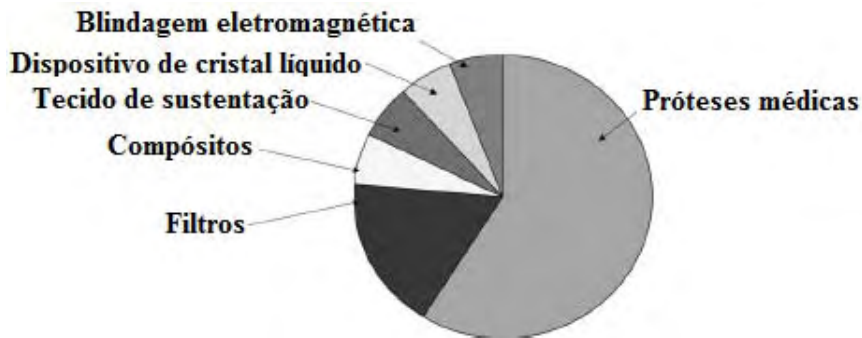
**Figura 1:** Número de trabalhos publicados na área de nanofibras poliméricas por ano.



Fonte: Web of Knowledge<sup>21</sup>

Esse crescente interesse nas nanofibras se deve as suas propriedades, pois quando se reduz os diâmetros das fibras elas passam a apresentar características únicas como elevada área superficial, isolamento térmico e acústico, capacidade de absorção de líquidos, porosidade, além de apresentarem um desempenho mecânico superior a qualquer forma de material conhecido<sup>1</sup>. Diversas aplicações de membranas poliméricas fibrosas com diâmetros na faixa de várias centenas de nanômetros são de grande interesse, tais como filtros<sup>1-4</sup>, componentes de reforço em nanocompósitos<sup>5</sup>, sensores óticos eletrônicos, matriz para a imobilização de catalisadores<sup>1,6</sup>. Na área médica como liberação controlada de fármacos e medicamentos, curativo para a regeneração da pele<sup>7-12</sup>, dentre outras. A Figura 2 apresenta um gráfico com pedidos de patentes americanas até o ano de 2002, para aplicações das nanofibras, onde destacam-se a área de filtração e próteses médicas.

**Figura 2:** Campos alvos de aplicações de patentes americanas em nanofibras poliméricas.



Fonte: Huang<sup>1</sup>

Dentro de cada área apresentada na Figura 2, existem muitas perspectivas de aplicações apresentadas no organograma da Figura 3. Uma ressalva feita por Huang *et al.*<sup>1</sup> é que muitas dessas aplicações ainda estão em desenvolvimento, não atingindo o nível comercial, mas seu potencial promissor tem atraído a atenção dos pesquisadores, governos e indústrias de todo o mundo.

**Figura 3:** Aplicações em potencial das nanofibras poliméricas.



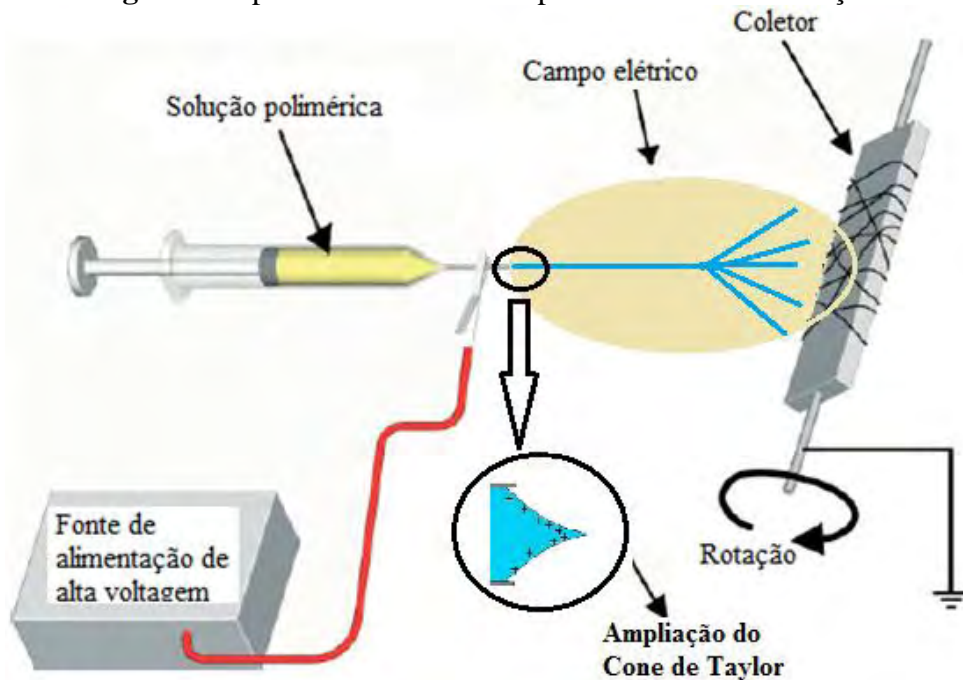
Fonte: Huang<sup>1</sup>

Juntamente com as crescentes possíveis aplicações das nanofibras, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de ponta para sua produção em alta escala. Atualmente, a que mais se destaca é a eletrofiação, conhecida em inglês como *electrospinning*<sup>13-17</sup>, que a muitos anos já havia sido desenvolvida, porém, apenas recentemente obteve melhorias que viabilizaram seu uso. No próximo tópico discutiremos com mais detalhes a produção das nanofibras poliméricas por tal técnica.

### 2.1.1 Eletrofiação

A eletrofiação é nos dias de hoje, a técnica mais empregada, e de maior potencial, para a produção das micro e nanofibras de polímero em escala comercial. Patentado primeiro em 1934<sup>22</sup>, ela é uma maneira simples e consistente de produzir este tipo de membranas ultrafinas fibrosas, a partir de soluções poliméricas ou fundidas sob ação de um alto campo elétrico. Um dos motivos que o fez ser amplamente estudado é a sua adaptabilidade a uma vasta gama de materiais poliméricos<sup>23</sup>. O aparato experimental consiste de uma seringa com bico metálico contendo a solução polimérica, um coletor e uma fonte de alta tensão, dispostos como apresentados na Figura 4.

**Figura 4:** Aparato utilizado em experimentos de eletrofiação.



Fonte: Adaptado Sell<sup>9</sup>

A injeção da solução polimérica normalmente é controlada por uma bomba de seringa a uma taxa constante, para a extremidade de um capilar metálico (bico extremamente fino). A fonte de alta tensão é a força motriz do processo, e tem a função de gerar forças elétricas suficientes para superarem a tensão superficial da gota de solução polimérica. Segundo Reneker et al.<sup>15</sup>, na eletrofiação a diferença de potencial é a única força responsável pelo transporte do jato, o que a diferencia de um sistema de fiação convencional, no qual a fibra está sujeita a forças de tração, reológica, gravitacional e aerodinâmica. O coletor pode apresentar diversas formas, sendo o mais comum uma chapa fixa, ou um cilindro metálico acoplado em um gerenciador de rotação, disposto a uma distância fixa do capilar metálico, conhecida como distância de trabalho. Ele é aterrado para que possa compensar o excesso da quantidade da carga elétrica devido à alta tensão, é nele que as fibras produzidas no processo são depositadas. Em resumo, a solução polimérica é bombeada através do capilar, onde a alta tensão elétrica, que varia de 5 kV a 30 kV, gera um campo elétrico, que atua fazendo com que as gotas sejam distorcidas em um cone, conhecido como cone de Taylor. Isto acontece, porque a tensão superficial da solução é contrária à força elétrica, forçando à geometria cônica. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico, ele supera a tensão superficial da gota carregada formando um jato e esticando a solução em direção ao alvo. No caminho até o coletor, o solvente evapora espalhando e solidificando a solução de polímero em forma de grãos, que com a aceleração são estirados, dando origem às membranas compostas por nanofios poliméricos<sup>15,23,24</sup>.

O diâmetro e morfologia das nanofibras dependem dos parâmetros experimentais do processo de fabricação, tais como: tensão aplicada, concentração polimérica, vazão da solução, distância de trabalho (distância entre o coletor e o capilar) e velocidade de rotação (quando um cilindro metálico giratório é usado como coletor). Outros fatores que influenciam na produção das mantas fibrosas são o peso molecular do polímero, a constante dielétrica do solvente, além dos parâmetros ambientais tais como temperatura e umidade relativa do ar. O peso molecular do polímero determinará a viscosidade da solução, quanto maior o peso molecular mais elevada será a viscosidade. O sucesso da eletrofiação está diretamente ligado a constante dielétrica do solvente, visto que se ele não for dielétrico a solução não sofrerá ação do campo elétrico impossibilitando a fiação. A temperatura ambiente altera a viscosidade da solução e uma baixa umidade relativa do ar facilita a evaporação total do solvente, originando fibras mais lisas<sup>25</sup>.



Os efeitos dos parâmetros experimentais sobre o diâmetro médio e a morfologia dos filmes fibrosos são amplamente debatidos pelos pesquisadores. Zhao *et al.*<sup>23</sup> estudaram membranas fibrosas obtidas por eletrofiação para soluções de PVDF dissolvido em uma mistura de DMF e Acetona. Foram observados os efeitos da quantidade de acetona, a concentração de polímero e distância de trabalho sobre a morfologia das membranas. Os autores observaram que a concentração polimérica é a principal variável no controle da morfologia das fibras. Para baixas concentrações poliméricas, foi observado a presença de muitas contas (*beads*) nas fibras, que diminuía com o aumento da concentração, desaparecendo para concentração de 15 % (m/v) de DMF/Acetona 8:2 (v/v). O aumento da acetona devido a sua volatilidade também demonstrou diminuir a presença de contas, permitindo uma maior uniformidade das membranas. Segundo os autores, a distância de trabalho é um dos parâmetros com menor influência na formação das fibras. As membranas produzidas apresentaram uma espessura de aproximadamente 46 µm após dez horas de eletrofiação.

Nasir *et al.*<sup>26</sup>, estudaram o efeito da concentração e distância de trabalho, assim como a influência da taxa de alimentação de solução e a tensão aplicada sobre a espessura das fibras, observando que com o aumento da concentração polimérica aumenta-se a viscosidade e fibras mais espessas eram formadas. Enquanto um aumento da taxa de alimentação reduziu o diâmetro das mesmas.

Segundo a literatura, a variação da diferença de potencial apresenta diferentes influências sobre os diâmetros das nanofibras. Gu *et al.*<sup>27</sup> e Reneker *et al.*<sup>15</sup> relataram que este parâmetro não tem grande influência sobre as fibras. No entanto, Demir *et al.*<sup>28</sup>, Nasir *et al.*<sup>26</sup> e Gomes *et al.*<sup>29</sup> mostraram que estas tendem a aumentar com o aumento da diferença de potencial. Enquanto que no trabalho de Katti *et al.*<sup>30</sup> as nanofibras apresentaram diminuição do diâmetro médio quando tem-se um aumento no campo elétrico<sup>30</sup>, visto que quando se eleva a diferença de potencial aumenta-se as forças eletrostáticas da solução, diminuindo as espessuras da nanofibras.

Yee *et al.*<sup>31</sup> mostraram a influência da velocidade de rotação do coletor. Para velocidades mais baixas as fibras apresentam orientação randômica, e com seu aumento ocorre um alinhamento das fibras de PVDF na direção de rotação. Porém, este parâmetro não causa mudanças nas fases cristalinas do polímero.

Na Tabela 1 são apresentados efeitos da mudança de vários parâmetros do processo de eletrofiação sobre a morfologia das nanofibras.

**Tabela 1:** Efeitos da variação dos parâmetros sobre a morfologia das fibras produzidas via eletrofiação.

<b>PARÂMETROS</b>	<b>EFEITOS SOBRE A MORFOLOGIA</b>
<b>Viscosidade/concentração</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentrações mais baixas produzem defeitos na forma de contas que são reduzidos com aumento da concentração</li> <li>• Diâmetro das fibras aumenta com a concentração</li> </ul>
<b>Condutividade eletrônica da solução</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento da condutividade auxilia a produção de fibras uniformes e sem contas</li> <li>• Elevadas condutividades produzem fibras menores</li> </ul>
<b>Tensão superficial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nenhuma ligação conclusiva foi encontrada entre a tensão superficial e morfologia das fibras</li> </ul>
<b>Peso molecular do polímero</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumentando o peso molecular reduz o número de contas e gotas</li> </ul>
<b>Momento de dipolo e constante dielétrica do solvente</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O sucesso da eletrofiação ocorre em solventes com elevada constante dielétrica</li> </ul>
<b>Taxa de alimentação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Relação entre taxa de alimentação e diâmetro das fibras foi ambíguo</li> <li>• Vazões muito altas formam fibras que não secarão até atingir o coletor</li> </ul>
<b>Diferença de potencial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Para tensão muito alta são observadas gotas nos filmes</li> <li>• A relação entre tensão e diâmetro das fibras foi ambíguo</li> </ul>
<b>Distância de trabalho</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uma distância mínima é necessária para se obter fibras secas</li> <li>• Para distâncias muito pequenas ou muito longas gotas foram observadas</li> </ul>
<b>Composição do coletor e geometria</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fibras mais lisas resultaram de coletores de metal</li> <li>• Coletores porosos formaram fibras mais porosas</li> <li>• Fibras mais alinhadas foram produzidas com um cilindro rotativo</li> </ul>
<b>Parâmetros ambientais</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altas temperaturas causam um decréscimo na viscosidade da solução, resultando em fibras mais finas</li> <li>• Alta umidade resultou no aparecimento de poros circulares nas fibras</li> </ul>

Fonte: Pham<sup>25</sup>

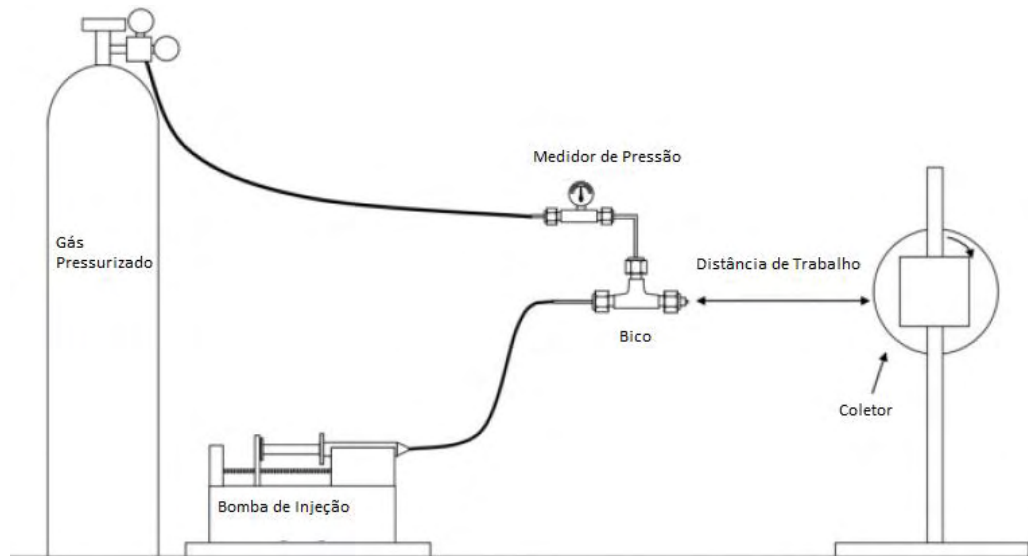
Contudo, a eletrofiação, apresenta alguns pontos negativos tais como: 1) necessidade do uso de altas tensões e de um coletor aterrado, impossibilitando assim, a coleta das fibras sobre outros alvos, como por exemplo, tecidos vivos; 2) baixa velocidade e eficiência na formação de fibras, encarecendo sua produção, tornando-o menos viável para as indústrias; 3) o uso de solventes é limitado pela sua constante dielétrica. Uma técnica promissora, para produção de membranas fibrosas poliméricas, foi desenvolvida por Medeiros *et al.*<sup>18</sup>. Denominada fiação por sopro em solução (FSS), ou SBS, do inglês *solution blow spinning*, que tem se demonstrado eficaz para suprir as carências da eletrofiação.

### 2.1.2 Fiação por Sopro em Solução (FSS)

A fiação por sopro em solução emprega os conceitos de eletrofiação e fiação convencional a partir do polímero fundido ou em solução. Ela usa uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com uma geometria que permite a produção de nanofibras de polímeros de modo análogo à eletrofiação. A principal diferença entre as duas é que na fiação por sopro a força motriz do processo é gerada pelo gás pressurizado, enquanto que na eletrofiação são usadas as forças elétricas. Dentre as suas vantagens estão a não necessidade de uso de campo elétrico, baixo custo e a alta taxa de produtividade, sendo muito mais rápida que a eletrofiação, fatores que viabilizam a produção de nanofibras em escala comercial.

O mecanismo empregado nesse processo é simples, e utiliza uma fonte de gás pressurizado (nitrogênio, argônio ou ar), que substitui a alta tensão usada no *electrospinning*, um regulador de pressão para controlar a saída do ar pressurizado, uma bomba de seringa para monitorar a taxa de injeção da solução polimérica através de um bico concêntrico, e um coletor com velocidade de rotação controlável. O aparato com os componentes da FSS está ilustrado na Figura 5.

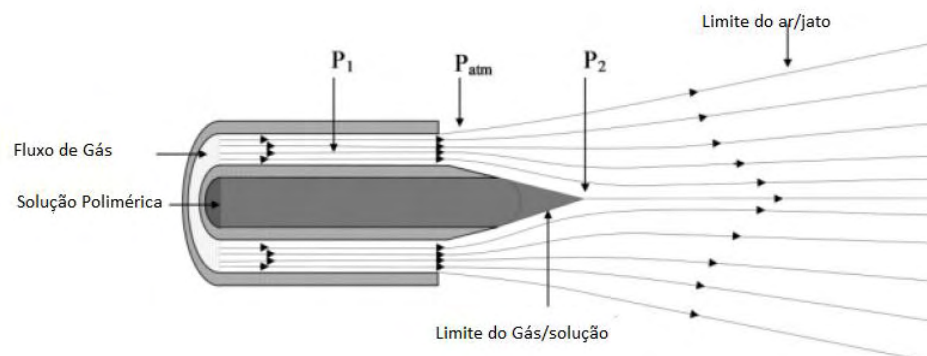
**Figura 5:** Aparato experimental da FSS.



Fonte: Medeiros<sup>19</sup>

O principal componente do aparato experimental é o bico, que é formado por bocais concêntricos apresentado na Figura 6. No qual a solução polimérica é bombeada através do bocal interno até o bocal externo por onde a alta pressão ( $P_1$ ) da corrente de gás passa. A geometria do bico cria uma região de baixa pressão ao redor do bico interno ( $P_2$ ) que ajuda a desenhar a solução polimérica em um cone.

**Figura 6:** Projeto do bocal usado na FSS.



Fonte: Medeiros<sup>19</sup>

Podemos explicar o funcionamento do bico por meio da equação de Bernoulli<sup>32</sup>.

$$P + \rho gh + \frac{1}{2}\rho v^2 = \text{cte} \quad (1)$$

Sendo  $P$  a pressão,  $\rho$  a densidade do fluido,  $g$  a aceleração da gravidade,  $h$  altura e  $v$  a velocidade do fluido. Considerando a região interna do bico ( $P_1$ ) e externa ( $P_2$ ), a expressão (1), pode ser escrita da seguinte forma:

$$P_1 + \rho gh + \frac{1}{2}\rho v_1^2 = P_2 + \rho gh + \frac{1}{2}\rho v_2^2 \quad (2)$$

Como não ocorre alteração da altura, a equação (2) se resume a:

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 = P_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^2 \quad (3)$$

Portanto, na configuração da Figura 6, quando a corrente de gás de alta pressão ( $P_1$ ) sai do bocal externo, a pressão cai rapidamente ( $P_{\text{atm}}$ ) resultando em um aumento na velocidade do gás. Esta maior velocidade promove uma queda na pressão no centro do jato ( $P_2$ ), criando uma força motriz que é responsável pela aceleração da solução polimérica. A alta velocidade do gás também induz cisalhamento na interface gás/solução, que é responsável pela deformação da solução de polímero que sai do bocal interno em forma de cone. Quando a tensão de superfície é superada por estas forças, finos fluxos de solução polimérica são descartados na direção do coletor<sup>19</sup>.

De um modo geral, no processo de produção das nanofibras pela técnica FSS, a solução de polímero é bombeada através do bocal, Figura 6, pelo bico interno até uma corrente de gás, oriundo do bico externo concêntrico, lançando a solução em direção ao coletor. Neste percurso, o solvente evapora e os grãos são estirados pela força do gás pressurizado gerando as fibras que são depositadas no coletor, que se encontra em rotação a uma velocidade controlada. Variáveis experimentais como: tipo de polímero, concentração da solução ( $c$ ), taxa de injeção ( $\beta$ ), distância do bico ao coletor ( $D$ ), pressão do gás ( $P$ ) e velocidade do coletor ( $\omega$ ) são parâmetros que influenciam tanto a formação, como o diâmetro das fibras.

Medeiros e colaboradores<sup>19</sup> para validar a técnica testaram alguns dos principais polímeros usados na eletrofição, sendo eles: polimetilmetacrilato – PMMA, poliestireno – PS, poliácido lático – PLA e polianilina – PANi, com seus respectivos solventes. Na Tabela 2 são apresentados dois diferentes parâmetros usados na obtenção de fibras para as técnicas de FSS e eletrofição. Em cada experimento os parâmetros,  $c = 10\%$  (m/v),  $D = 20$  cm e  $\omega = 800$  rpm, foram mantidos constantes.

**Tabela 2:** Condições experimentais para produção de fibras.

Polímero/solvente	Eletrofição		FSS	
	V(kV)	$\beta$ ( $\mu$ L/min)	P(kPa)	$\beta$ ( $\mu$ L/min)
<b>PS/Tolueno</b>	20	6.0	276	20
<b>PLA/TFE</b>	11	5.0	276	20
<b>PLA: PANi(96:4p)/HFP</b>	20	6.0	276	20
<b>PMMA/Clorofórmio</b>	11	5.0	276	20

Fonte: Medeiros<sup>19</sup>

Os diâmetros das fibras para os dois processos foram próximos, porém a taxa de alimentação para a FSS foi testada com sucesso até 200  $\mu$ L/min, enquanto que para a eletrofição ela vai de 4 a 10  $\mu$ L/min. Esse aumento na FSS é utilizado com êxito se a pressão do gás pressurizado também for elevada, mantendo-se uma proporção.

Nesse mesmo trabalho Medeiros também investigou os efeitos da mudança dos parâmetros sobre os diâmetros e morfologia das fibras. Segundo os autores, a taxa de injeção não demonstrou exercer um efeito significativo sobre as fibras, contudo, acima da vazão de 60  $\mu$ L/min as fibras obtidas foram mais homogêneas e em maior quantidade.

Com o aumento do fluxo de gás pressurizado, Medeiros<sup>19</sup> obteve uma ligeira diminuição no diâmetro das fibras. A distância de trabalho segundo a pesquisa não possui efeito sobre o diâmetro da fibra, porém mostrou ser um parâmetro muito importante na morfologia. Para distâncias menores, as fibras obtidas não obtiveram tempo hábil para secagem, aderindo umas as outras quando se encontraram no coletor.

Assim como na eletrofição, o principal parâmetro deste processo é a concentração da solução polimérica, seu aumento gera fibras mais grossas e, inversamente, com seu decréscimo o diâmetro das fibras diminuem. Essa grande dependência ocorre porque as forças motrizes para a formação de fibras na FSS são basicamente as físicas. O tipo do polímero e

concentração são fatores importantes para determinar o comportamento reológico e a tensão superficial das soluções e, portanto, a morfologia das fibras.

Uma das grandes vantagens desta técnica é que as nanofibras poliméricas podem ser depositadas facilmente e com segurança sobre qualquer tipo de coletor, inclusive sobre a pele humana, como realizado por Medeiros<sup>19</sup> e apresentado na Figura 7.

**Figura 7:** Fotografia mostrando a viabilidade de deposição de fibras diretamente sobre tecido vivo. (a) Mantas de fibras de não tecido de PLA sobre uma mão e (b) remoção parcial da manta mostrando que um revestimento foi formado sobre a pele.



Fonte: Medeiros<sup>19</sup>

Oliveira *et al.*<sup>20</sup> investigaram a importância de três parâmetros experimentais sobre a morfologia e o diâmetro médio das fibras de poli(dl - lactídeo) – PDLLA, dissolvido em clorofórmio e acetona (3:1 v/v) pelo método de FSS, sendo eles: a taxa de alimentação, pressão do ar e concentração da solução polimérica. A distância de trabalho foi mantida constante em 12 cm. O aumento da taxa de alimentação segundo Oliveira promoveu o aumento do diâmetro das fibras e da sua distribuição, mas demonstrou-se tornar parabólico a concentrações mais baixas.

Para taxa muito alta pode ocorrer obstrução do bocal, caso uma gotícula pendente acumulada na ponta comece a solidificar, selando o bico. Neste caso, elevando a pressão esse problema é contornado, melhorando a produtividade das fibras. O jato fica instável quando a solução é arrastada para o coletor mais rápido do que a taxa de alimentação, e o valor ideal deste parâmetro é afetado pela viscosidade da solução, que por sua vez depende do peso molecular e concentração<sup>20</sup>.

Altas pressões aumentam a taxa de evaporação do solvente e, como consequência, a fibra diminui sua espessura. Diminuindo este parâmetro há um aumento no diâmetro das fibras, e afeta negativamente sua distribuição devido a um possível bloqueio do bocal.

Como observado por Medeiros<sup>19</sup>, Oliveira<sup>20</sup> também coloca a concentração da solução, e consequentemente sua viscosidade, como principal parâmetro. Para baixas viscosidades (menores concentrações) pequenas fibras com contos foram formadas. Com o aumento da viscosidade as fibras tornam-se mais espessas e eliminam praticamente todas as contos. Maiores viscosidades podem favorecer a ocorrência de novas morfologias com fibras empacotadas ou ramificadas.

As principais vantagens dessa técnica é o uso do gás comprimido, e a rapidez na produção das membranas fibrosas, viabilizando seu uso para fabricação em larga escala. Porém ainda é muito breve, e há poucos trabalhos publicados com esta técnica, para chegar a uma conclusão definitiva se este método será eficiente a ponto de substituir a eletrofiação, a qual atualmente é o método mais empregado para a produção de nanofibras. Desta forma, são necessárias pesquisas e desenvolvimentos dessa nova forma de produção.

Um dos polímeros usados com sucesso pela eletrofiação é o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF – que apresenta ótimas propriedades mecânicas e químicas podendo ser aplicado como membrana para filtros, eletrólitos para baterias, estrutura de apoio na regeneração de tecidos, sensores, atuadores, etc.<sup>3,4,12,33-35</sup>. No presente trabalho membranas fibrosas de PVDF, foram produzidas a partir da solução em DMF, em função da variação de alguns parâmetros experimentais, tais como: taxa de alimentação, distância de trabalho, pressão e concentração polimérica.

## 2.2 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)

O poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, foi sintetizado pela primeira vez na década de 40. Este é formado a partir do monômero Fluoreto de vinilideno – VDF, Figura 8, por reação de adição com cerca de 2000 unidade de repetição –  $n$ , possuindo um peso molecular da ordem de  $10^5$  g/mol.<sup>36</sup>.



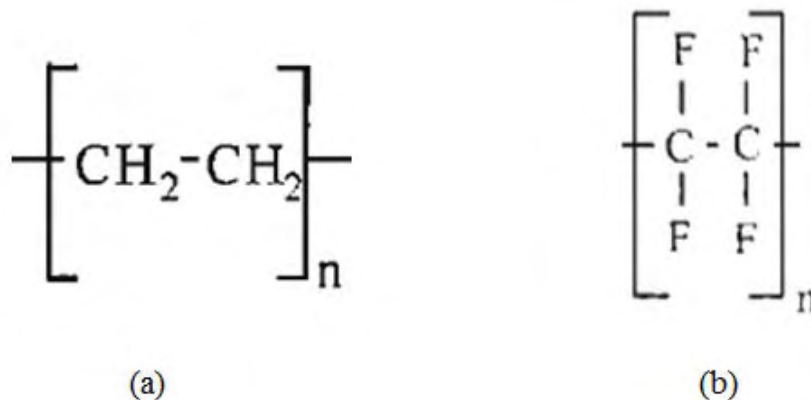
**Figura 8:** Monômero VDF e a unidade repetitiva do PVDF.



Fonte: Sencadas<sup>37</sup>

A estrutura química do PVDF, é formada por dois átomos de hidrogênio – H, ligado ao carbono - C, e dois átomos de flúor – F, ligado ao carbono seguinte, como apresentado na Figura 8, a qual é uma estrutura intermediária entre o Polietileno – PE, e o politetrafluoretileno – PTFE, Figura 9. Portanto o PVDF apresenta tanto alta flexibilidade, característica do PE, como uma restrição estereoquímica, propriedade do PTFE<sup>38</sup>, podendo ser aplicado como revestimentos para evitar ataque de produtos corrosivos e em recobrimento de cabos condutores de eletricidade expostos a ambientes úmidos e corrosivos<sup>39</sup>.

**Figura 9:** Monômero do (a) PE e (b) PTFE.

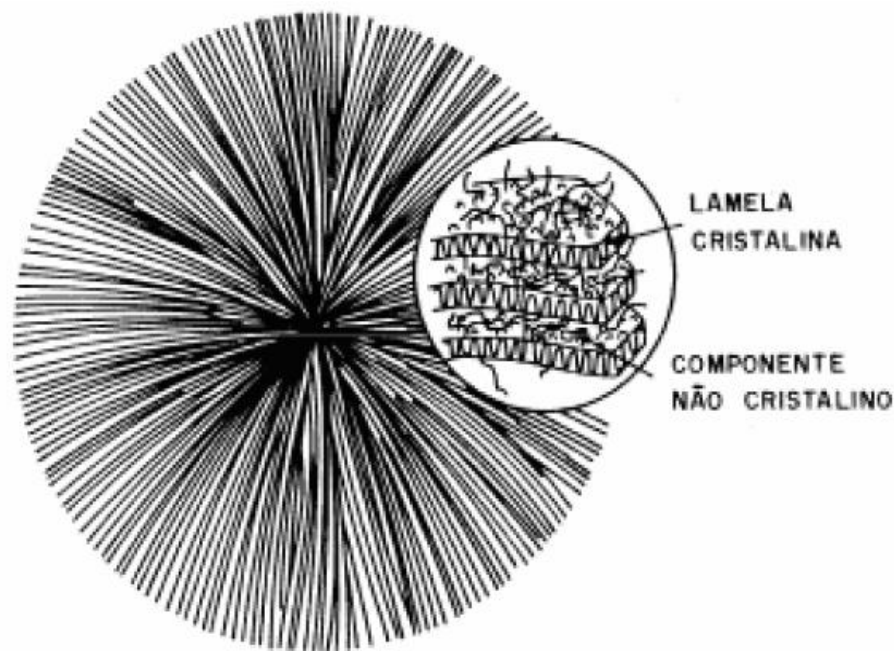


Fonte: Canevarolo Jr.<sup>40</sup>

O PVDF é um polímero semicristalino, e quando cristalizados a partir do estado fundido, apresenta uma cristalinidade em torno de 40 a 60 % de seu volume, dependendo da sua história térmica<sup>36,41</sup>. A cristalização a partir do estado fundido, ou mesmo da solução, formam estruturas denominadas esferulitos. Broadhurst e colaboradores<sup>41</sup> propuseram que estes esferulitos consistem de um conjunto de finas lâminas – ou lamelas, que crescem

radialmente a partir de um centro comum durante a cristalização, atingindo algumas micras de comprimento, como ilustrado na Figura 10, e que entre as lamelas cristalinas estejam localizadas grande parte da região amorfa do material. Como o comprimento das lamelas é muito maior que seu diâmetro (da ordem de 100 vezes), acredita-se que as cadeias estejam dobradas no interior dos esferulitos, e muitas vezes saem para atravessar várias dessas lamelas, ou mesmo para assumir a configuração da lamela vizinha<sup>41</sup>.

**Figura 10:** Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe as regiões cristalinas e amorfas



Fonte: Sencadas<sup>37</sup>

O PVDF pode cristalizar-se em quatro distintas estruturas cristalinas que determinam diferentes características ao material. A seção 2.2.1 abordará estas propriedades. Porém, grande interesse neste polímero se deve a suas atividades piroelétricas, piezoelétricas e ferroelétricas, propriedades estas encontradas geralmente nas cerâmicas, mas que são duras e quebradiças comparadas aos polímeros<sup>42-46</sup>.

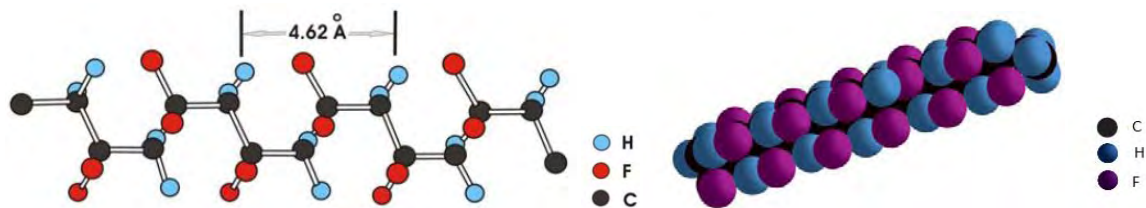
### 2.2.1 Polimorfismo do PVDF

Um dos principais fatores para as propriedades do PVDF é o seu polimorfismo, que se deve a sua fórmula estrutural, já que o raio atômico do fluor, por ser muito pequeno, não

oferece um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, favorecendo a ocorrência de diferentes fases cristalinas<sup>41</sup>, apresentando um total de quatro denominadas por alfa -  $\alpha$ , beta -  $\beta$ , gama -  $\gamma$  e delta -  $\delta$ , outra nomenclatura dessas fases são, II, I, III e IV, respectivamente<sup>38</sup>. Cada fase determina diferentes características do material, atribuindo-lhe, dessa forma, aplicações distintas. As fases cristalinas também modificam a temperatura de fusão, que pode variar de 160°C a 190°C<sup>47</sup>.

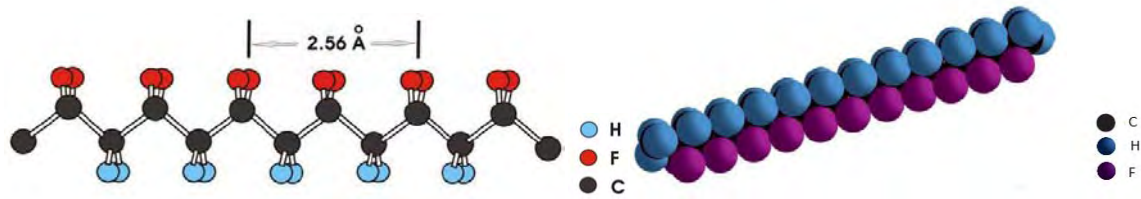
A fase  $\alpha$  é apolar devido ao rearranjo antiparalelo das cadeias, sendo a mais comum e de fácil obtenção, podendo ser obtida por cristalização através do estado fundido a altas temperaturas. Sua célula unitária apresenta simetria ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,64 \text{ \AA}$  e  $c = 4,62 \text{ \AA}$ . Nelas as moléculas estão em uma configuração trans-cis (TGTG), de forma helicoidal, como exemplificado na Figura 11, permitindo um maior afastamento entre os átomos dispostos ao longo da cadeia<sup>24,38,47,48</sup>.

**Figura 11:** Conformação molecular da fase  $\alpha$  do PVDF



Fonte: Adaptado de Sencadas<sup>37</sup> e Iezzi<sup>49</sup>

No entanto, fase cristalina de maior interesse é a  $\beta$  que é polar, apresentando elevados valores para o momento de dipolo do material ( $7 \times 10^{-28} \text{ C.cm}$ ). Nela, o polímero possui as atividades piro, piezo e ferroelétricas, tornando-o muito atraente. Tal fase pode ser obtida através de estiramento mecânico de filmes na fase  $\alpha$ . Sua célula unitária possui uma simetria ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,91 \text{ \AA}$  e  $c = 2,56 \text{ \AA}$ . Suas moléculas se encontram em uma configuração *all trans*, na forma planar zigue-zague (TT)<sup>24,38,47,48</sup>. A Figura 12 apresenta a conformação das cadeias nesta fase.

**Figura 12:** Conformação *all trans* da fase  $\beta$ 

Fonte: Adaptado de Sencadas<sup>37</sup> e Iezzi<sup>49</sup>

A cristalização do PVDF por solução, a partir de solventes orgânicos, formam filmes na fase  $\alpha$ ,  $\beta$ , ou mesmo em uma mistura delas, as quais irão depender da temperatura e conseqüentemente do tempo, de evaporação do solvente. Temperaturas inferiores a 70 °C irão formar filmes porosos exclusivamente na fase  $\beta$ . Com o aumento da temperatura essas fases coexistirão. Para temperaturas acima de 110 °C apenas a fase  $\alpha$  será formada. Gregório<sup>48</sup> demonstrou essa afirmação para soluções preparadas usando como solvente o N,N, Dimetilacetemida – DMA. Gregório e Borges<sup>50</sup> conseguiram esses mesmos resultados usando o N,N, dimetilformamida - DMF. Neste mesmo trabalho eles apresentaram que taxas de cristalização baixas (baixas temperaturas) favorecem as conformações *trans* (característica da fase  $\beta$ ), e as altas taxas (maiores temperaturas) favorecem as conformações *gauche* (características da fase  $\alpha$ ).

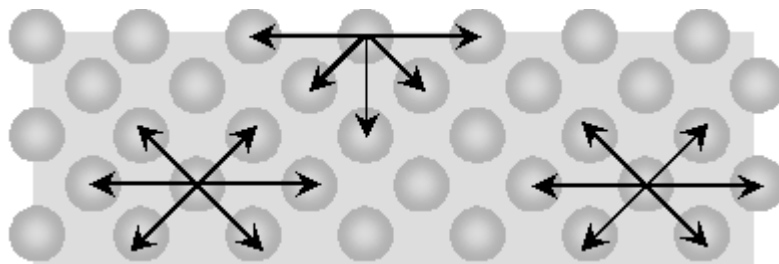
As outras duas fases cristalinas do PVDF são as fases  $\gamma$  e  $\delta$ , ambas são polares, porém, seus momentos de dipolo são muito menores que o da fase  $\beta$ . Na fase  $\gamma$ , as moléculas estão em uma conformação  $T_3GT_3G^-$ , que significa que a cada 3 conformações *trans*, existe uma *cis*. Ela é obtida por cristalização a partir do estado fundido por um tempo superior a 15 horas, a uma temperatura acima de 165°C<sup>24,51</sup>. A conformação da fase  $\delta$  é basicamente a mesma que a da fase  $\alpha$ , a principal diferença entre elas é a mudança da orientação do momento dipolo da célula unitária (paralelo na fase  $\delta$  e antiparalelo em  $\alpha$ ). Esta fase pode ser obtida aplicando um alto campo elétrico em filmes na fase  $\alpha$ <sup>51</sup>.

### 2.3 ÂNGULO DE CONTATO

A origem da tensão superficial de um líquido é à força de atração e repulsão das moléculas que o compõem, ou seja, os átomos e moléculas podem se mover livremente, visando desta forma, ocupar uma posição de menor energia, onde forças atrativas e repulsivas

que agem em todas as direções sobre o mesmo estejam em equilíbrio. No entanto, as partículas na superfície do líquido sofrem ação de forças dirigidas, como ilustrado na Figura 13. A diferença entre energias provocada pelo desequilíbrio de forças que atuam na superfície e no interior do líquido pode ser denominada energia de superfície<sup>52</sup>. Na ausência de outras forças, esse desequilíbrio entre forças atrativas ou repulsivas nas moléculas da superfície faz com que o líquido coalesça na forma de uma gota esférica. Associado a este fenômeno está a tensão superficial, que é definida como a energia de superfície por unidade de área.

**Figura 13:** Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.



Fonte: Ogeda<sup>52</sup>

Grandes forças atrativas dão origem a grandes tensões superficiais, como regra geral, quanto maior a proporção de grupos polares na molécula, maior será a atração entre elas. Quando gotas de um líquido com grande tensão superficial são depositadas sobre a superfície de um sólido, tendem a formar pequenas gotas ao invés de molhá-lo uniformemente<sup>53</sup>. A molhabilidade ou não de uma superfície depende não apenas da tensão superficial do líquido, mas também da tensão de superfície do sólido. O princípio dessa tensão são as forças de atração e repulsão entre as moléculas, assim como ocorre nos líquidos. Portanto, o que definirá se um líquido sobre uma superfície irá se espalhar ou formar pequenas gotas é a relação entre a tensão de superfície de um líquido e a tensão de superfície do sólido. Um líquido tende a se espalhar sobre um sólido com alta energia, e a formar gotas sobre um sólido de baixa energia superficial<sup>52</sup>.

Uma maneira de quantificar o comportamento de líquidos em contato com a superfície de materiais é a medida do ângulo de contato. Estas análises são amplamente utilizadas em pesquisa industrial e científica, como por exemplo, em áreas como, a da indústria de impressão, de produção de superfícies auto limpantes, entre outras<sup>54</sup>.

O ângulo de contato em sua definição é o ângulo que a interface líquido/vapor faz com a superfície do sólido no qual a gota repousa (Figura 14).

**Figura 14:** Ângulo de contato ( $\theta$ ) entre a gota de um líquida e uma superfície sólida plana e horizontal.



Fonte: Santos<sup>53</sup>

Na Figura 14,  $\gamma_S$ ,  $\gamma_{LV}$  e  $\gamma_{SL}$ , representam a tensão superficial do sólido, líquido/vapor e sólido/líquido, respectivamente. Considerando que a gota esteja em equilíbrio, tem-se pela equação de Young<sup>55</sup>.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4)$$

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

De forma que, pela equação de Dupré<sup>55</sup>, podemos representar a quantidade de energia necessária para separar um líquido da superfície de um sólido ( $W_a$ ), pela relação:

$$U = (\gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}) A \quad (6)$$

$$W_a = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

$U$  é a energia de superfície e  $A$  é a área de contato. Pela combinação das equações (5) e (7), obtemos a lei de Young – Dupré<sup>55</sup>.

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (8)$$

Quando o líquido utilizado é a água, a medida do ângulo de contato é uma medida da hidrofobicidade do sólido<sup>53</sup>. Se o ângulo de contato situa-se entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ ,  $\cos \theta$  é positivo,

então aumenta-se a energia de adesão e diz-se que o líquido molha a superfície do sólido e o mesmo é hidrofílico. Para um ângulo de contato entre  $90^\circ$  e  $180^\circ$ ,  $\cos \theta$  é negativo, diminuindo a energia de adesão, considera-se, então que o líquido não molha o sólido e, portanto, o sólido é considerado hidrofóbico<sup>52,56-58</sup>.

Isolando o  $\cos \theta$  na equação (8) podemos explicitar a relação entre ângulo de contato e o trabalho de adesão:

$$\cos \theta = \frac{1}{\gamma_{LV}} W_a - 1 \quad (9)$$

$$\cos \theta = \frac{1}{\gamma_{LV}} \frac{U}{A} - 1 \quad (10)$$

A medida do ângulo de contato também é muito empregada no estudo de membranas fibrosas para posteriores aplicações em sistemas de destilação. Para que uma membrana fibrosa seja considerada candidata ideal para atuar em tais sistemas, estas devem ser hidrofóbicas e porosas, com tamanhos de poros distribuídos uniformemente. São requisitos também excelente estabilidade térmica e resistência química<sup>54</sup>.

## 2.4 CONCEITOS BÁSICOS DE TENSÃO DEFORMAÇÃO

Os ensaios de tração são usados para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais. Nos experimentos, uma amostra, com dimensões pré-determinadas, é deformada até sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente, que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova.

Os resultados do ensaio são registrados por um computador na forma de carga ou força em função do alongamento. Essas características, carga-deformação, são dependentes das dimensões da amostra, por exemplo, dobrando a área de seção reta do corpo de prova, será necessário o dobro de carga inicial para produzir o mesmo alongamento. Por isso, para minimizar esses erros, os resultados são apresentados em termos da tensão pela deformação<sup>59</sup>.

A tensão ( $\sigma$ ) é definida pela relação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (11)$$

F é a carga aplicada em uma direção perpendicular à seção reta da amostra, e dada em Newton (N), e  $A_0$  representa a área da seção reta original, antes da aplicação da carga. A unidade de  $\sigma$  é o Pascal (Pa).

A deformação ( $\varepsilon$ ) é definida pela expressão:

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (12)$$

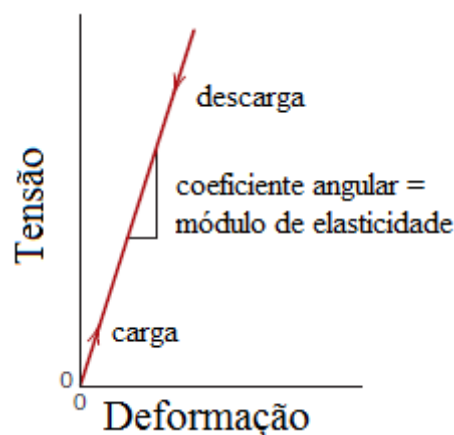
$l_0$  é o comprimento inicial antes da aplicação da carga e  $l_i$  é o comprimento instantâneo. Muitas vezes convém expressar a deformação em porcentagem, onde o seu valor é multiplicado por 100. Os corpos de prova apresentam diferentes comportamentos ao longo dos ensaios de tensão deformação. Para muitos materiais submetidos a níveis de tração baixos, a tensão e a deformação são proporcionais, de acordo com a relação:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (14)$$

Esta relação é conhecida como lei de Hooke, e a constante de proporcionalidade E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young<sup>59</sup>.

O processo de deformação nessa região, de proporcionalidade entre a tensão e a deformação, é chamado de deformação elástica, sendo que o módulo de elasticidade (E), pode ser determinado pelo coeficiente angular desta região (Figura 15). A deformação elástica não é permanente, o que significa que quando a carga aplicada é liberada, a peça retorna a sua forma original.

**Figura 15:** Diagrama esquemático da curva tensão deformação, mostrando deformação elástica linear, em um ciclo de carga e descarga.



Fonte: Callister<sup>59</sup>

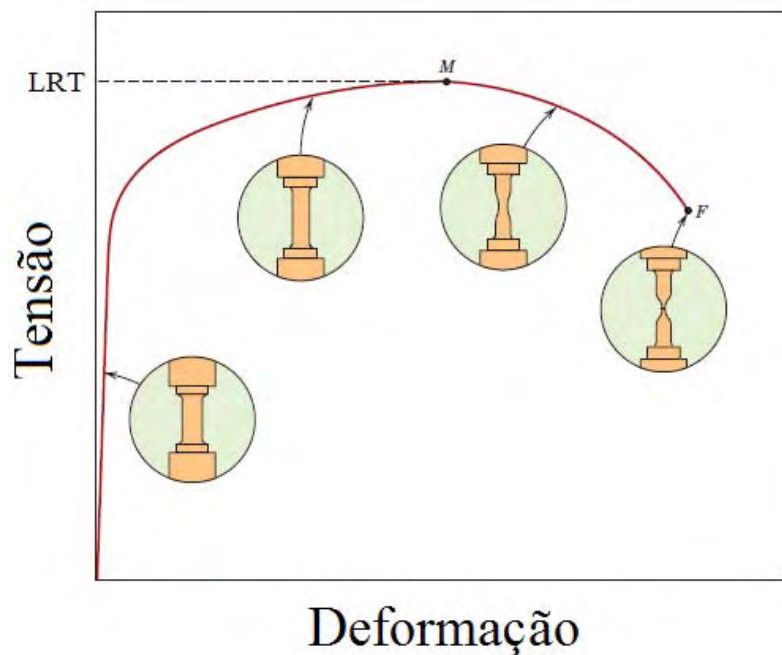


A medida que o material é deformado além deste ponto, a tensão deixa de ser proporcional a deformação, ocorrendo uma deformação permanente, não recuperável, chamada de deformação plástica.

A tensão necessária para continuar a deformação plástica nos materiais aumenta até um valor máximo, e então diminui até a fratura deste. Este ponto é conhecido como limite de resistência a tração (LRT), representado pelo ponto M na Figura 16, o qual, corresponde à tensão máxima que pode ser sustentado por uma estrutura que se encontra sob tração<sup>59,60</sup>.

Toda a deformação até o LRT é uniforme ao longo do corpo de prova, contudo, nessa região, um pequeno pescoço começa a se formar na região sob tração, e toda a deformação subsequente fica confinada neste pescoço, fenômeno é conhecido por empescoamento.

**Figura 16:** Comportamento típico da curva tensão deformação até a fratura do material, ponto F. O ponto M indica o limite de resistência a tração. Os detalhes circulares representam a geometria do corpo de prova em vários pontos ao longo da curva.



Fonte: Callister<sup>59</sup>

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAIS

O polímero utilizado foi o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, comprado da Atofina do Brasil – SOLEF 1008 na forma de pó. Foi utilizado como solvente o N,N-Dimetilformamida – DMF fabricado pela LabSynth produtos para laboratório Ltda, ambos usados como recebidos.

### 3.2 MÉTODOS

#### 3.2.1 Preparo dos filmes

##### 3.2.1.1 Fiação por Sopros em Solução

As micro e nanofibras de PVDF foram obtidas utilizando-se a técnica de fiação por sopros em solução - FSS, a partir de soluções de PVDF/DMF, que foram preparadas pela dissolução do PVDF em DMF a uma temperatura de 70° C sob agitação constante, e posterior resfriamento (por cerca de 2 horas) até a temperatura ambiente. A concentração do polímero foi determinada pela porcentagem em massa do PVDF (g) no volume do solvente (mL). Foram estudados a influencia da variação dos parâmetros experimentais na obtenção dos filmes fibrosos, como apresentado na Tabela 3.

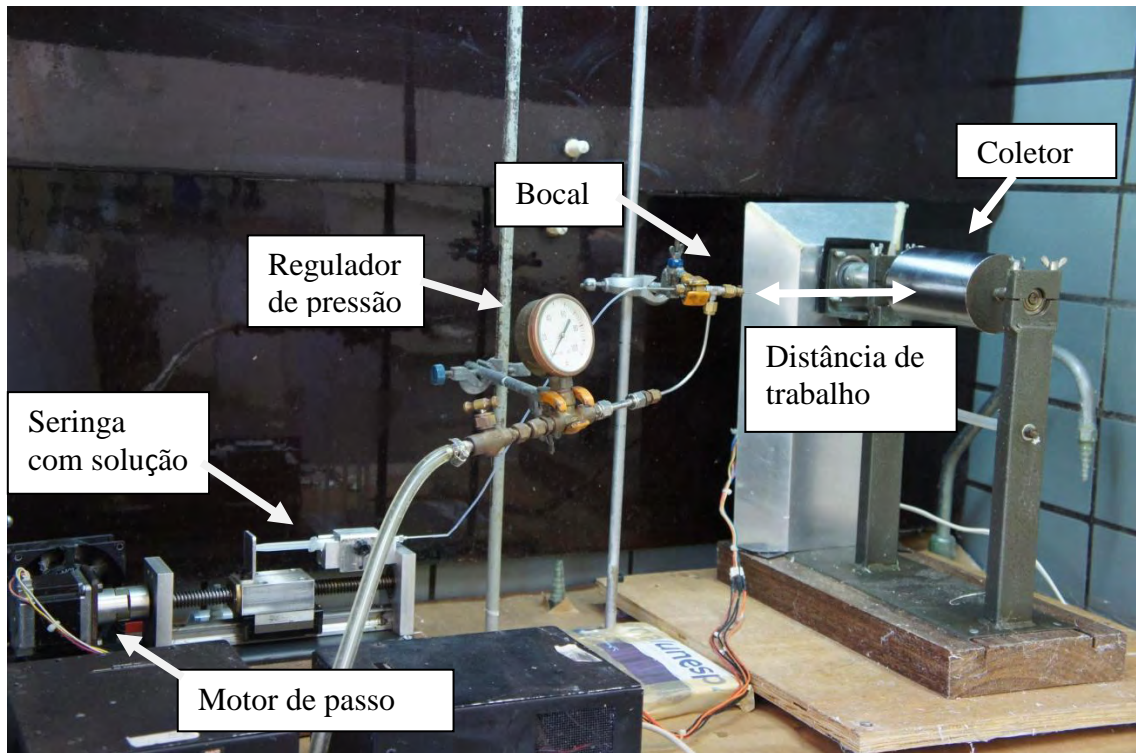
**Tabela 3:** Conjunto de experimentos realizados para estudar a influência dos parâmetros na formação das fibras pela técnica de FSS.

EXPERIMENTO	PARÂMETROS EXPERIMENTAIS				
	D (cm)	c (%)	$\beta$ ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	P (kPa)	$\omega$ (rpm)
1	15	30	76	140	400
2	18	30	76	140	400
3	21	30	76	140	400
4	24	30	76	140	400
5	21	30	38	140	400
6	21	30	19	140	400
7	21	30	76	180	400
8	21	30	76	100	400
9	21	25	76	140	400
10	21	25	38	140	400
11	21	25	19	140	400
12	21	25	76	180	400
13	21	25	76	100	400
14	21	20	76	140	400
15	21	20	38	140	400
16	21	20	19	140	400
17	21	20	76	180	400
18	21	20	76	100	400
19	21	15	76	180	400
20	21	15	38	180	400
21	21	15	19	180	400
22	21	15	76	140	400
23	21	15	76	100	400

Fonte: Próprio autor.

A configuração do aparato experimental consistiu-se de uma fonte de ar comprimido, equipado com um regulador de pressão (P), uma seringa hipodérmica de 3,0 mL e dois motores de passo, um para controlar a taxa de injeção ( $\beta$ ) das soluções e o outro para controlar a velocidade de rotação do coletor. O qual foi posicionado a uma distância de trabalho (D) fixo a partir do bocal, Figura 17. Os motores de passo foram ligados a um computador por onde eram controlados pelo programa Mach 2<sup>®</sup>.

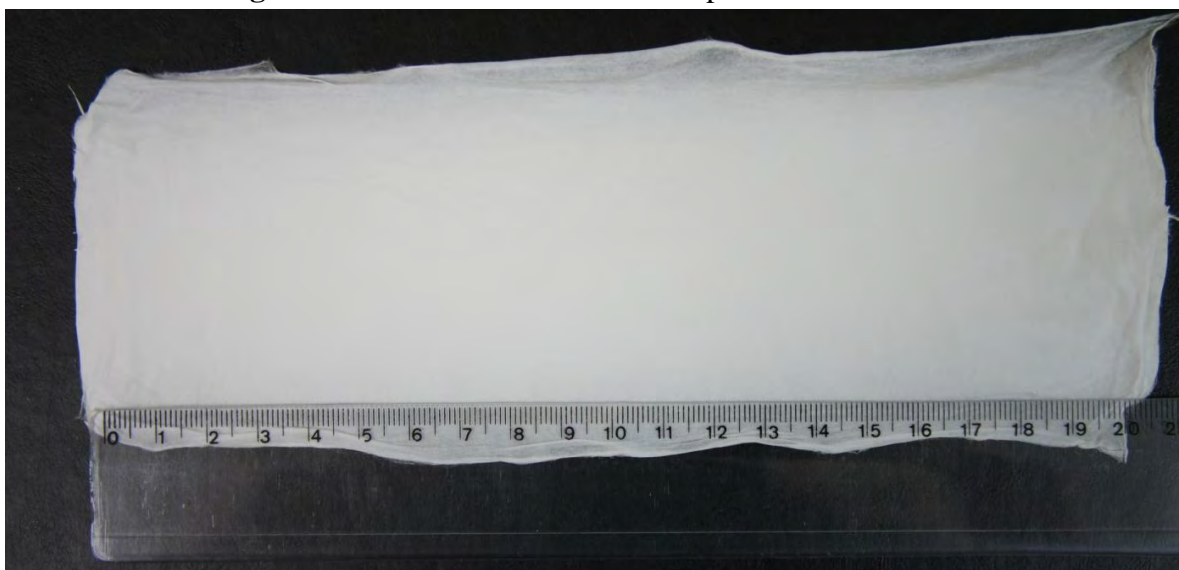
**Figura 17:** Foto do aparato experimental.



Fonte: Próprio autor.

As nanofibras foram coletadas sobre papel alumínio que forrava o coletor. O tempo de coleta variou de acordo com taxa de alimentação utilizada, visto que para todos os filmes foram usados 3,0 mL de solução polimérica. A foto de um dos filmes obtidos experimentalmente é apresentada na Figura 18.

**Figura 18:** Filme nanofibroso obtido pela técnica de FSS



Fonte: Próprio autor.

### **3.2.1.2 Produção dos filmes por Casting**

Os filmes obtidos por *casting* foram produzidos derramando-se a solução de PVDF/DMF na concentração de 20 % (m/v), em uma lâmina de vidro com dimensões de 21 cm x 29 cm e espalhada com um extensômetro. Após este processo a lâmina foi levada à estufa para a evaporação do solvente, permanecendo sob temperatura de 70 °C durante o período de 4 horas.

### **3.2.1.3 Filmes obtidos por pressão**

Os filmes obtidos por pressão foram preparados por prensagem a quente, colocando uma quantidade de pó do PVDF entre duas folhas de Kapton e prensado a uma temperatura de 180 °C sob uma pressão de 43 MPa, por 5 minutos.

## **3.3 CARACTERIZAÇÃO**

### **3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia dos filmes foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura – MEV, da marca Zeiss, modelo EVO LS15, da UNESP campus de Ilha Solteira, operando com voltagem de 5,00 kV a 10,00 kV. Sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro usando um *Sputter Coater*. O diâmetro médio das fibras nas micrografias foram calculadas utilizando-se um programa de análise de imagens, denominado ImageJ 1.45, de origem gratuita<sup>61</sup>.

### **3.3.2 Difratomia de raios X**

Medidas de Difração de raios X foram efetuadas utilizando um difratômetro de raios X da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, do grupo de polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira, com radiação Cu - K $\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) a uma faixa de varredura de 1°/min na faixa angular  $2\theta$  de 5 a 40°. As amostras foram cortadas na forma de círculo, com aproximadamente 2 cm de diâmetro, e fixadas com massa de modelar sobre uma lâmina de vidro.

### 3.3.3 Viscosidade

As medidas da viscosidade das soluções foram realizadas em um viscosímetro da marca BROOKFIELD, modelo DV – II + Pro, do grupo de desenvolvimento e aplicação de materiais (GDAM) da UNESP campus de Ilha Solteira, realizadas a temperatura ambiente (25 °C). Para cada concentração usamos uma rotação diferente que variaram de 2 a 25 rpm.

### 3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments TGA, modelo Q500, da EMBRAPA/São Carlos, na faixa de temperatura entre 25 °C e 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio (60 mm/min).

### 3.3.5 Ângulo de contato

Para caracterizar a molhabilidade das superfícies dos filmes, foi empregado o método estático para medida do ângulo de contato, no qual uma gota de aproximadamente 6 µL foi depositada sobre a superfície das amostras e suas imagens capturadas por um sistema óptico para o cálculo do ângulo de contato. Este procedimento foi realizado por meio do equipamento KSV, modelo CAM 101 da EMBRAPA/São Carlos. Cada amostra foi testada durante 5 repetições a temperatura de 25°C. O líquido utilizado para as análises foi água deionizada.

### 3.3.6 Tensão deformação

Os ensaios de tensão deformação foram realizados em um equipamento da marca Instron, modelo 3369, do grupo de polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira, realizados à temperatura ambiente, com uma velocidade de deformação de 13 mm/min em uma célula de carga de 500 N. As amostras foram utilizadas sob forma de gravatas de acordo com o especificado nas normas ASTM D882. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada amostra, as quais foram mantidas a vácuo para o controle da umidade, por 24 horas, antes dos ensaios.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de produção de nanofibras pelo método de FSS depende diretamente de uma série de parâmetros experimentais, como já citado anteriormente. Sendo assim, no presente tópico, serão discutidas as influências de alguns desses parâmetros, tais como: a distância de trabalho (D), concentração (c), taxa de alimentação ( $\beta$ ) e pressão do gás (P), sobre a morfologia e diâmetro médio das fibras.

Após obtenção dos parâmetros ideais, os filmes nanofibrosos foram caracterizados, analisados e comparados com filmes de PVDF obtidos por *casting* e por pressão a quente.

### 4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

#### 4.1.1 Efeito da distância de trabalho (D)

As amostras de 1 a 4 (Tabela 3) foram obtidas variando-se a distância de trabalho entre 15 a 24 cm, mantendo-se constantes os demais parâmetros experimentais ( $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140 \text{ kPa}$ ). As Figuras 19 a 22 ilustram as micrografias obtidas para tais amostras.

As Figuras 19b, 20b, 21b e 22b exibem o aspecto geral da morfologia das amostras. Podemos observar a formação de filmes fibrosos comprovando a efetividade da técnica empregada na constituição de filmes originados exclusivamente por fibras poliméricas. Em uma maior ampliação, Figuras 19a, 20a e 21a observa-se, em geral, a presença de fibras lisas, sem uma direção preferencial e em grande quantidade. Contudo, para a micrografia da Figura 22a há a presença de uma menor quantidade de fibras compondo o filme, comparativamente às micrografias anteriores. Tal fato está relacionado à grande distância de trabalho (24 cm) empregada. Como a responsável pelo transporte das fibras entre o bico e o coletor é exclusivamente a pressão do gás, esta perde intensidade ao longo de trajetos maiores. Como o coletor encontra-se em rotação (400rpm) gera-se na sua proximidade uma turbulência que a fibra não consegue superar sendo, portanto, desviada e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de fibras depositadas no coletor.

Os *insets* nas Figuras 19 a 22 apresentam a distribuição nos valores dos diâmetros obtidos a partir da variação das distâncias de trabalho para cada filme, bem como seus valores médios. Pelos resultados obtidos, pode-se verificar que a distância de trabalho (D) não

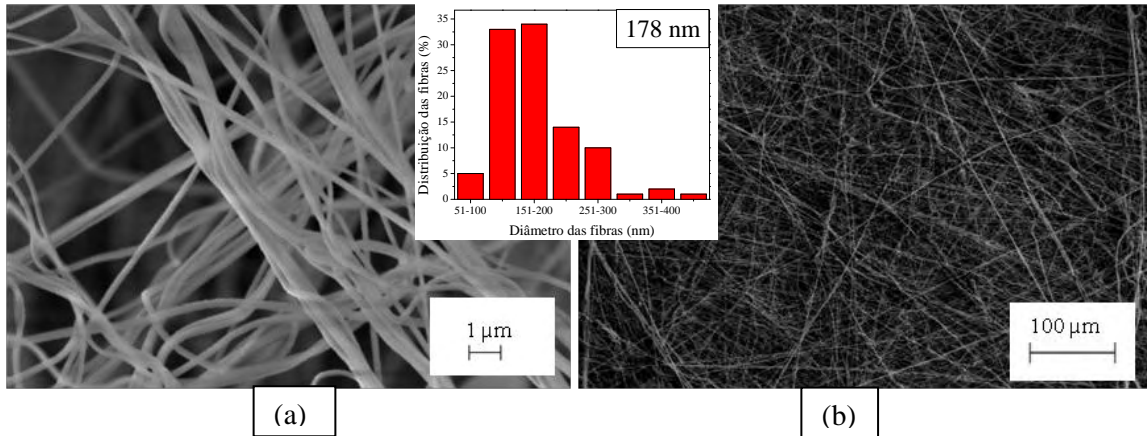
influência significativamente nos diâmetros médios das nanofibras. Como relatado por Medeiros<sup>19</sup>, devem-se apenas evitar pequenas distâncias entre o bico e coletor, pois o solvente não terá tempo hábil para evaporação, originando aglomerados de fibras ou um filme contínuo. Por outro lado, como exemplificado, distâncias muito longas também não devem ser empregadas, pois a pressão diminui ao longo do caminho, não sendo forte o suficiente para vencer a turbulência próxima ao coletor.

Comparando-se os resultados apresentados pela técnica de fiação por sopro em solução com os encontrados na literatura pela eletrofiação, para os efeitos da distância de trabalho, encontramos comportamentos parecidos tanto no diâmetro das fibras<sup>26</sup> quanto na sua morfologia<sup>62,63</sup>. Na eletrofiação este parâmetro necessita de um valor mínimo para a evaporação do solvente, e um valor máximo para que o campo elétrico seja efetivo na estabilização do cone de Taylor e, conseqüentemente, na formação das fibras<sup>13,14</sup>. Para a eletrofiação esses valores ideais estão na faixa de 10 a 20 cm, enquanto que para a presente pesquisa estes valores estão entre 15 e 21 cm.

Dentre as distâncias de trabalhos testadas, escolheu-se em trabalhar com  $D = 21$  cm para estudar a influência dos demais parâmetros. Esse valor foi escolhido por apresentar filmes com uma distribuição de fibras mais homogêneas.

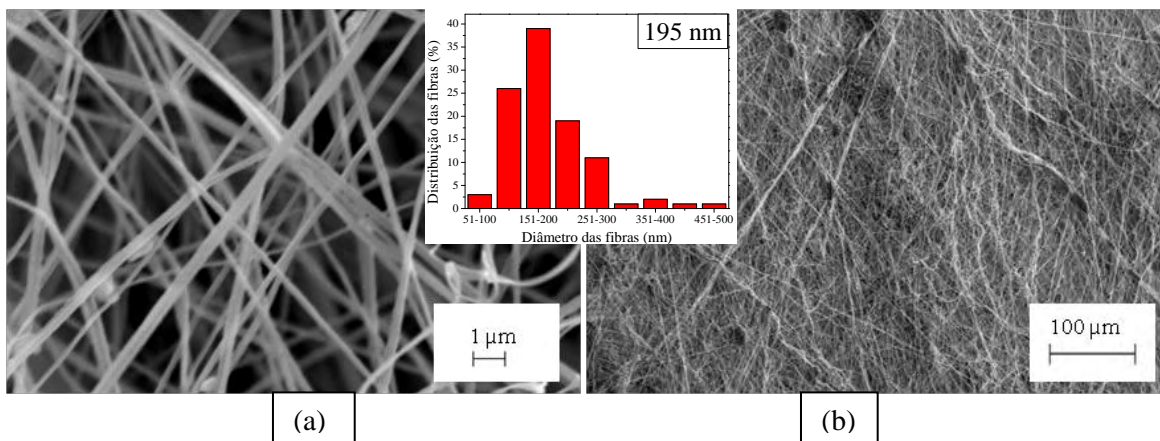


**Figura 19:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 15$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



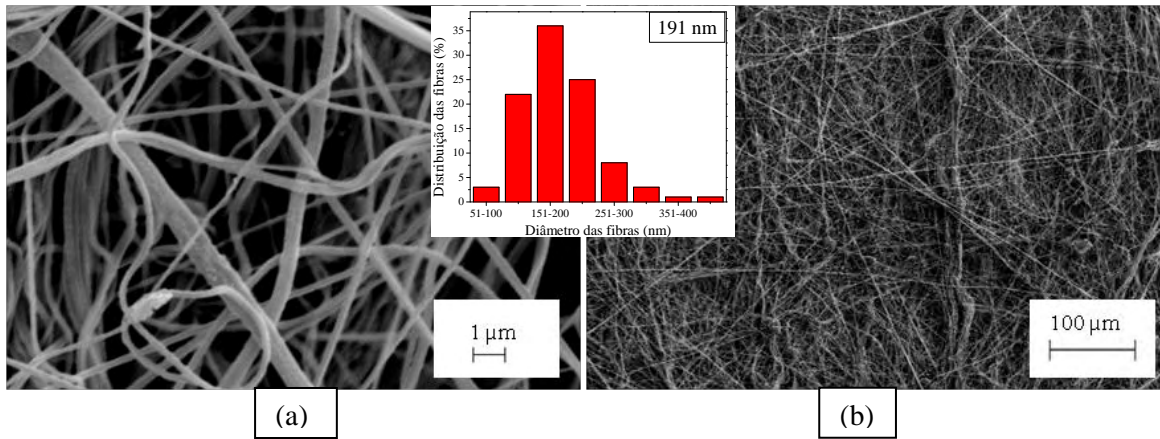
Fonte: Próprio autor.

**Figura 20:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 18$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



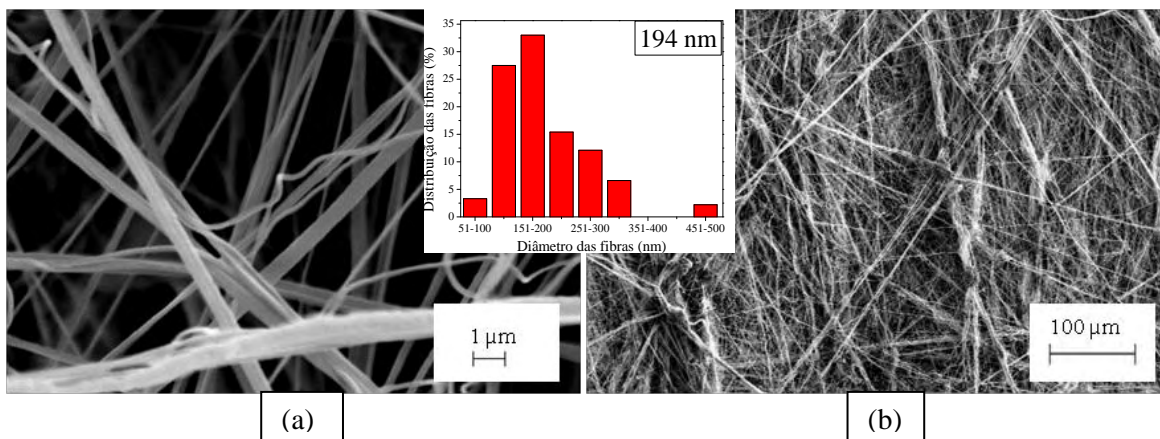
Fonte: Próprio autor.

**Figura 21:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 21$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 22:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $D = 24$  cm, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

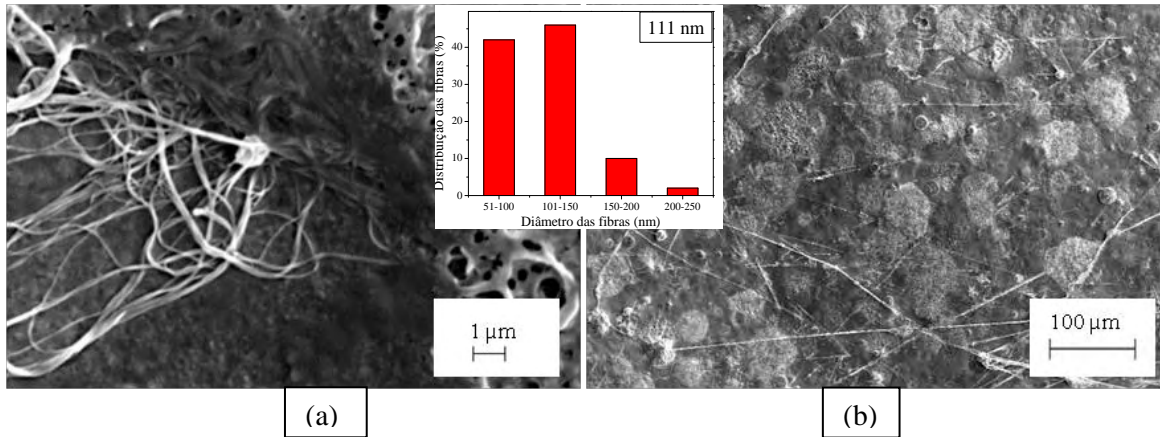
#### 4.1.2 Efeito da concentração polimérica (c)

Nas Figuras 23 a 26 são apresentadas as micrografias dos filmes para diferentes concentrações poliméricas, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Para concentração de 15% de PVDF (Figura 23) observa-se a presença de um filme com pouquíssimas fibras, indicando que para tal concentração a técnica apresentada não obteve êxito na formação das nanofibras. Tal fato se deve a baixa concentração de polímero na solução e, conseqüentemente, elevada quantidade de solvente, que durante o percurso não foi evaporado, acarretando na não formação de fibras e sim em um filme quase contínuo.

Com o aumento da concentração polimérica (Figuras 24 e 25) a formação das fibras é nítida, embora ocorra o aparecimento de gotas e contas (*beads*), causadas por instabilidades geradas nos jatos poliméricos durante o processo de fiação, que tendem a desaparecer para valores maiores de concentração de PVDF como ilustrado na Figura 26. Tal desaparecimento decorre da completa evaporação do DMF para a concentração de 30% durante o trajeto bicoletor, gerando fibras lisas e em maior quantidade.

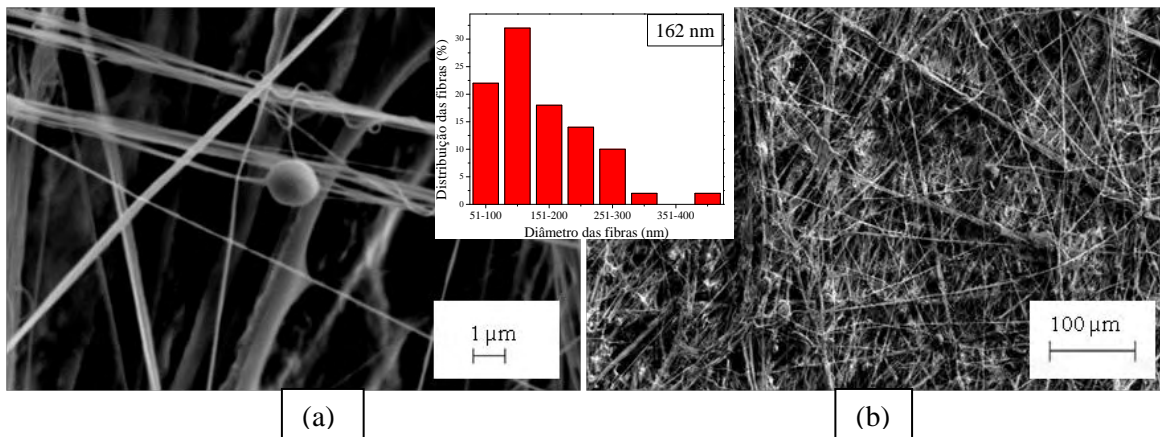
Os experimentos realizados mostram que ao contrário da eletrofiação, onde as fibras são preparadas em concentrações baixas do polímero, por volta de 15% (m/v) de PVDF/DMF<sup>23,24,64</sup>, na técnica de FSS, pelo fato desta ser um processo muito mais rápido, tendo então menos tempo para evaporação do solvente, a concentração da solução deve ser mais elevada. Sendo assim, na presente pesquisa as concentrações estudadas foram na faixa de 15% a 30%, sendo a última, um valor limite, pois acima desta a solução se torna muito viscosa, entupindo a ponta do bocal de saída da solução.

**Figura 23:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 15\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

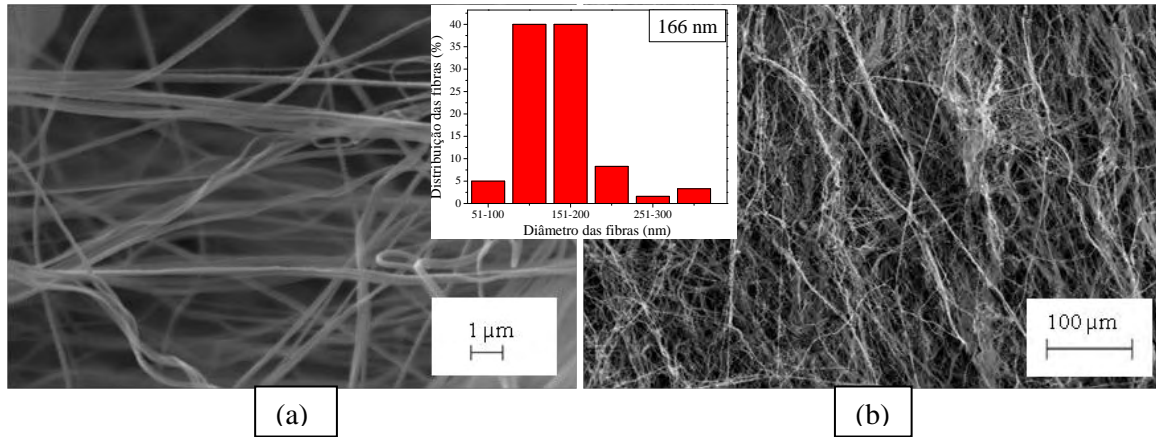
**Figura 24:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 20\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

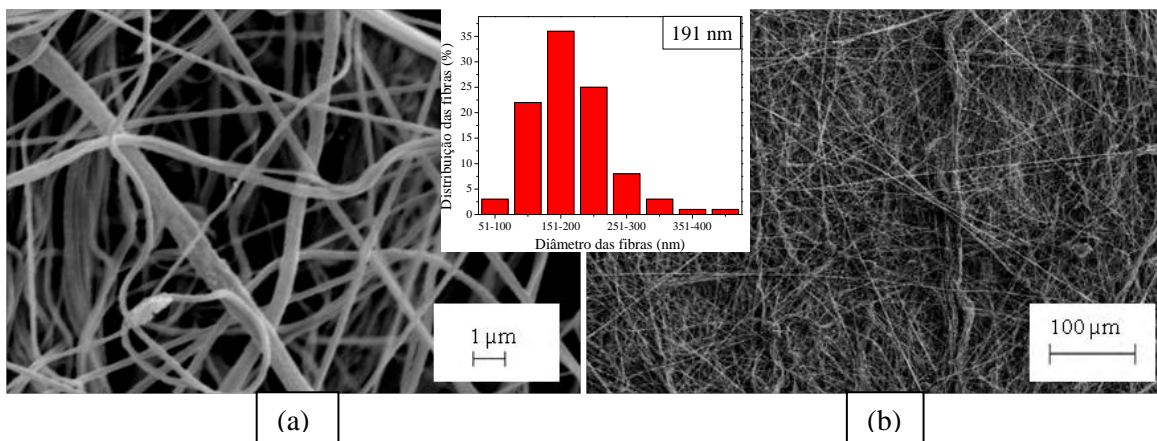


**Figura 25:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 25\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

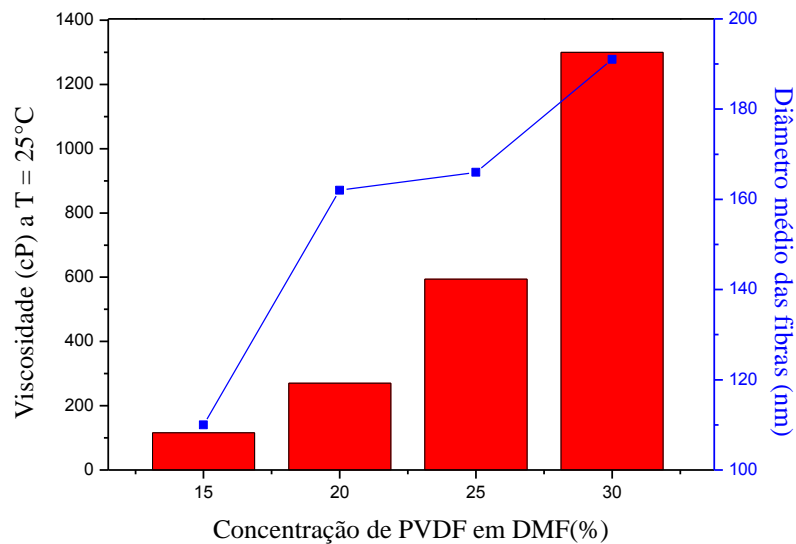
**Figura 26:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $c = 30\%$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21$  cm,  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$  e  $P = 140$  kPa. Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

Com relação ao diâmetro das nanofibras, nota-se um aumento dos mesmos com o acréscimo da concentração polimérica como ilustrado nos *insets* das Figuras 23 a 26. Tal comportamento se deve a menor mobilidade das cadeias poliméricas com o aumento da viscosidade da solução, como ilustrado nos gráficos da Figura 27. Como a força motriz no processo não se altera (mesma pressão), a menor mobilidade das cadeias leva a formação de fibras mais espessas, com diâmetro médio entre 111 a 191 nm. Este valor indica que além da presente técnica obter êxito na formação das fibras, estas ainda são finas, e dentro dos valores encontrados na literatura para as fibras de PVDF obtidas por eletrofição, que apresentam diâmetros na faixa de 107 a 514 nm para as condições ideais de seus respectivos trabalhos<sup>23,24,65,66</sup>.

**Figura 27:** Efeito da concentração polimérica sobre a viscosidade da solução e diâmetro médio das fibras.



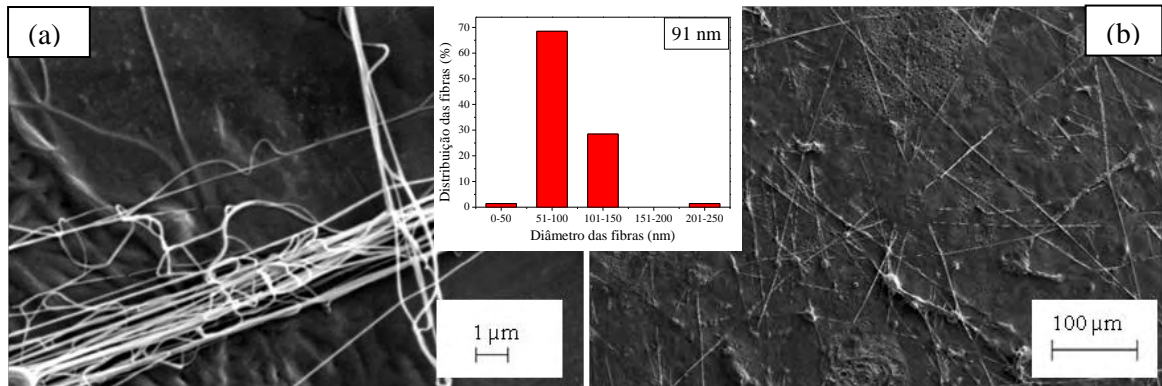
Fonte: Próprio autor.

#### 4.1.3 Efeito da taxa de alimentação ( $\beta$ )

O efeito da taxa de alimentação ( $\beta$ ) da solução na formação de nanofibras poliméricas foi estudado para as concentrações de 15 a 30%, variando-se a taxa de alimentação em 19, 38 e 76  $\mu\text{L}/\text{min}$ , para cada concentração, mantendo-se constantes a pressão (P) e a distância de trabalho (D) em 140 kPa e 21 cm, respectivamente.

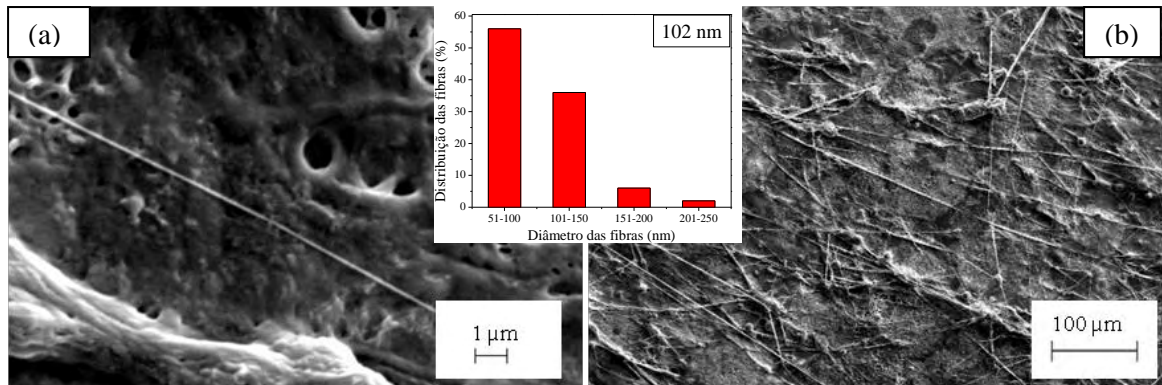
Nas Figuras 28 a 30 são ilustradas as micrografias para a concentração de 15%. Como se pode verificar nas micrografias, para concentração de 15% da solução não ocorreu a formação de fibras independente da vazão. Isso é devido ao fato da quantidade de solvente ejetado ser muito alta, não tendo tempo hábil para sua total evaporação durante o percurso.

**Figura 28:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



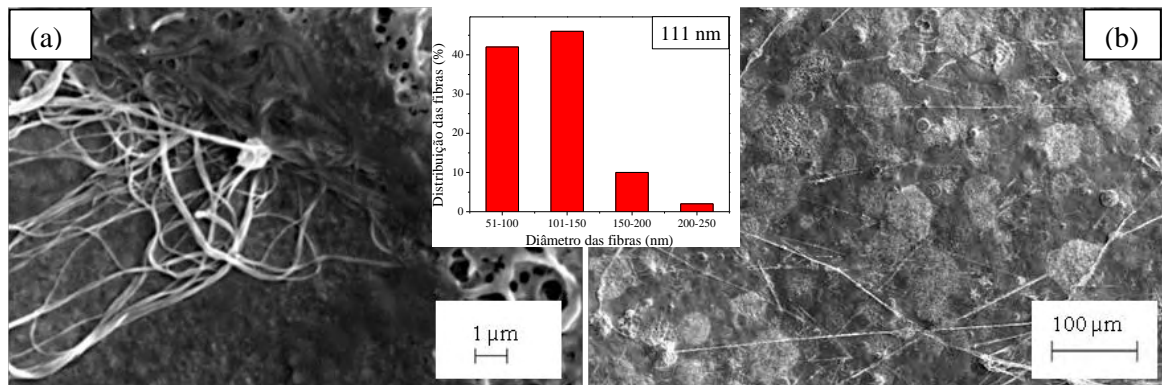
Fonte: Próprio autor.

**Figura 29:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 30:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

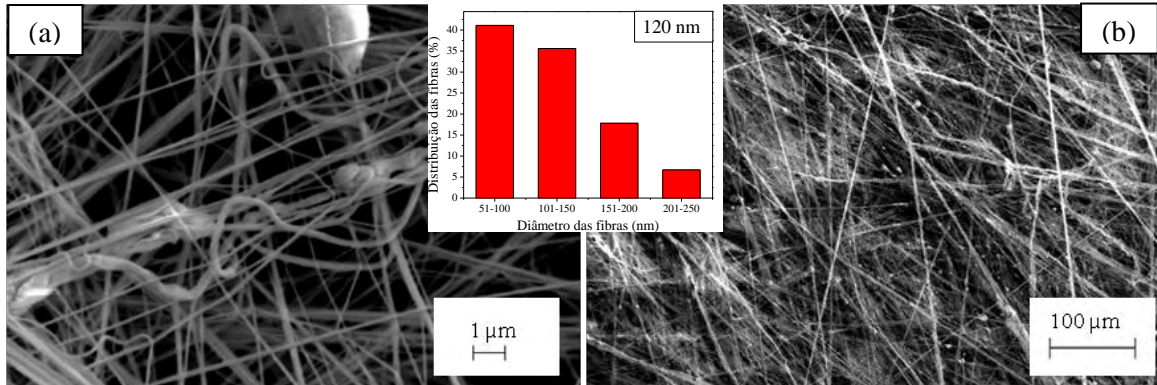


As Figuras 31, 32 e 33 ilustram as micrografias dos filmes obtidos para as taxas de alimentações de 19, 38 e 76  $\mu\text{L}/\text{min}$  respectivamente, para a concentração de 20%. Podemos verificar uma diminuição da quantidade de fibras com o aumento da taxa de alimentação. Nota-se também a presença de um número maior de gotas e contas para taxas mais baixas.

Tais resultados ocorrem, porque com a baixa viscosidade da concentração de 20%, toda a solução que chega ao bocal de saída é rapidamente arremessada pela pressão, porém a taxa de alimentação de 19  $\mu\text{L}/\text{min}$  não é suficiente para gerar o cone de Taylor criando instabilidades nos jatos poliméricos, dando origem as contas e gotas nos filmes. Contudo, a baixa vazão faz com que menos solução seja ejetada facilitando a evaporação do solvente e conseqüentemente aumentando a quantidade de fibras produzidas. Com o aumento da vazão, as instabilidades deixam de existir, diminuindo a quantidade de defeitos nas fibras, porém a maior quantidade de solução expelida pelo bico faz com que o solvente não seja evaporado por completo, o que dificulta a formação das fibras.

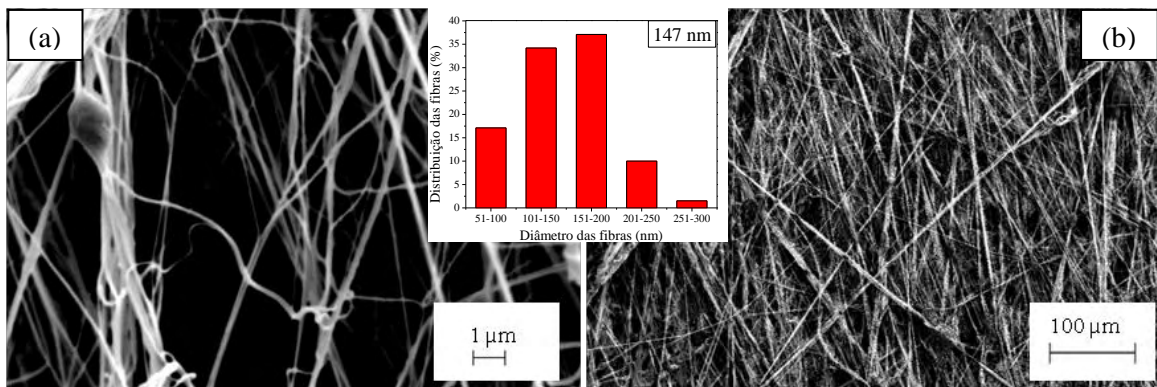
A pouca quantidade de solução nos jatos aumenta a sua interação com a pressão, além disso, ela faz com que o solvente seja mais rapidamente evaporado e assim o grão polimérico fique mais tempo sob o efeito da pressão. Tais fatores contribuem para a diminuição das espessuras, como observados nos *insets* das Figuras 31 a 33, que mostram o aumento do diâmetro médio das fibras com o acréscimo da taxa de alimentação.

**Figura 31:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



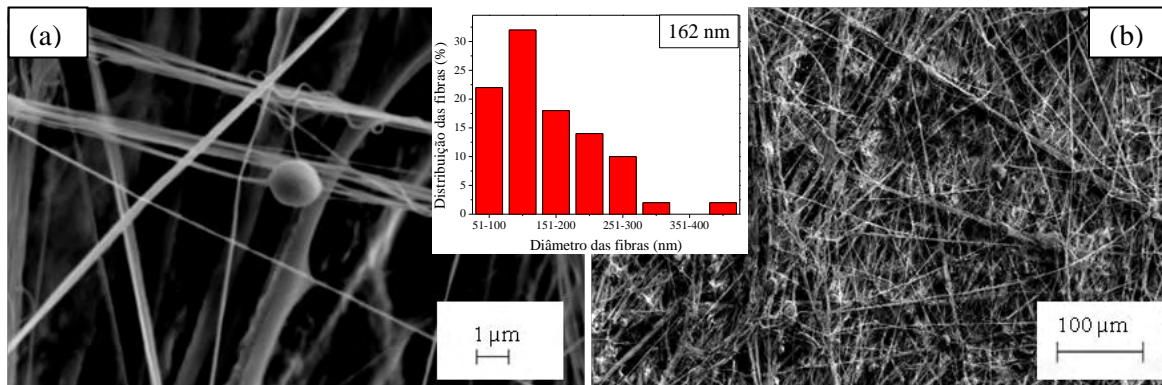
Fonte: Próprio autor.

**Figura 32:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 33:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $C = 20\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.

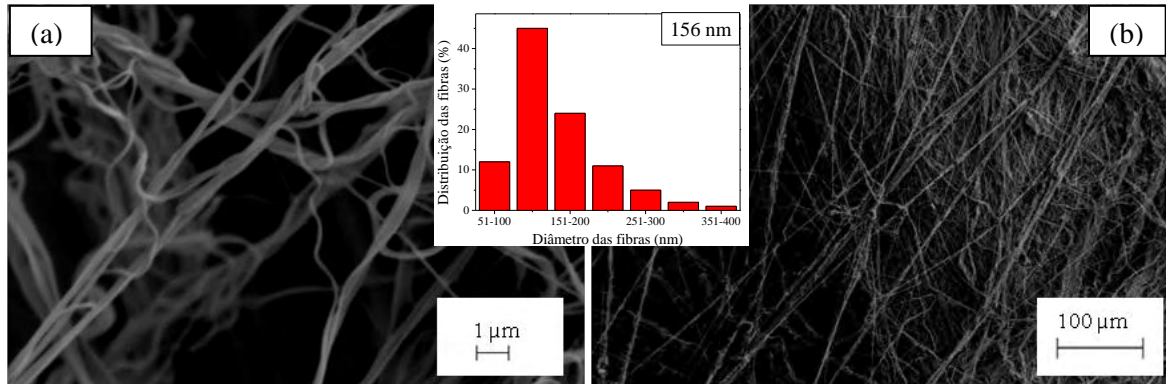


Fonte: Próprio autor.

Ao contrário do comportamento apresentado pela concentração de 20%, poucas fibras foram coletadas pelo cilindro (Figura 34) quando usado a vazão de 19  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Quando aumentamos para 38  $\mu\text{L}/\text{min}$  aumenta-se a quantidade de fibras (Figura 35a), porém pode-se observar defeitos na morfologia na forma de caroços (Figura 35b), estes problemas são minimizados com o aumento da taxa de alimentação para 76  $\mu\text{L}/\text{min}$  (Figura 36).

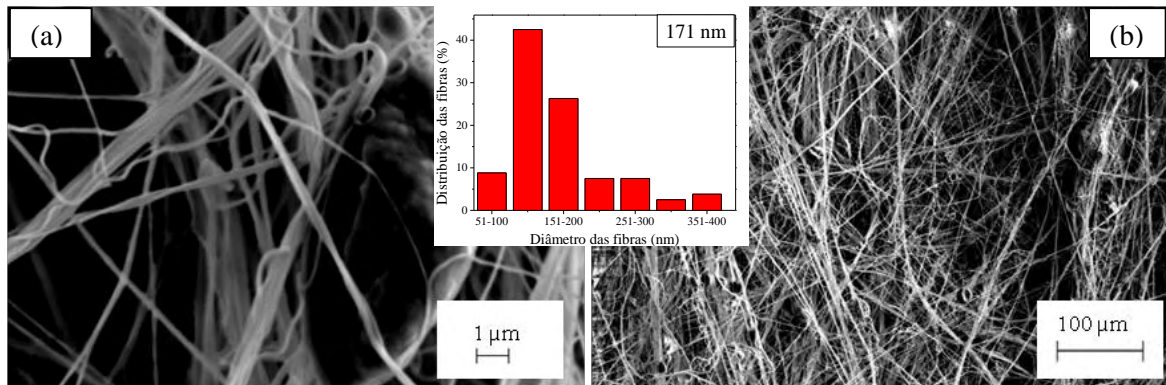
Esta discrepância entre os resultados para os filmes na concentração de 20 e 25% se deve ao aumento da viscosidade, que dificulta a interação entre a gota na ponta do bico de saída e pressão, necessitando de maiores quantidades de solução para que esta seja arrastada em direção ao coletor. Quando a taxa de alimentação é muito baixa, leva-se um tempo maior para que forme uma gota no bico que é arremessada antes que outra gota se forme, fazendo com que o jato de solução seja momentaneamente interrompido, sendo jogado como gotas em direção ao coletor, dificultando a formação das fibras. Medeiros<sup>19</sup> relata que este problema pode ser resolvido diminuindo-se a pressão, no entanto, se fizermos isso, estaremos eliminando uma das principais vantagens da fiação por sopro que é a rapidez na geração de fibras. Quando se eleva a vazão os jatos passam a ser constantes, facilitando a geração das fibras e diminuindo os defeitos em sua morfologia (Figura 36).

**Figura 34:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



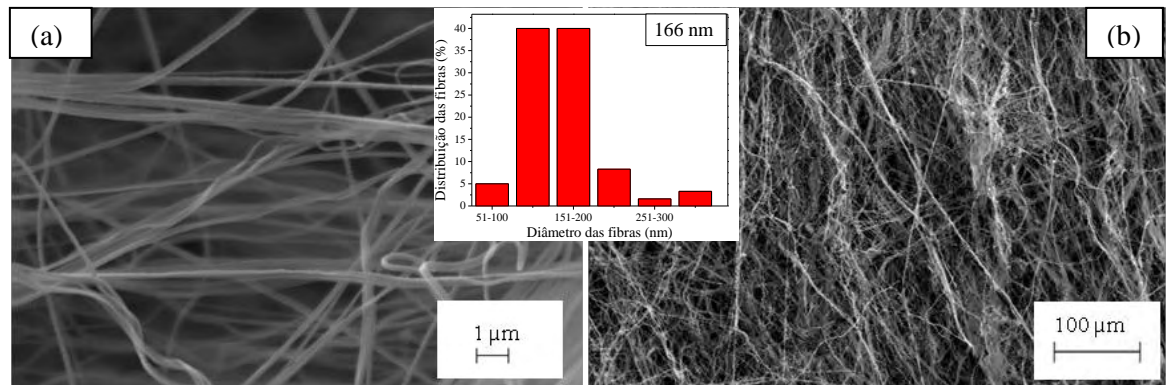
Fonte: Próprio autor.

**Figura 35:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 36:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.

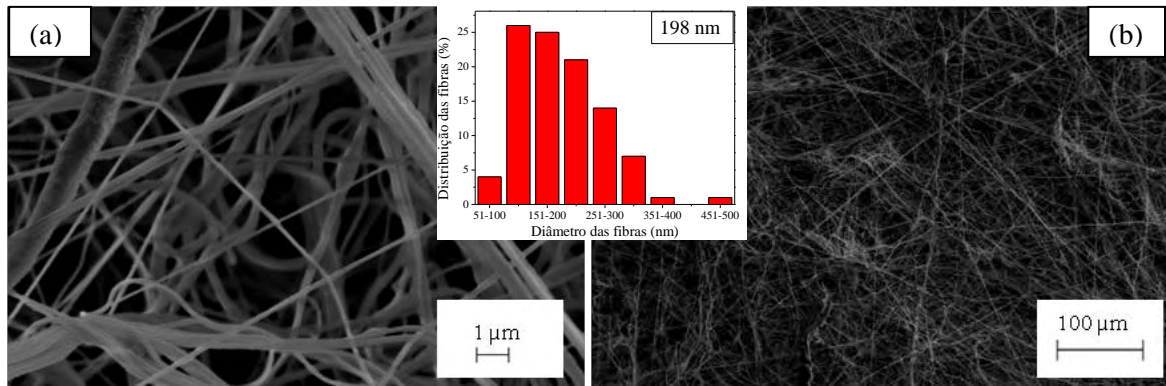


Fonte: Próprio autor.

As micrografias dos filmes obtidos para a concentração de 30% são apresentadas nas Figuras 37 a 39. Para esta concentração os problemas anteriores foram minimizados, como podemos observar nas Figuras 37a, 38a e 39a, que apresentam fibras em grande quantidade. Apenas na Figura 38b nota-se a presença de alguns caroços, mostrando que podem ter ocorrido pequenas interrupções nos jatos durante o processo de fiação. Independente da taxa de alimentação utilizada, a concentração de 30% continuou apresentando nanofibras mais lisas e em grandes quantidades. Com o aumento da taxa de alimentação observa-se uma maior distribuição dos diâmetros das fibras, como observado no histograma da Figura 39. Este fato mostra que o jato formado permaneceu constante, já que forma-se um cone na saída da solução, como apresentada na Figura 6, na seção 2.1.2, desta forma a velocidade no centro é maior do que nas pontas dando origem a fibras com diferentes diâmetros.

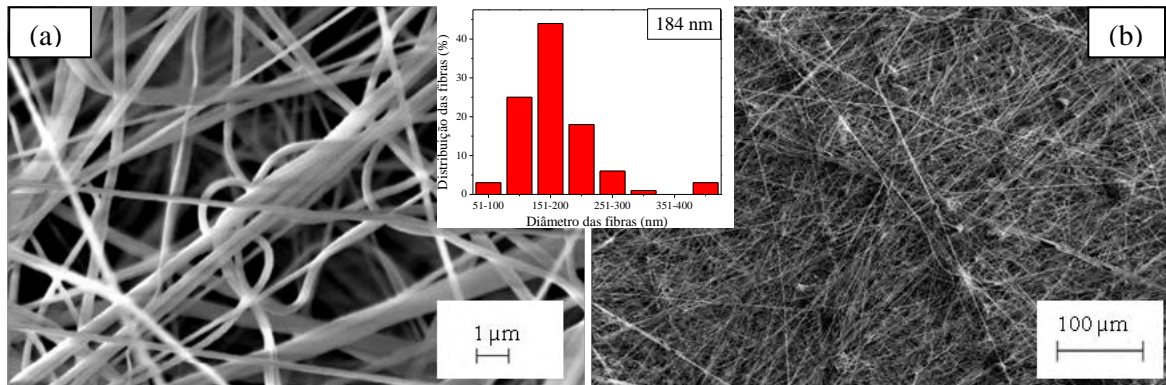


**Figura 37:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 19 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



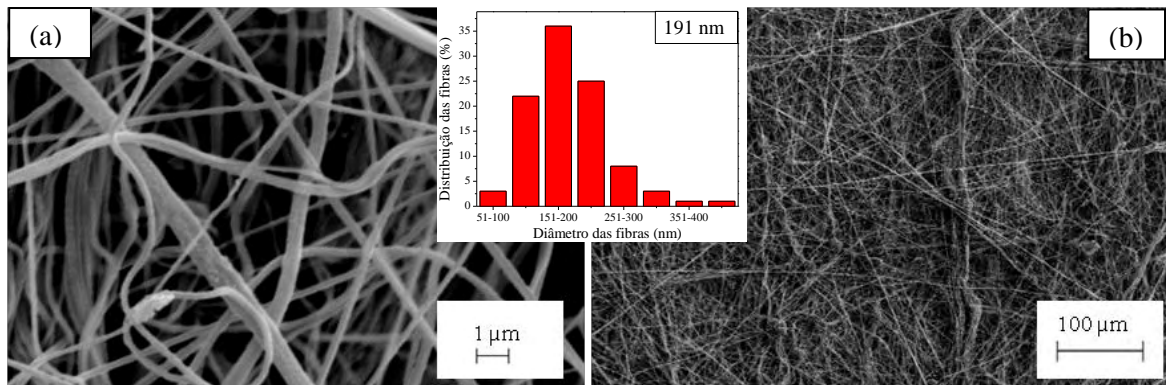
Fonte: Próprio autor.

**Figura 38:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 38 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 39:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes, para  $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$ , mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21 \text{ cm}$ , e  $P = 140 \text{ kPa}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

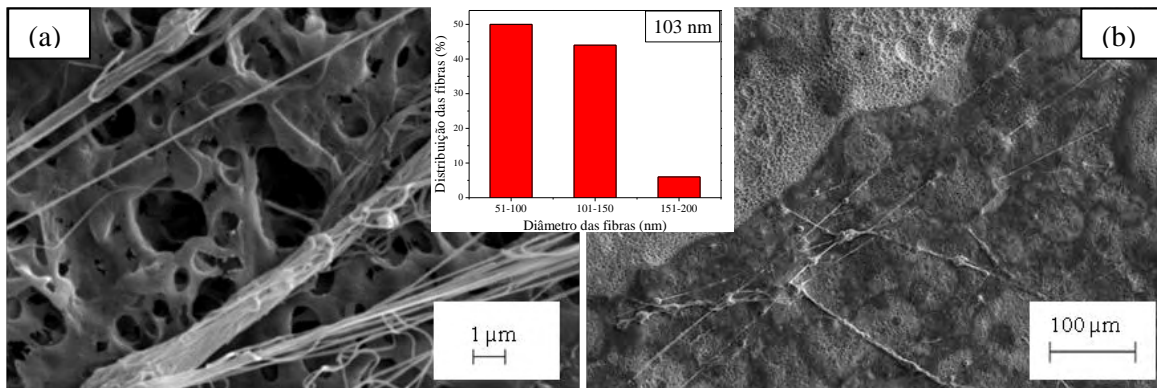
#### 4.1.4 Efeito da variação da pressão (P)

Na técnica de fiação por sopro em solução a pressão tem a mesma função que a diferença de potencial na eletrofiação, é ela que atua como força motriz responsável pelo transporte da solução polimérica. Desta forma, foi estudado o efeito da pressão na formação das fibras para diferentes concentrações da solução, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $D = 21 \text{ cm}$ ,  $\beta = 76 \text{ }\mu\text{L/min}$ .

As micrografias para cada uma das pressões testadas (100, 140 e 180 kPa), para concentração de 15 %, são apresentadas nas Figuras 40 a 42. Verifica-se que não houve qualquer melhora na morfologia dos filmes, com a presença de um filme contínuo com poucas fibras. Para esta concentração verifica-se que não houve formação de fibras, independentemente da pressão utilizada.

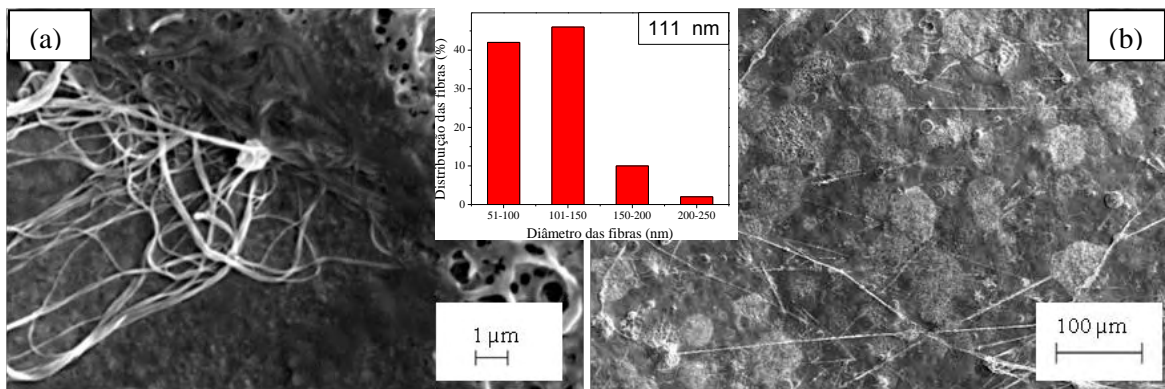
Com esse resultado podemos dizer que, para a concentração de 15 %, nenhum dos parâmetros testados, a pressão, a taxa de alimentação e a distância de trabalho, contribuiu para a formação de fibras, mostrando com isso não ser uma concentração adequada para essa técnica.

**Figura 40:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



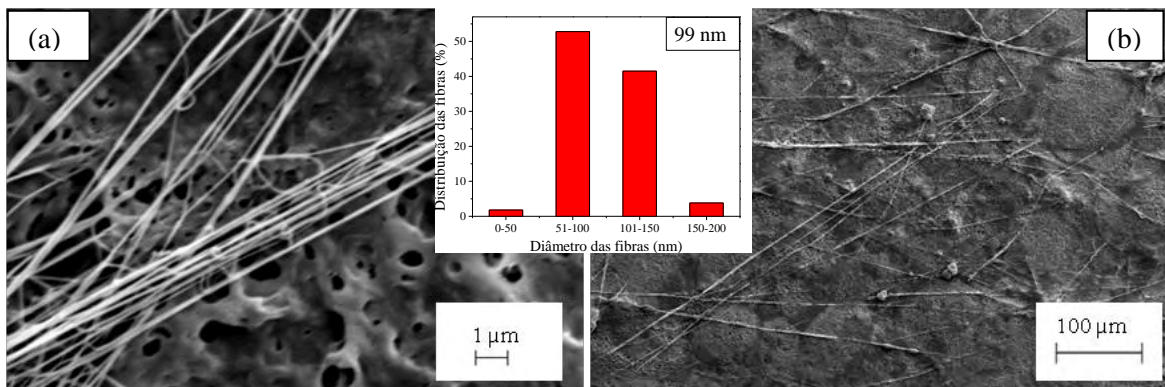
Fonte: Próprio autor.

**Figura 41:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 140$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 42:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 15\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



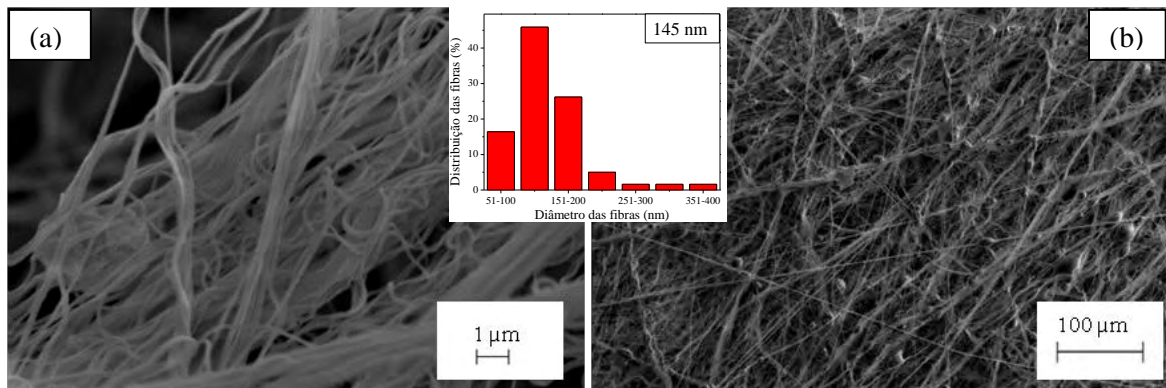
Fonte: Próprio autor.



As Figuras 43 a 45 ilustram as micrografias dos filmes obtidos com concentração da solução de 20% para as diferentes pressões. Para tal concentração também não se observaram alterações significativas na morfologia dos filmes. A presença de uma elevada quantidade de contas ainda é constatada nos mesmos, independente da pressão empregada.

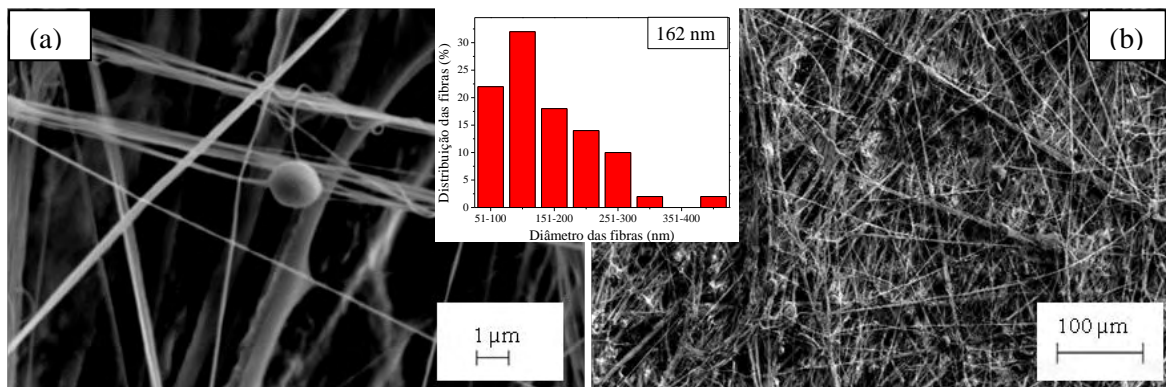
Os filmes produzidos a 100 kPa demonstram uma maior aglomeração das nanofibras (Figura 43a), decorrente da baixa pressão empregada e a conseqüente diminuição da taxa de evaporação do solvente<sup>20</sup>. Tal fato faz com que as nanoestruturas cheguem ainda com resquícios do solvente no coletor, unindo-se umas às outras. Com o aumento da pressão nota-se que este problema deixa de existir.

**Figura 43:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



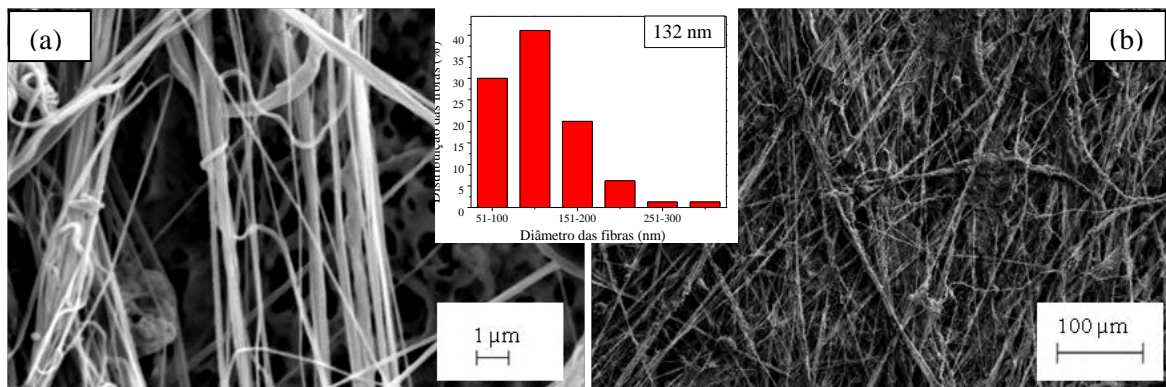
Fonte: Próprio autor.

**Figura 44:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 140$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 45:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 20\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



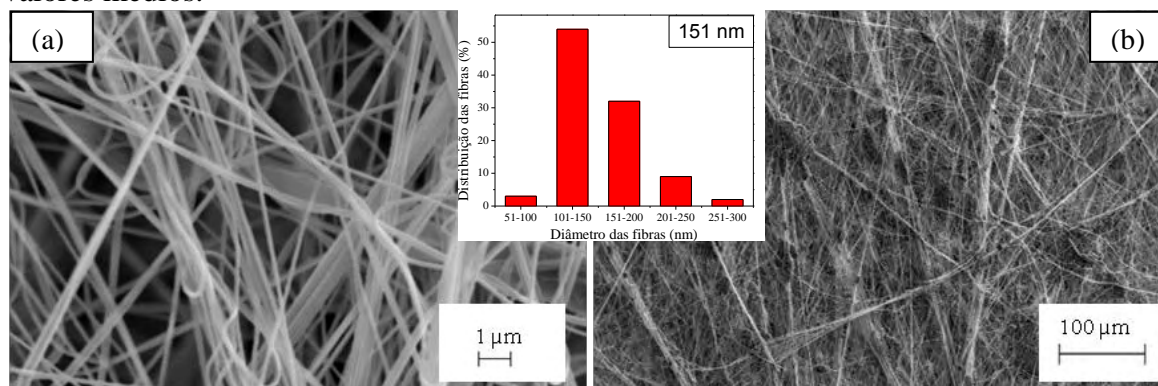
Fonte: Próprio autor.

As micrografias das amostras com concentração de 25% são apresentadas nas Figuras 46 a 48.

Para esta concentração verifica-se que a pressão não tem influência significativa na morfologia das fibras. Como podemos observar nas Figuras 46a, 47a e 48a. Contudo, para a pressão de 100 kPa, nota-se a presença de caroços escuros (Figura 46b) gerados pelo entupimento do bico causado pela solidificação dos grãos em virtude da alta taxa de alimentação em relação a pressão. Tais imperfeições são eliminadas com o aumento da pressão para 140 kPa (Figura 47b). Para pressão de 180 kPa surgiram inúmeras gotas (Figura 48b), causados pela alta pressão que carrega a solução mais rápido do que ela chega a ponta, ou seja, não formando um jato contínuo da solução.

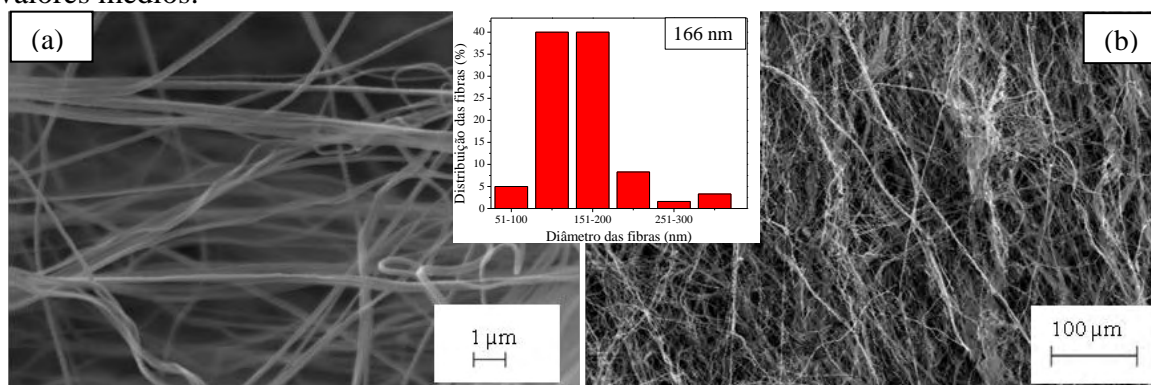
Tais resultados, aliados ao comportamento dos filmes produzidos com a variação na taxa de alimentação (para  $\beta$  muito baixos, a pressão causava instabilidades nos jatos), mostram uma relação entre o fluxo de solução e a pressão do gás, fato relatado por Medeiros<sup>19</sup> e Oliveira<sup>20</sup> em seus trabalhos com a fabricação de filmes fibrosos via FSS.

**Figura 46:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



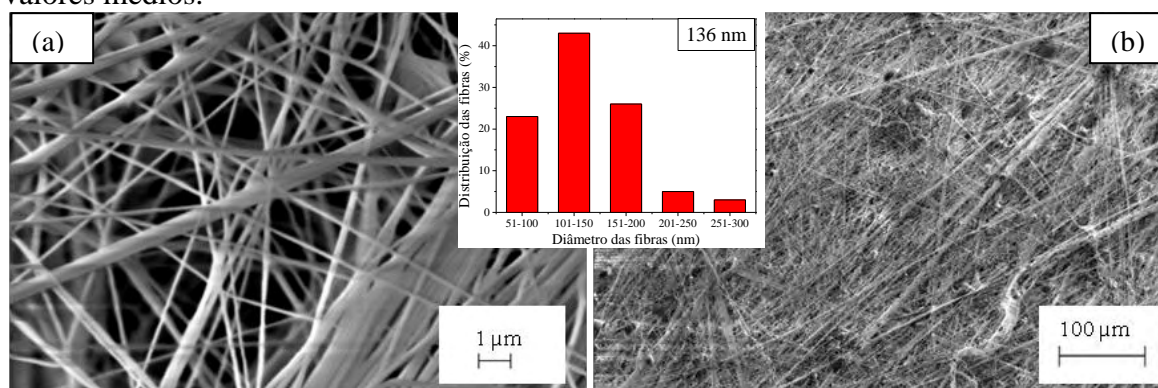
Fonte: Próprio autor.

**Figura 47:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 140$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 48:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 25\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

Para a concentração de 30% (Figuras 49 a 51) podemos verificar também a pouca influência da pressão na formação das fibras. O problema causado pela baixa pressão, mencionada para a concentração de 25%, é mais claro para a concentração de 30%, como visto na Figura 49b. Pode se notar a presença de grandes “bolhas negras”, que são evidenciadas pela menor quantidade de solvente, fazendo os grãos se solidificarem mais rápido na ponta do bocal, obstruindo constantemente a saída da solução. O aumento da pressão (140 kPa) ocasionou o não aparecimento destes defeitos (Figura 50b), no entanto, para a pressão de 180 kPa as bolhas tornaram a aparecer (Figura 51b). Acredita-se que esse fato é devido à solução ser arremessada rapidamente sem tempo hábil na evaporação do solvente.

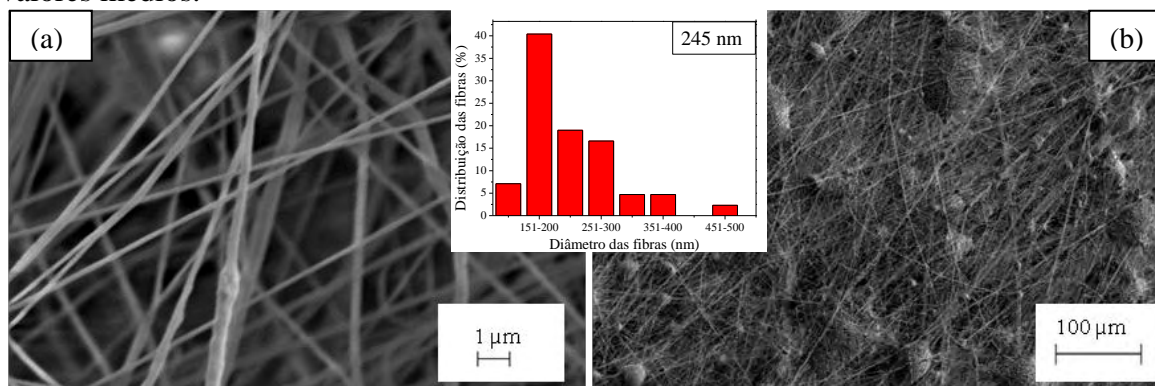
O aumento da pressão provocou um decréscimo nos diâmetros médios das nanofibras, fato não observado para as concentrações anteriores. Este comportamento se deve a alta viscosidade da solução. Quando a pressão é muito baixa o estiramento dos grãos não é intenso e as fibras formadas são mais espessas, já as pressões mais altas tem mais facilidade para esticar os grãos poliméricos diminuindo sua espessura.

Da mesma forma que se observa uma relação entre vazão e pressão na técnica de FSS, também existe uma relação entre vazão e diferença de potencial na técnica de eletrofição. No trabalho de Gu<sup>27</sup> o diâmetro das fibras não teve alteração significativa durante os intervalos de diferença de potencial aplicados, mas ele credita esses resultados as diferentes taxas de alimentação usadas. Segundo o autor, o diâmetro das fibras é um resultado da combinação entre a vazão e a força eletrostática, aumentando o campo, aumenta-se a força eletrostática e criam-se fibras de menores espessuras, porém, ele não controla a saída da solução, aumentando a diferença de potencial, maiores quantidades de solução são atraídas para fora do capilar, portanto, a combinação do aumento da voltagem com aumento da vazão fez com que os diâmetros não tivessem significativas mudanças.

Com base nestes resultados, concluímos que as melhores condições de obtenção das fibras foi para uma taxa de alimentação de 76  $\mu\text{L}/\text{min}$  e uma pressão de 140 kPa, como valores bases para os demais experimentos. Os outros parâmetros encontrados foram a concentração da solução de 30% e a distância de trabalho de 21 cm.

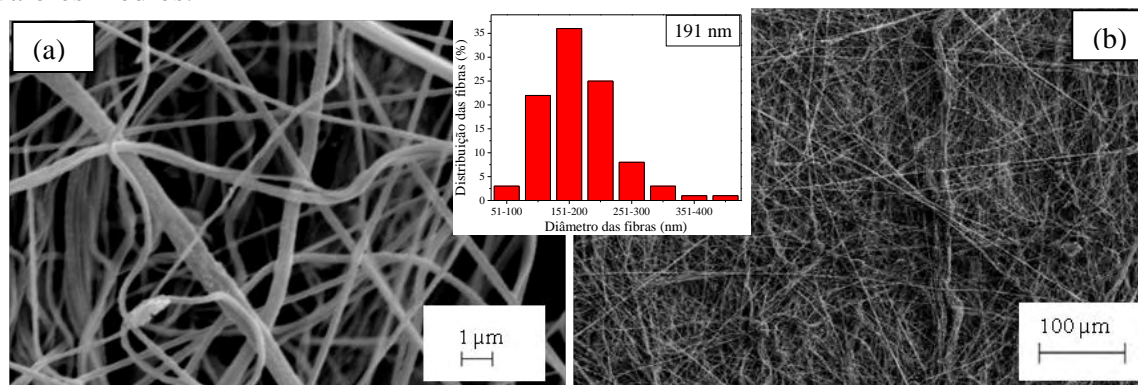


**Figura 49:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 100$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



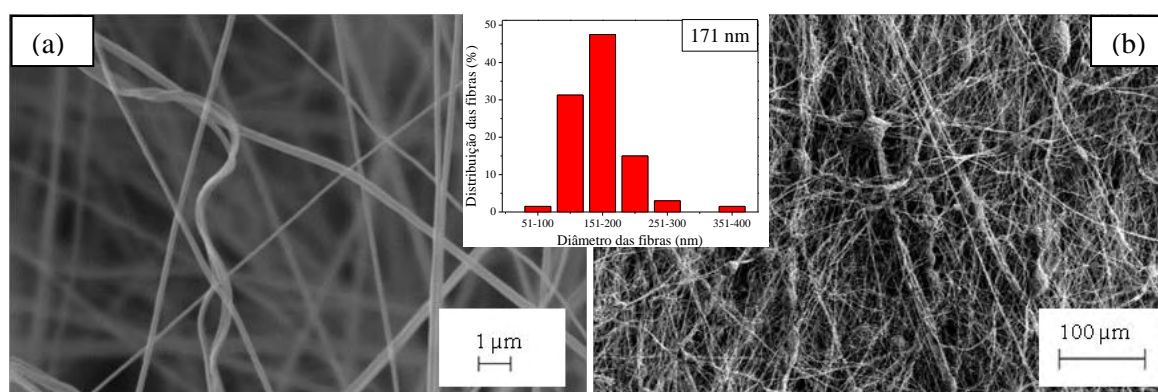
Fonte: Próprio autor.

**Figura 50:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 140$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 51:** Micrografias obtidas por MEV com ampliações de: (a) 15000x e (b) 400x, para  $P = 180$  kPa, mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:  $c = 30\%$ ,  $D = 21$  cm, e  $\beta = 76$   $\mu\text{L}/\text{min}$ . Ao centro encontra-se a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios.

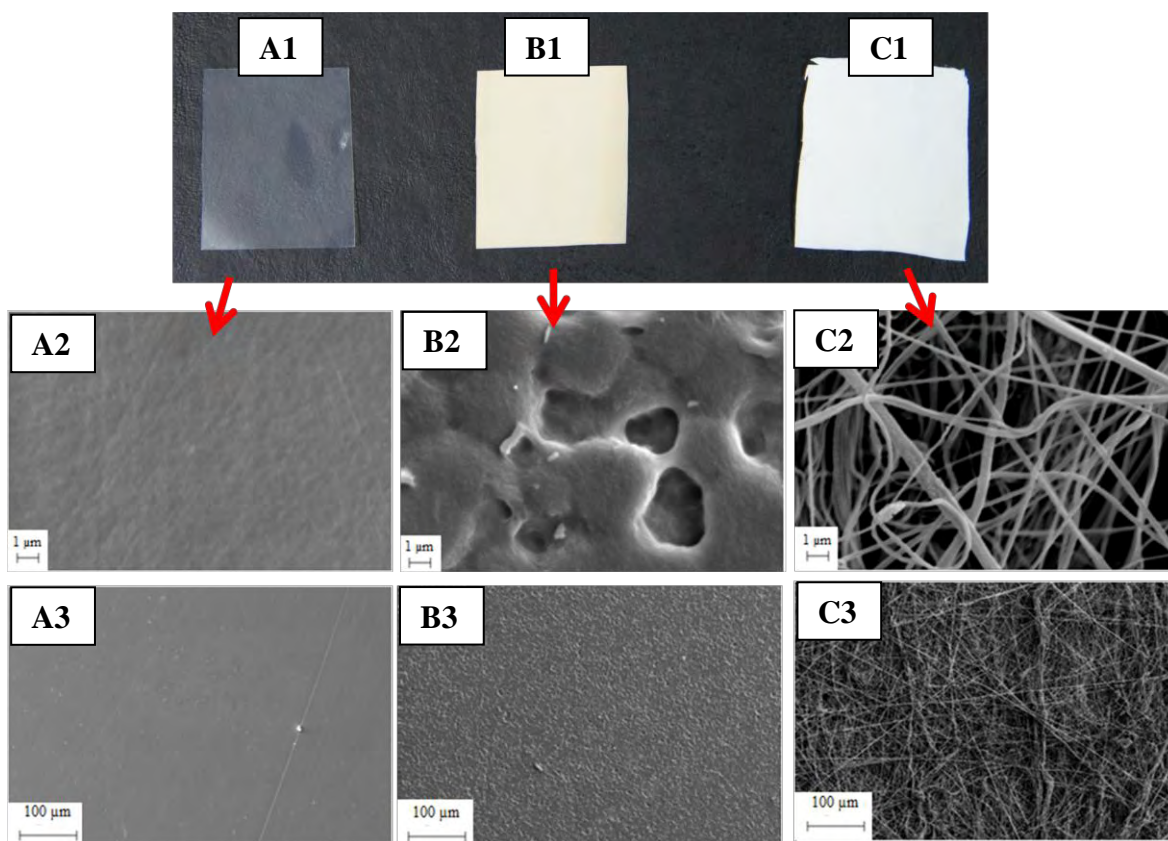


Fonte: Próprio autor.

#### 4.1.5 Morfologia comparativa dos filmes

O processo de fabricação de filmes de PVDF influencia diretamente na morfologia dos mesmos, desta forma, para efeito de comparação, foram realizadas análises de MEV em filmes de PVDF obtidos por três diferentes métodos, a saber: prensagem a quente, *casting* e fiação por sopro em solução. A morfologia de tais filmes é comparada por meio das imagens de MEV apresentadas na Figura 52.

**Figura 52:** Fotos dos filmes de PVDF: (A1) prensado, (A2) MEV 15000x e (A3) MEV 400x; (B1) *Casting*, (B2) MEV 15000x e (B3) MEV 400x; (C1) fiação por sopro (fibra), (C2) MEV 15000x e (C3) MEV 400x.



Fonte: Próprio autor.

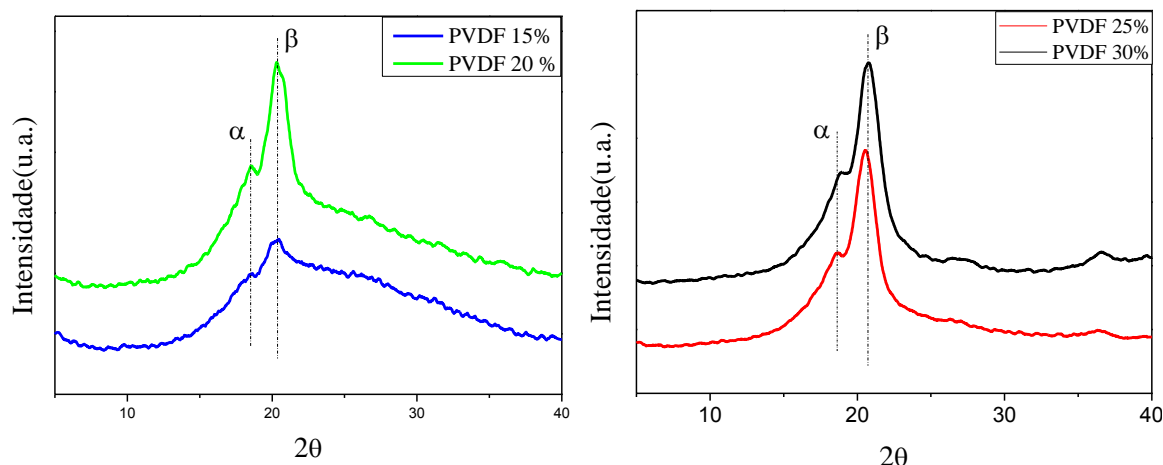
Em geral, os filmes prensados apresentam uma morfologia caracterizada por uma superfície lisa e com a ausência de poros (A2 e A3). Por sua vez, nas micrografias dos filmes preparados via *casting* (B2 e B3) observa-se a presença de inúmeros microporos originados a partir da lenta evaporação do solvente. Em comparação, como já ilustrado anteriormente, a morfologia dos filmes preparados via fiação por sopro em solução é

caracterizada pela presença de inúmeras fibras em escala nanométrica, as quais se sobrepõem umas as outras, formando uma superfície irregular com nanoporos (C2 e C3).

#### 4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Figura 53 têm-se os difratogramas de raios X de filmes nanofibrosos de PVDF obtidos para as concentrações de 15, 20, 25 e 30%, mantendo-se fixos a distância de trabalho D (21 cm), pressão do gás P (140 kPa) e taxa de alimentação  $\beta$  (76  $\mu$ L/min).

**Figura 53:** Difractometria de raios X, para as amostras preparadas com diferentes concentrações.



Fonte: Próprio autor.

Pela Figura 53, nota-se a presença, para todas as concentrações, de um pico mais intenso em  $2\theta = 20,8^\circ$  relativos aos planos (110) e (200) característico da fase cristalina  $\beta$  polar. Para as concentrações mais elevadas (25% e principalmente 30%), observa-se o surgimento de um pequeno pico em  $2\theta = 36,4^\circ$  referente ao plano (001), representando a mesma fase cristalina<sup>66, 67</sup>. São observados também nos difratogramas um ombro em torno de  $2\theta = 18,8^\circ$  referente ao plano (020) característico da fase apolar  $\alpha$ .

A formação da fase cristalina  $\beta$  por esta técnica pode estar relacionada ao estiramento sofrido pelo grão polimérico durante o processo de fabricação das amostras. O PVDF –  $\alpha$  é obtido a partir da solução em DMF sob altas taxas de evaporação do solvente<sup>48,50</sup>, fato que pode ocorrer na FSS, pois como todo o solvente tem que evaporar no caminho entre o bico e o coletor, este processo deve ser bem rápido, formando grãos

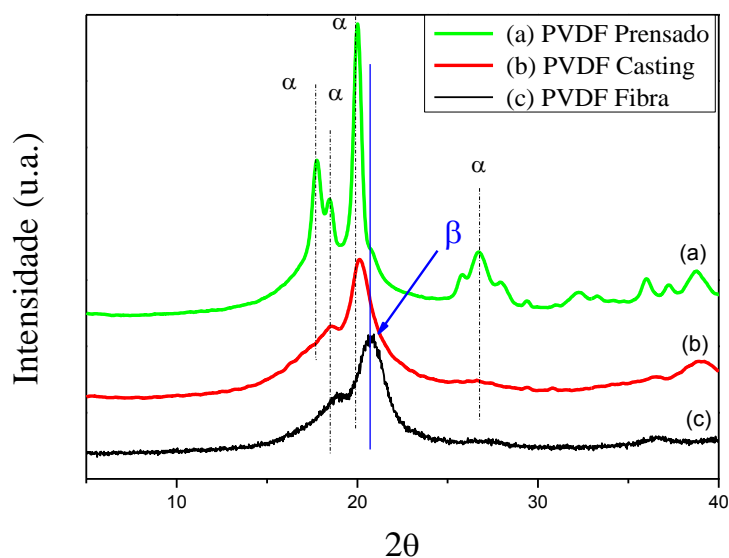


poliméricos na fase  $\alpha$ . Esses grãos sob o efeito da alta pressão são estirados para formar as fibras, alterando neste processo a conformação de suas cadeias, induzindo a transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Este fenômeno foi observado por Costa em seu trabalho com a fabricação de nanofibras de PVDF via eletrofiação<sup>65</sup>.

A Figura 54 ilustra os difratogramas de raios X para os filmes de PVDF obtidos por prensagem, *casting* e fiação por sopro. Pode-se verificar pelo difratograma que o filme obtido pelo método de prensagem apresenta como fase predominante a fase alfa, constatada pela presença dos picos de difração em  $2\theta = 17,7^\circ$ ;  $18,5^\circ$ ;  $19,98^\circ$  e  $26,6^\circ$  cujos planos são (100), (020), (110) e (021), respectivamente. Por sua vez, o difratograma do filme obtido por *casting*, apresenta praticamente o mesmo padrão de difração que os filmes nanofibrosos, no qual há a presença tanto da fase  $\alpha$  quanto da beta, embora exista uma predominância da segunda. No entanto, nota-se um deslocamento do pico referente à fase  $\beta$  de  $2\theta = 20,16^\circ$  para os filmes preparados via *casting*, para  $2\theta = 20,8^\circ$  para os filmes preparados via fiação por sopro, o qual se deve ao estiramento sofrido pela fibra durante o processo de fiação.

A diferença nos difratogramas dos filmes prensado e *casting* se devem à diferença de temperatura empregada na confecção de ambos. A alta temperatura do primeiro ( $180^\circ\text{C}$ ) favorece a formação da fase  $\alpha$ , enquanto que a baixa temperatura ( $70^\circ\text{C}$ ) usada para a evaporação do solvente do segundo favorece a formação da fase  $\beta$ .

**Figura 54:** Difratometria de raios X para filmes de PVDF prensado, *casting* e fibras.

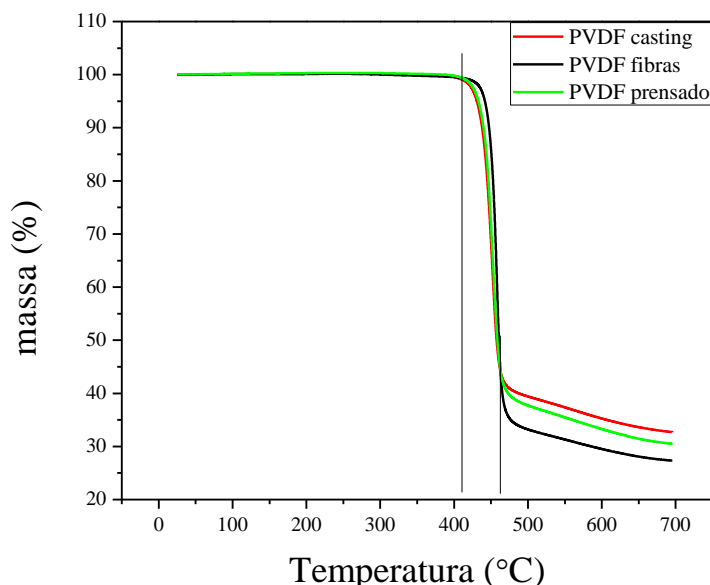


Fonte: Próprio autor.

### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 55, são apresentadas as curvas de TGA da perda de massa em função da temperatura para os filmes de PVDF produzidos por *casting*, por pressão a quente e por FSS (nanofibras).

**Figura 55:** Curva de TGA para os filmes de PVDF obtidos por diferentes técnicas.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se pelas curvas da Figura 55 que as amostras apresentam praticamente o mesmo comportamento térmico, sendo termicamente estáveis até aproximadamente 420 °C. Uma única perda de massa ocorre entre 420 °C e 460 °C, sendo atribuída a degradação térmica do PVDF<sup>68</sup>.

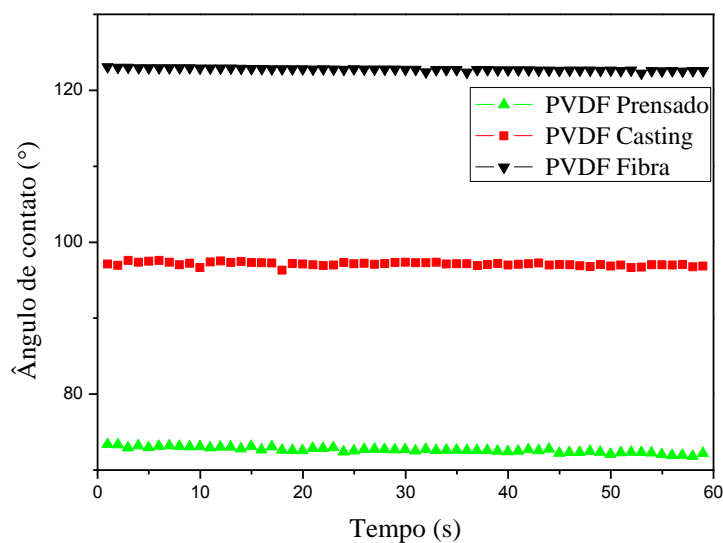
No processo de degradação do PVDF há a liberação de hidrogênio (H) e flúor (F) que se recombina para formar fluoreto de hidrogênio (HF), sendo este o principal produto deste processo. Desta forma, os átomos de carbono (C) tornam-se livres para ligarem entre si, dando origem ao monômero ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ). Um terceiro resíduo gerado em pequena quantidade é o  $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$ .<sup>68</sup>

Este resultado mostra que o processo de fabricação dos filmes do PVDF, não interfere na estabilidade térmica característica do material.

#### 4.4 ÂNGULO DE CONTATO

Medidas do ângulo de contato para as nanofibras, e filmes de PVDF são apresentados nas Figuras 56 e 57. A Figura 56 ilustra o comportamento do ângulo de contato para as diferentes amostras empregando-se como solvente água deionizada ao longo de um período de 60s.

**Figura 56:** Variação do ângulo de contato da água em função do tempo para os filmes de PVDF.



Fonte: Próprio autor.

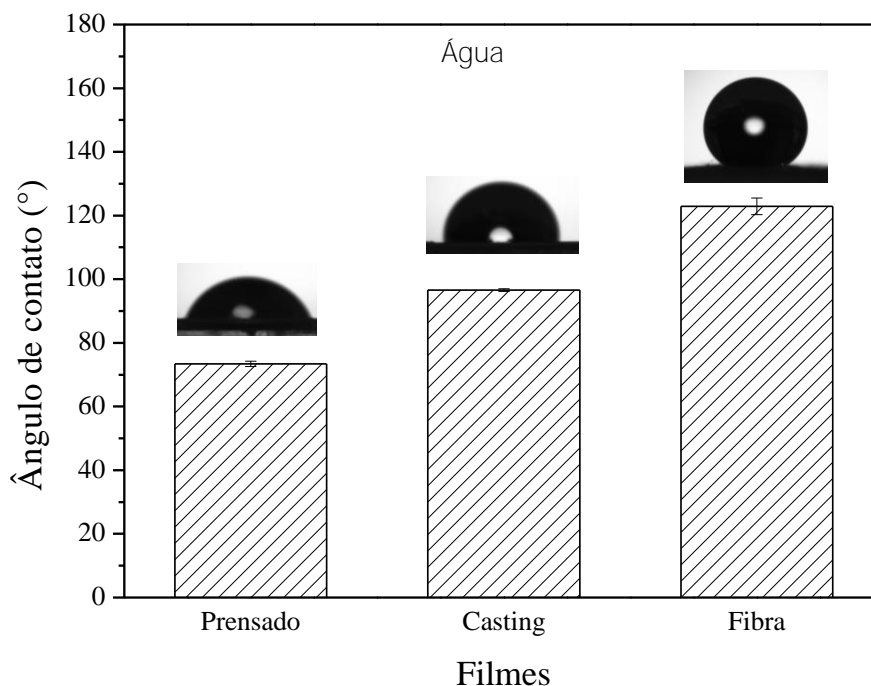
Na Figura 56, nota-se que para as amostras em geral não houve grande alteração do ângulo de contato durante o tempo de medida, demonstrando que a penetração da água nos filmes é relativamente pequena. O PVDF segundo a literatura<sup>69</sup> é um polímero com energia de superfície extremamente baixa, o que garante elevados ângulos de contato como os observados na Figura 56, principalmente para solventes como a água demonstrando sua hidrofobicidade. Por outro lado, a sua conformação na forma de filmes nanofibrosos lhe garante um aumento substancial em termos de sua área de superfície. Tal fato gera uma redução do trabalho de adesão entre líquido e sólido, como pode ser comprovado pela Equação (10), permitindo um aumento significativo no ângulo de contato das nanofibras (122,9°) quando comparadas às amostras por *casting* (96,6°) e prensadas (73,4°), aumentando-se, desta forma, a hidrofobicidade do material.

Em detrimento da diferença explicitada no ângulo de contato para as amostras preparadas por *casting* e prensadas, tal fato pode residir na presença de microporos nos

filmes preparados via *casting* (Figura 52), garantindo-lhe certa rugosidade. A eventual presença de ar aprisionado nas cavidades da superfície rugosa do material permite a existência de ar entre a gota de água e a superfície do mesmo, resultando em ângulos de contato maiores quando comparados aos filmes preparados por prensagem<sup>70</sup>.

No intuito de se realizar uma melhor comparação entre as diferenças nos ângulos de contato para as amostras, foram plotados os ângulos de contato para um tempo de 10s, considerando-se que neste período a gota estava em devido equilíbrio (Figura 57). Nos gráficos é possível observar o desvio padrão para os 5 experimentos realizados, bem como as fotos do ângulo de contato do líquido com as respectivas superfícies sólidas.

**Figura 57:** Medidas do ângulo de contato com a água dos filmes de PVDF. As barras de erro indicam o desvio padrão das medidas.

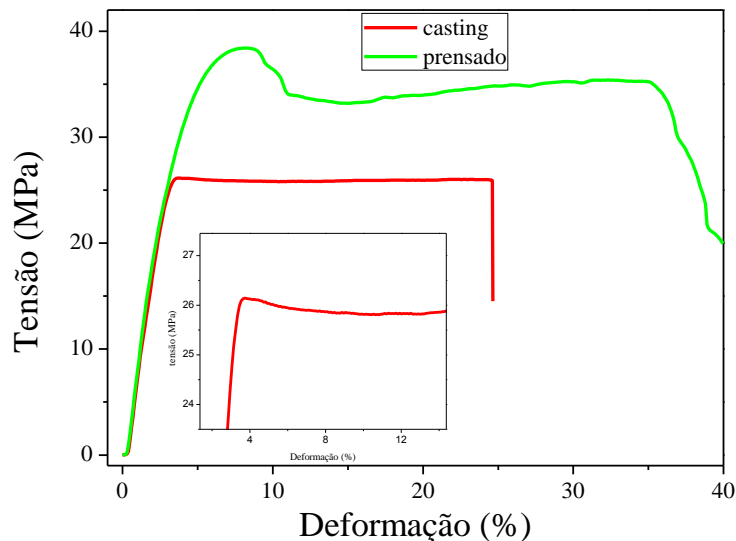


Fonte: Próprio autor.

#### 4.5 ANÁLISE MECÂNICA

O comportamento mecânico frente às diferentes morfologias apresentadas pelos filmes de PVDF, decorrentes dos métodos empregados na sua preparação foram caracterizados por ensaios de tensão deformação. Na Figura 58 são apresentadas as curvas de tensão deformação para os filmes obtidos por *casting* e prensados.

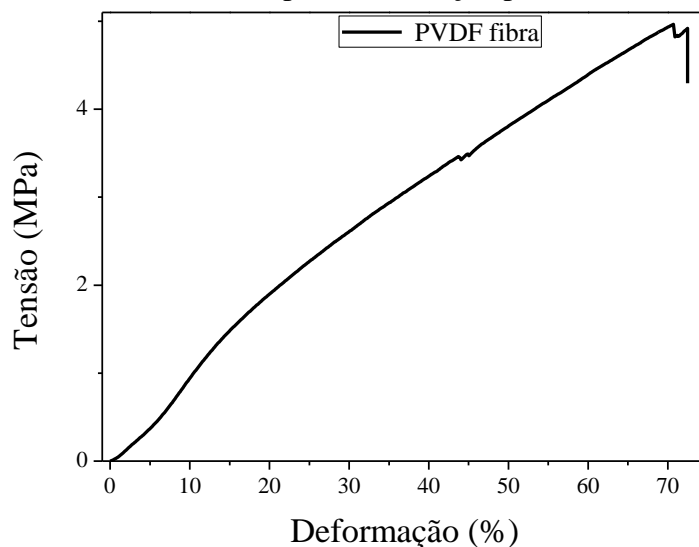
**Figura 58:** Gráficos da tensão pela deformação para os filmes de PVDF prensado e *casting*. O *inset* destaca a região do LRT do filme produzido por *casting*.



Fonte: Próprio autor.

Observou-se que tanto a deformação quanto a resistência à tração foram menores para o PVDF obtido por *casting* em relação ao PVDF obtido por prensagem. Esse resultado mostra que a presença do solvente no processo de obtenção do filme por *casting*, deixa-o mais frágil, o que também pode ser verificado manualmente. Em relação ao módulo de elasticidade, as amostras apresentam valores semelhantes, mostrando com isso que os processos de fabricação do filme não interferem na região elástica da amostra. Já para o filme nanofibroso de PVDF, as alterações nas propriedades mecânicas em relação ao filme prensado e *casting* foram significativas, como ilustrado na Figura 59 e Tabela 4.

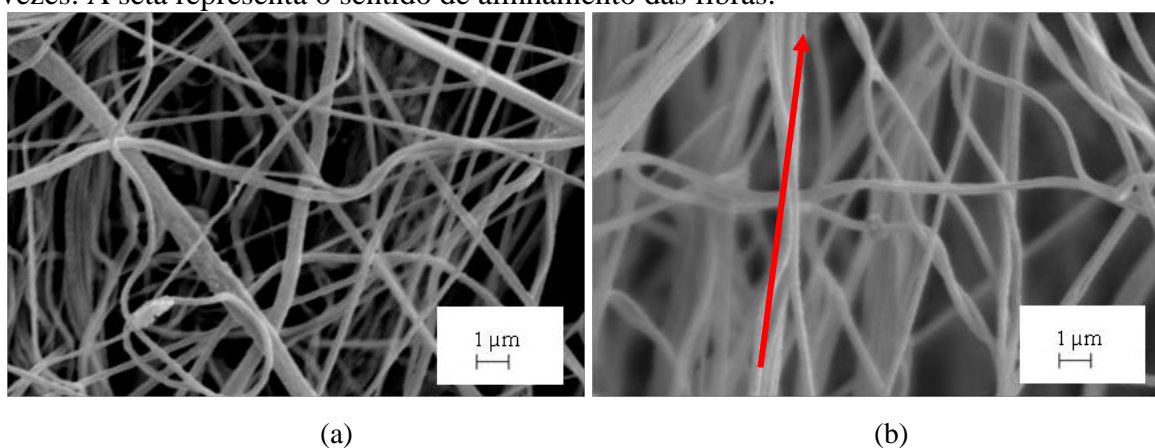
**Figura 59:** Gráficos da tensão pela deformação para os filmes nanofibrosos.



Fonte: Próprio autor.

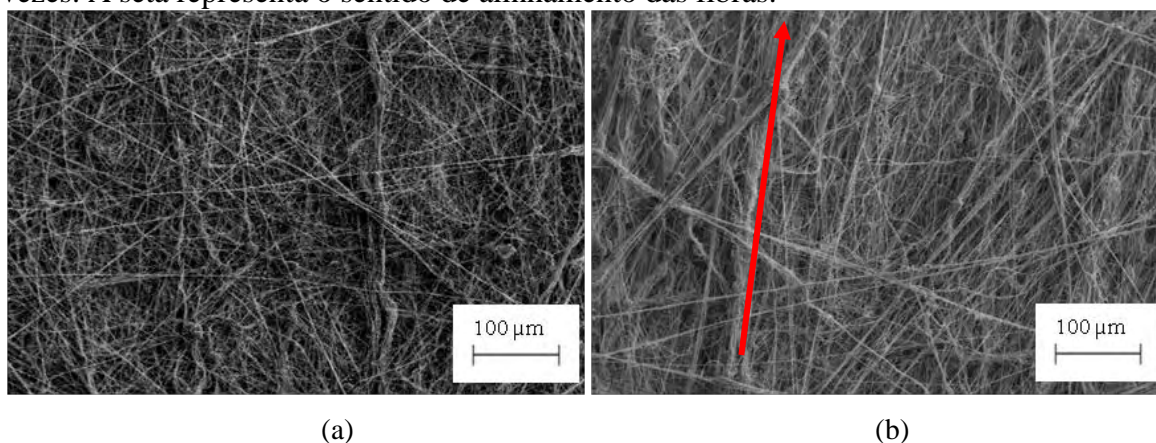
Verifica-se que a deformação do filme nanofibroso é cerca de 1,7 e 3,1 vezes maior em relação ao PVDF prensado e PVDF *casting*, respectivamente. Em relação ao limite de resistência a tração ocorreu um decréscimo acentuado, de 40,05 MPa (PVDF prensado) e 28,34 MPa (PVDF *casting*) para 5,12 MPa (PVDF fibra), cerca de 7,8 e 5,5 vezes menor que o filme prensado e *casting*, respectivamente. O módulo de elasticidade obtido para as fibras também foi muito baixo. Este comportamento está relacionado ao fato de que a maior parte da carga aplicada aos filmes nanofibrosos é empregada para alinhamento e conformação das nanofibras ao longo da direção axial de tração. Tal comportamento permite uma maior alongação dos filmes, mas conseqüentemente um menor módulo de elasticidade, uma vez que, estas não tendem a retornar a sua conformação inicial pré-tracionamento. As Figuras 60 e 61 ilustram o alinhamento gradativo das nanofibras. Por meio das imagens de MEV, podemos notar uma tendência de direcionamento das nanofibras para a região superior da página segundo a direção da tração empregada, como também, uma maior condensação das nanofibras advindas do processo de tração e empescoçamento do corpo de prova.

**Figura 60:** MEV das fibras (a) antes da tração e (b) após a tração, com ampliação e 15000 vezes. A seta representa o sentido de alinhamento das fibras.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 61:** MEV das fibras (a) antes da tração e (b) após a tração, com ampliação e 400 vezes. A seta representa o sentido de alinhamento das fibras.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 4 resume os dados dos ensaios de tensão deformação para os filmes de PVDF.

**Tabela 4:** Resultado dos ensaios de tensão deformação para os filmes de PVDF.

Amostras	Deformação (%)	Limite de resistência tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
<i>Casting</i>	$(2,3 \pm 0,9) \times 10$	$(2,8 \pm 0,2) \times 10$	$(1,2 \pm 0,3)$
<b>Prensado</b>	$(4,3 \pm 1,2) \times 10$	$(4,0 \pm 0,6) \times 10$	$(1,2 \pm 0,1)$
<b>Fibras</b>	$(7,2 \pm 0,2) \times 10$	$(5,1 \pm 0,2) \times 10$	$(1,14 \pm 0,04) \times 10^{-2}$

Fonte: Próprio autor.

Os valores obtidos nos ensaios de tensão deformação, para os filmes nanofibrosos, são similares aos obtidos por Haining Na<sup>71</sup> para as membranas de PVDF produzidas por eletrofiação.

## 5 CONCLUSÃO

Filmes nanofibrosos de PVDF foram produzidos com êxito utilizando a técnica de fiação por sopro em solução - FSS a partir de soluções de PVDF/DMF. O diâmetro médio das fibras obtidas foi entre 91 e 245 nm. A morfologia dos filmes revelou ser fortemente dependente das condições experimentais como: concentração da solução polimérica ( $c$ ), taxa de alimentação ( $\beta$ ), pressão do gás ( $P$ ) e distância de trabalho ( $D$ ).

Dentre os vários parâmetros experimentais estudados, o que apresentou maior influência sobre a morfologia e diâmetro das fibras foi à concentração polimérica. Análises de MEV constataram que a baixa concentração de polímero praticamente não produz fibras, decorrente da elevada quantidade de solvente que não é evaporada durante o percurso. Com o aumento da concentração polimérica as nanofibras são formadas e tornam-se mais homogêneas e mais espessas com diâmetro médio entre 111 e 191nm. Os demais parâmetros experimentais tiveram menores contribuições.

Com base nos resultados, concluímos que as melhores condições de obtenção das nanofibras foram para uma concentração da solução de 30%, taxa de alimentação de 76  $\mu\text{L}/\text{min}$ , uma pressão de 140 kPa e a distância de trabalho de 21 cm. Visto que para tais parâmetros, as fibras apresentam diâmetros homogêneos, são lisas e praticamente livres de defeitos estruturais devido à evaporação total do solvente (DMF) durante os experimentos.

A análise termogravimétrica mostrou que os filmes são termicamente estáveis até aproximadamente 420 °C. Estudos da difratometria de raio X indicaram a presença das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a fase  $\beta$  mais evidenciada nas fibras e PVDF *casting*.

Os resultados de ângulo de contato mostraram que os filmes são considerados hidrofóbicos, sendo que o filme nanofibroso é mais hidrofóbico que os obtidos por *casting* e prensagem a quente.

Resultados de ensaio de tensão deformação indicaram que os diferentes processos de fabricação de filmes de PVDF influenciaram nas propriedades mecânicas dos mesmos. O filme obtido pela FSS apresentou uma deformação até a ruptura de 72%, valor este 1,7 e 3,1 vezes maior que para os filmes obtidos por prensagem e *casting*, respectivamente. Em relação ao limite de resistência à tração e módulo de elasticidade, os filmes nanofibrosos apresentam valores menores em relação ao PVDF *casting* e PVDF prensado.



## REFERÊNCIAS

- 1 HUANG, Z. M.; ZHANG, Z. Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
- 2 GIBSON, P.; SCHREUDER-GIBSON, H.; RIVIN, D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. **Colloids and Surfaces A: Physic chemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 187, n. 1, p. 469-481, 2001.
- 3 GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; MATSUURA, T. Electrospun nanofibrous filtration membrane. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 281, p.581-586, 2006.
- 4 TRINDADE, R. S. **Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração**. 2010. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- 5 FONG, H.; LIU, W. D.; WANG, C. S.; VAIA, R. A. Generation of electrospun fibers of Nylon 6 and Nylon 6-Montmorillonite nanocomposite. **Polymer**, Oxford, v. 43, n. 3, p. 775-780, 2002.
- 6 COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e perspectivas. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/pdf/po/v22n2/aop\\_0831.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/v22n2/aop_0831.pdf)>. Acesso em: 8 out. 2012.
- 7 MARTINS, A.; ARAUJO, J. V.; REIS, R. L.; NEVES, N. M. Electrospun nanostructured scaffolds for tissue engineering applications. **Nanomedicine**, London, v. 2, n. 6, p. 929-942, 2007.
- 8 LIAO, S.; LI, B.; MA, W.; WEI, H.; CHAN, C.; RAMAKISHNA, S. Biomimetic electrospun nanofibers for tissue regeneration. **Biomedic Materials**, Bristol, v. 1, n. 3, p. R45-R53, 2006.
- 9 SELL, S.; BARNES, C.; SMITH, M.; MCCLURE, M.; MADURANTAKAM, P.; GRANT, J.; MCMANUS, M.; BOWLIN, G. Extracellular matrix regenerated: tissue engineering via electrospun biomimetic nanofibers. **Polymer International**, Chichester, v. 56, n. 11, p. 1349-1360, 2007.
- 10 CHEN, J.-P.; CHANG, G.-Y.; CHEN, J.-K. Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 313, n. 1, p. 183-188, 2008.
- 11 KANANI, A. G; BAHRAMI, S. H. Review on electrospun nanofibers scaffold and biomedical applications. **Trends in Biomaterials & Artificial Organs**, Poojapura, v. 4, n. 2, p. 93-115, 2010.

- 12 CALLEGARI, B.; BELANGERO, W. D. Análise da interface formada entre o polifluoreto de vinilideno (piezelétrico e não piezelétrico) e o tecido ósseo de ratos. **Acta Ortopédica Brasileira**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 160-166, 2004.
- 13 COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/pdf/po/2012nahead/aop\\_0813.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/2012nahead/aop_0813.pdf)>. Acesso em: 8 maio 2012.
- 14 RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, Oxford, v. 49 n. 10, p. 2387-2425, 2008.
- 15 RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, Bristol, v. 7, n. 3, p. 216-223, 1996.
- 16 SUBBIAH, T.; BHAT, G. S.; TOCK, R. W.; PARAMESWARAN, S.; RAMKUMAR, S. S. Electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.
- 17 DOSHI, J.; RENEKER, D. H. electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatic**, Amsterdam, v. 35, p.151-160, 1995.
- 18 MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. **Solution blow spinning**. 2010. US Patent, 0062.08.
- 19 MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H.C. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- 20 OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of Poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.112, n. 5, p. 3396-3405, 2011.
- 21 WEB OF KNOWLEDGE. **Results analysis**. New York, 2012. Disponível em: <[http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?APP\\_RETURN\\_URL=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com%2Fsummary.do%3FSID%3D1E2E22n4nOhMELGd1gE%26product%3DWOS%26qid%3D11%26search\\_mode%3DGeneralSearch&SID=1E2E22n4nOhMELGd1gE&product=WOS&PRODUCT=WOS&canRun=yes&mode=Analyze&viewType=summary&parentQid=11&db\\_id=&resultSetID=11&ua\\_url=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com&maxRecs=100000&maxSave=100000&HISTORY=&queryOption%28summary\\_search\\_mode%29=GeneralSearch&DaisyAuthorsSetsCount=&count=7920&DaisyAuthorsSetsQId=&field=PY\\_Publication+Years\\_PublicationYear\\_en&maxRows=10&threshold=2&sortType=Value&x=32&y=12](http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?APP_RETURN_URL=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com%2Fsummary.do%3FSID%3D1E2E22n4nOhMELGd1gE%26product%3DWOS%26qid%3D11%26search_mode%3DGeneralSearch&SID=1E2E22n4nOhMELGd1gE&product=WOS&PRODUCT=WOS&canRun=yes&mode=Analyze&viewType=summary&parentQid=11&db_id=&resultSetID=11&ua_url=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com&maxRecs=100000&maxSave=100000&HISTORY=&queryOption%28summary_search_mode%29=GeneralSearch&DaisyAuthorsSetsCount=&count=7920&DaisyAuthorsSetsQId=&field=PY_Publication+Years_PublicationYear_en&maxRows=10&threshold=2&sortType=Value&x=32&y=12)>. Acesso em: 17 fev. 2013.
- 22 FORMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**. 1934. U.S. Patent 1,975,504.

- 23 ZHAO, Z.; LI, J.; YUAN, X.; LI, X.; ZHANG, Y.; SHENG, J. Preparation and properties of electrospun Poly(Vinylidene Fluoride) membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 97, n. 2, p. 466-474, 2005.
- 24 COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGÓRIO, R. Jr. Effect of solution concentration on the electrospray/electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF. **Materials Sciences and Applications**, Irvine, v. 1, p. 247-252, 2010.
- 25 PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A.G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue Engineering**, New Rochelle, v. 12, p. 1197-1211, 2006.
- 26 NASIR, M.; MATSUMOTO, H.; DANNO, T.; MINAGAWA, M.; IRISAWA, T.; SHIOYA, M.; TANIOKA, A.; Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, Hoboken, v. 44, n. 5, p. 779-786, 2006.
- 27 GU, S. Y.; REN, J.; VANCOSO, G. J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 41, p. 2559-2568, 2005.
- 28 DEMIR, M. M.; YILGOR, I.; YILGOR, E.; ERMAN, B. Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer**, Oxford, v. 43, p. 3303-3309, 2002.
- 29 GOMES, D. S.; SILVA, A. N. R. da; MORIMOTO, N. I. Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, p. 206-211, 2007.
- 30 KATTI, D. S.; ROBINSON, K. W.; KO, F. K.; LAURENCIN, C. T. Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: optimization of fabrication parameters. **Journal of Biomedical Materials Research**, Hoboken, v. 1, p. 286-296, 2004.
- 31 YEE, W. A.; NGUYEN, A. C.; LEE, P. S.; KOTAKI, M.; LIU, Y.; TAN, B. T.; MHAISALKAR, S.; LU, X. Stress-induced structural changes in electrospun polyvinylidene difluoride nanofibers collected using a modified rotating disk. **Polymer**, Oxford, v. 49, n. 19, p. 4196-4203, 2008.
- 32 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física: gravitação, ondas e termodinâmica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- 33 WIEDERKEHR, R. S. **Caracterização de uma microválvula fabricada usando o polímero piezoelétrico poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) integrada a saída de um microbocal sônico**. 2007. 135 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Paulo - IFSP, São Paulo, 2007.
- 34 CHOI, S. W.; JO, S. M.; LEE, W. S.; KIM, Y.-R. An electrospun Poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 23, p. 2027-2032, 2003.

- 35 MIAO, J.; MIYAUCHI, M.; SIMMONS, T. J.; DORDICK, J. S.; LINHARDT, R. J. Electronpinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 10, n. 9, p. 5507-5519, 2010.
- 36 LOVINGER, A. J. Poly(vinylidene fluoride). In: BASSET, D. C. **Developments in crystalline polymers**. London: Applied Science, 1982. p. 196-273.
- 37 SENCADAS, V. J. G. S. **Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE)**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Moinho – Uminho, Gualtar, 2005.
- 38 NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995.
- 39 ARKEMA. **KYNAR PVDF**. 2012. Disponível em:  
<<http://www.kynar.com/pdf/techpoly/portuguese.pdf>>. Acesso em: 07 maio 2012.
- 40 CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- 41 BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: a model. **Journal Applied Physics**, College Park, v. 49, n. 10, p. 4992-4997, 1978.
- 42 KAWAI, H. The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride). **Journal Applied Physics**, Tokyo, v. 8, p. 975-976, 1969.
- 43 BERGMAN JR, J. G.; MCFEE, J. H.; CRANE, G. R. Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride films. **Applied Physics Letters**, Holmdel, v. 18, n. 5, p. 203-205, 1971.
- 44 FUKADA, E. History and recent progress in piezoelectric polymers. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, Piscataway, v. 47, n. 6, p. 1277-1290, 2000.
- 45 FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E.; TAJITSU, Y.; CHIBA, A. Ferroelectric behavior in the copolymer of vinylidene fluoride and trifluorethylene. **Journal Applied Physics**, Tokyo, v. 19, n. 2, p. L109-L112, 1980.
- 46 LANG, S. B.; MUENSIT, S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers. **Applied Physics A - Materials Science & Processing**, Heidelberg, v. 85, p. 125-134, 2006.
- 47 GREGORIO JR, R.; CAPITÃO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). **Journal of Materials Science**, New York, v. 35, p. 299-306, 2000.

48 GREGÓRIO FILHO, R. Influência das condições de cristalização na morfologia de filmes de polifluoreto de vinilideno (PVDF). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 3, n. 2, p. 20-27, 1993.

49 IEZZI, R. A. Creating coatings for better buildings. **Paint and Coatings Industry**, Troy, p. 48-60, July 1998. Disponível em: <[http://www.arkema-inc.com/pdf/techpoly/Iezzi\\_Article\\_From\\_PCI%20Mag.pdf](http://www.arkema-inc.com/pdf/techpoly/Iezzi_Article_From_PCI%20Mag.pdf)>. Acesso em: 7 maio 2012.

50 GREGORIO JR, R.; BORGES, D. S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, Oxford, v. 49, n. 18, p. 4009-4016, 2008.

51 KEPLER, R. G.; NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. Cap. 3, p. 183-185.

52 OGEDA, T. L. **Ângulo de contato**. São Carlos: Usp, 2010. 6 p.

53 SANTOS, S. F. D. **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM**. 2005. 68 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

54 YUAN, L.; RONG, W.; MIAO, T.; CHANGQUAN, Q.; FANE, A. G. Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 425-426, p. 30-39, 2013.

55 BERTHIER, J.; BRAKKE, K. A. **The physics of microdroplets**. Beverly: Scrivener, 2012. 390 p.

56 RAMALHO, J. **Fenômenos de molhamento, espalhamento e capilaridade envolvidos na brasagem**. 2013. Disponível em: <[infosolda.com.br](http://infosolda.com.br)>. Acesso em: 8 fev. 2013.

57 CRUZ, M. M. S. **Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureia-formaldeído**. 2006. 200 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2006.

58 XIANLI, L.; ZHONGHAO, J.; YUEWEN, G.; ZHIHUI, Z.; LUQUAN, R. Fabrication of super-hydrophobic nano-sized copper films by electroless plating. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 518, p. 3731-3734, 2010.

59 CALLISTER, W. D. **ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

60 SHACKELFORD, J. F. **Introducion to materials sciense for engineers**, 3. ed. Oxford: Macmillan, 1992. 896 p.

- 61 U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. National Institutes of Health. **Image Processing and Analysis in Java - ImageJ**. Bethesda, 2013. Disponível em: <<http://rsbweb.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 26 maio 2012.
- 62 HARRISON, J. S.; OUNAIES, Z. **Piezoelectric polymers**. Hampton: ICASE NASA Langley Research Center, 2001. p. 1-26.
- 63 GOMES, D. S.; SILVA, A. N. R. da; MORIMOTO, N. I. Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, p. 206-211, 2007.
- 64 JIANFEN, Z.; AIHUA, H.; JUNXING, L.; HAN, C. C. Polymorphism control of Poly(vinylidene fluoride) through electrospinning. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 28, n. 22, p. 2159-2162, 2007.
- 65 COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO JUNIOR, R. Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 3, p.1-7, 2009.
- 66 GASPARINI, T. M.; BRETAS, R. E. S.; SILVA, A. B. da; GREGORIO JUNIOR, R. Processing and characterization of oriented electrospun Poly(vinylidene fluoride) mats. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, Hoboken, v. 50, p. 1304-1311, 2012.
- 67 JUNJIE, L.; QINGJIE, M.; WENJING, L.; ZHICHENG, Z. Influence of crystalline properties on the dielectric and energy storage properties of Poly(vinylidene fluoride). **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 122, p. 1659-1668, 2011.
- 68 ZULFIQAR, S.; ZULFIQAR, M.; RIZVI, M.; MUNIR, A. Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 43, n. 3, p. 423-430, 1994.
- 69 SHUAI, W.; YAPENG, L.; XIAOLIANG, F.; MINGDA, S.; CHAOQUN, Z.; YAHXIAN, L.; QINGBIAO, Y.; XIA, H. Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy-siloxane modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles: a possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contact angle. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland, v. 359, n. 2, p.380-388, 2011.
- 70 ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**, Cambridge, v. 4, p. 224-240, 2008.
- 71 HUINING, N.; YUPING, Z.; CHENGUANG, Z.; CI, Z.; XIAOYAN, Y. Effect of hot-press on electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes. **Polymer Engineering and Science**, Philadelphia, v. 48, n. 5, p. 934-940, 2008.