



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS



*Materiais constituídos por fibras ultrafinas
e nanofibras a partir da eletrofição de
soluções de acetato de celulose*

Thamiris Voltarelli Ferracini

MONOGRAFIA APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO COMO TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS.

ORIENTADORA: Profa. Dra. Elisabete Frollini

São Carlos
2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar pela minha trajetória acadêmica e pessoal e me iluminar colocando em meu caminho pessoas e oportunidades únicas.

Aos meus pais Sueli Aparecida Voltarelli Ferracini e Evanir Ferracini por terem acreditado em mim nos momentos em que precisei, por serem meus incondicionais amigos e pelo exemplo de vida que são para mim.

À professora e amiga Dra. Elisabete Frollini, pela orientação, atenção, cuidado e apoio na realização deste trabalho e de outros estudos, e, principalmente, por ter me mostrado que posso ir além do que imagino ser capaz.

Aos meus amigos do Curso de Graduação e do Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas, que me acompanham todos os dias me alegrando e fortificando para que eu me lembre sempre que os tenho ao meu lado.

Aos professores, técnicos e funcionários da USP que colaboraram com o auxílio em análises e ensinamentos para a realização deste trabalho e para a minha formação em geral.

A todas as pessoas que passaram por minha vida e direta ou indiretamente deram sua contribuição para que eu me tornasse quem sou hoje.

À Universidade de São Paulo – USP pela bolsa de Iniciação Científica.

“A alegria que se tem em pensar e aprender faz-nos pensar e aprender ainda mais”.

Aristóteles

RESUMO

Este estudo teve por objetivo a exploração de condições que levassem a mantas (*mats*) constituídas por fibras ultrafinas (submicrométricas), na presença ou não de nanofibras, *via* eletrofiação de solução de acetato de celulose (CA), e com propriedades que permitissem a retirada do material do coletor para viabilizar sua análise. A caracterização do acetato de celulose de partida (doador por Solvay, Brasil) envolveu as análises de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN¹H, determinação do Grau de Substituição, GS), Difração de raios X (determinação de %Cr, cristalinidade), Termogravimetria (TG, resultados não mostrados), Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC, avaliação de Mw, massa molar média), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR, resultados não mostrados) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os *mats* foram preparados *via* eletrofiação, considerando-se diferentes proporções dos solventes tetraidrofurano, THF e dimetilacetamida, DMAc (DMAc:THF, 1:9, 3:17, 2:8, 5:15, 3:7, 7:13, 4:6 e 1:1), diferentes concentrações de soluções de CA (7, 8, 9, 10 e 11% em massa) e variação nos parâmetros de processamento (tensão e distância agulha-coletor), sendo os mesmos tendo sido caracterizados por FTIR, DSC, Resistência à Tração, Ângulo de Contato (AC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A caracterização de CA levou a $DS \approx 2,5$, $Mw \approx 179000 \text{ g.mol}^{-1}$, $Cr = 32\%$ e ponto de fusão da região cristalina de 235°C (pico endotérmico, DSC). Tendo como meta a obtenção de *mats* com boas propriedades de tração, as condições que até o momento levaram ao melhor conjunto de resultados foram tensão de 20kV, distância agulha-coletor de 20 cm e 11% de CA na proporção 7:13 de DMAc/THF, as quais levaram à obtenção de *mat* com rede de fibras ultrafinas com diâmetro médio de $336 \pm 94 \text{ nm}$, livres de defeitos (*beads*), e com melhores propriedades de resistência à tração na ruptura, módulo e alongamento dentre todas as amostras analisadas. O valor de AC após 1 s de contato da superfície com a gota de água, 132° , indicou que um material com superfície hidrofóbica foi gerado. Sendo assim, a obtenção de um material com rede de fibras ultrafinas, com menor quantidade de defeitos e propriedades mecânicas aprimoradas amplia consideravelmente as possibilidades de aplicação destes materiais, tais como no preparo de compósitos e de membranas semipermeáveis, evidenciando a importância deste estudo.

ABSTRACT

The objective of this study was to prepare mats consisting of ultrathin fibers (sub-micrometer), with or without nanofibers, *via* electrospinning from cellulose acetate solutions, with mechanical properties that allow the material to be removed from the collector in order to make the analysis of the mechanical properties viable. The commercial cellulose acetate (CA, donated from Solvay, Brazil) was characterized *via* Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR¹H, determination of Degree of Substitution, DS), X-Ray Diffraction (determination of %Cr, crystallinity), Thermogravimetric Analysis (TA, results not shown), Size Exclusion Chromatography (SEC, determination of Mw, average molar weight), Infrared Spectroscopy (FTIR, results not shown) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The mats were prepared *via* electrospinning considering different proportions of the solvents tetrahydrofuran, THF and dimethylacetamide, DMAc (DMAc:THF, 1:9, 3:17, 2:8, 5:15, 3:7, 7:13, 4:6 e 1:1), different concentrations of CA solutions (7, 8, 9, 10 and 11 wt%) and different process parameters (applied voltage and needle-collector distance) and they have been characterized by FTIR, DSC, Scanning Electron Microscopy (SEM), tensile properties and Contact Angle. The characterization of CA led to DS≈2,5, Mw≈179000 g.mol⁻¹, Cr=32% and to the melting point (Tm) of the crystalline region of 235°C (DSC, endothermic peak). Considering the objective of the study herein, the conditions which led to the best results so far were the applied tension of 20 kV, needle-collector distance of 20 cm, 11 wt% CA and the proportion 7:13 of DMAc/THF, which led to a network of ultrathin bead-free fibers with an average diameter of 336±94 nm and better tensile properties. The value of the contact angle after 1 s of contact between the water drop and the material surface, 132°, indicated that a material with a hydrophobic surface was obtained. Then, the obtainment of a material with a network of ultrathin bead-free fibers with good tensile properties allows its use in applications such as the preparation of composite materials and semipermeable membranes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relação entre o número de trabalhos publicados durante o período de 2000 a 2016 utilizando o termo “ <i>Electrospinning</i> ” na base de dados SCOPUS (SANTOS, 2017). ...	11 -
Figura 2. Ilustração esquemática do funcionamento básico do <i>electrospinning</i> (LI et al., 2001. Adaptado).....	12 -
Figura 3. Princípio da formação do Cone de Taylor (DARRELL E ALEXANDER, 2008. Adaptado).....	13 -
Figura 4. Ilustração das etapas de formação de um Cone de Taylor simplificado (DARRELL E ALEXANDER, 2008. Adaptado).....	14 -
Figura 5. Estrutura da celulose (RODRIGUES, 2014. Adaptado).	16 -
Figura 6. Representação das ligações de hidrogênio presentes da celulose (RODRIGUES, 2014. Adaptado).....	17 -
Figura 7. Representação da unidade estrutural do acetato de celulose (MORGADO, 2009).....	18 -
Figura 8. Fotografia do equipamento usado para eletrofiação de soluções de acetato de celulose (Fonte: http://www.imetechnologies.nl/Products/Platforms/ECDIG/).	22 -
Figura 9. Espectro de RMN ¹ H para o acetato de celulose.	27 -
Figura 10. Espectro na região do infravermelho para o acetato de celulose.	29 -
Figura 11. Difratoograma de raios-X para o acetato de celulose.	31 -
Figura 12. Curvas TG e dGT da amostra de acetato de celulose.....	33 -

Figura 13. Curva DSC para uma amostra de acetato de celulose. Fluxo de N ₂ de 20 mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹ e intervalo de temperatura de 25°C a 450°C.	- 34 -
Figura 14. Cromatograma(SEC) do acetato de celulose.	- 35 -
Figura 15. Representação de <i>mat</i> no coletor metálico.	- 36 -
Figura 16. Espectros na região do infravermelho para os <i>mats</i> obtidos a partir das soluções CA _{7_7/13} , CA _{8_7/13} e CA _{11_7/13}	- 37 -
Figura 17. Micrografias dos parâmetros testados para as soluções CA _{8_1/9} e CA _{8_5/15} (especificados na Tabela 7).	- 40 -
Figura 18. Histogramas referentes às micrografias mostradas na Figura 17.	- 41 -
Figura 19. Micrografias dos <i>mats</i> obtidos a partir da eletrofiliação de soluções usando os parâmetros especificados na Tabela 9.	- 44 -
Figura 20. Micrografias dos <i>mats</i> obtidos usando os parâmetros especificados na Tabela 11.	- 47 -
Figura 21. Resistência à Tração na ruptura das amostras CA _{7_7/13} (erro de ±0,1), CA _{8_3/7} (erro de ±1,3), CA _{8_7/13} , CA _{8_4/6} (erro de ±0,9), CA _{9_7/13} (erro de ±2,3), CA _{10_7/13} (erro de ±0,5) e CA _{11_7/13} (erro de ±0,4).	- 49 -
Figura 22. Módulo de Tração das amostras CA _{7_7/13} (erro de ±4,6), CA _{8_3/7} (erro de ±12,56), CA _{8_7/13} , CA _{8_4/6} (erro de ±8,27), CA _{9_7/13} (erro de ±36,91), CA _{10_7/13} (erro de ±14,46) e CA _{11_7/13} (erro de ±14,23).	- 50 -

Figura 23. Alongamento na ruptura das amostras CA_{7_7/13} (erro de ±11,74), CA_{8_3/7} (erro de ±5,95), CA_{8_7/13}, CA_{8_4/6} (erro de ±5,97), CA_{9_7/13} (erro de ±9,01), CA_{10_7/13} (erro de ±5,11) e CA_{11_7/13} (erro de ±11,41). - 50 -

Figura 24. Medidas dos ângulos de contato de avanço e de recuo e imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície das amostras CA_{7_7/13}, CA_{8_7/13}, CA_{9_7/13}, CA_{10_7/13} e CA_{11_7/13}. - 52 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação das soluções utilizadas no processo de eletrofição considerando o volume de 3 mL de solução.	- 24 -
Tabela 2. Resultados do cálculo do GS para o acetato de celulose	- 28 -
Tabela 3. Possíveis atribuições das principais bandas do acetato de celulose (Pávia, et al. 2013).....	- 29 -
Tabela 4. Cálculo do índice de cristalinidade para o acetato de celulose.	- 32 -
Tabela 5. Resultados da análise termogravimétrica para o acetato de celulose.	- 33 -
Tabela 6. Resultados da SEC para o acetato de celulose.	- 36 -
Tabela 7. Parâmetros testados para as soluções CA _{8_1/9} e CA _{8_5/15} especificadas na Tabela 1.	- 39 -
Tabela 8. Diâmetros e erros calculados para as micrografias referentes aos mats obtidos para as soluções CA _{8_1/9} e CA _{8_5/15} nas condições especificadas na Tabela 7.	- 42 -
Tabela 9. Condições testadas variando-se a proporção dos solventes de soluções especificadas na Tabela 1.	- 43 -
Tabela 10. Diâmetros e erros calculados para as micrografias obtidas usando as condições especificadas na Tabela 9.	- 45 -
Tabela 11. Condições testadas variando-se a porcentagem em massa do acetato em soluções especificadas na Tabela 1.	- 46 -
Tabela 12. Diâmetros e erros calculados para as micrografias mostradas na Figura 19 para os mats obtidos a partir das condições especificadas na Tabela 11.	- 48 -

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Processo de Eletrofiação	11
1.2	Celulose	16
1.3	Acetato de Celulose	18
1.4	Objetivo	19
2	EXPERIMENTAL	20
2.1	Materiais	20
2.2	Métodos	20
2.2.1	Caracterizações do Acetato de Celulose	20
2.2.1.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H)	20
2.2.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	21
2.2.1.3	Difração de Raios-X (DRX)	21
2.2.1.4	Termogravimetria (TG)	21
2.2.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	21
2.2.1.6	Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	22
2.2.2	Condições de <i>Electrospinning</i>	22
2.2.2.1	Preparo das Soluções	23
2.2.2.2	Processo de Eletrofiação	24
2.2.2.3	Armazenamento dos <i>Mats</i>	25
2.2.3	Caracterização dos <i>Mats</i>	25
2.2.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	25
2.2.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
2.2.3.3	Ensaio de Resistência à Tração	26
2.2.3.4	Ângulo de Contato (AC)	26

3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1	Caracterização do Acetato de Celulose	27
3.1.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H)	27
3.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	28
3.1.3	Difração de Raios-X (DRX)	30
3.1.4	Termogravimetria (TG)	32
3.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
3.1.6	Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	35
3.2	Caracterização dos <i>Mats</i>	36
3.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	37
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.2.3	Propriedades de Tração: Resistência na Ruptura, Módulo e Alongamento	49
3.2.4	Ângulo de Contato	51
4	CONCLUSÕES	53
5	BIBLIOGRAFIA	54

1 INTRODUÇÃO

1.1 Processo de Eletrofiação

A técnica de eletrofiação é um processo atrativo por ser uma maneira simples e acessível de produção de fibras em escala submicrométrica (diâmetros entre 999 e 101 nm) e nanométrica (diâmetros ≤ 100 nm). A produção de polímeros naturais e blendas poliméricas com a adição de nanopartículas ou precursores cerâmicos permitiu um avanço significativo nesta área (Nista, et al., 2012). Esta técnica pode ser aplicada a praticamente todos os polímeros solúveis ou fundíveis, e, como resultado, são esperados novos materiais os quais podem apresentar estruturas muito complexas e a aplicabilidade não tem apenas como foco um intenso estudo acadêmico, mas também abrange variadas áreas tecnológicas (GREINER E WENDORFF, 2007).

A Figura 1 representa a importância que vem assumindo a técnica de eletrofiação, referenciando o crescente número de trabalhos publicados na base de dados SCOPUS.

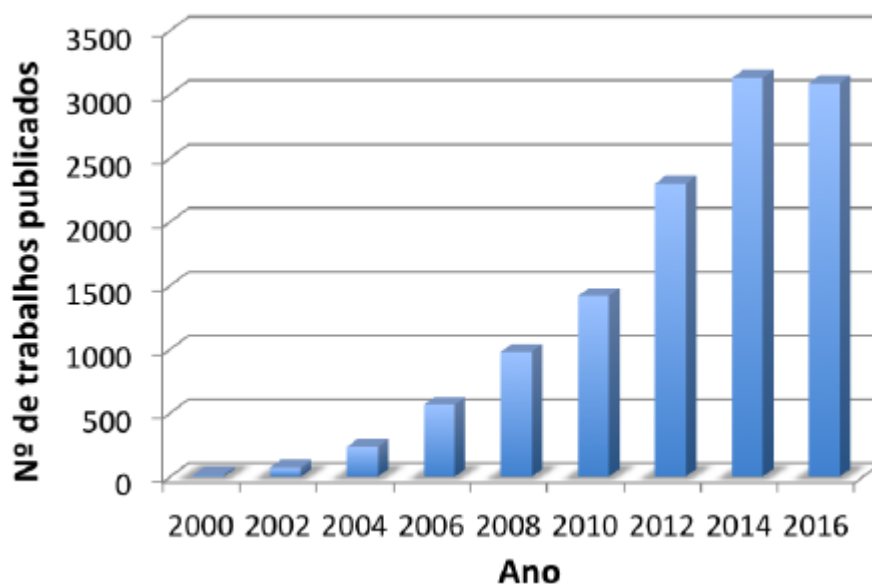


Figura 1. Relação entre o número de trabalhos publicados durante o período de 2000 a 2016 utilizando o termo “*Electrospinning*” na base de dados SCOPUS (SANTOS, 2017).

A Figura 1 evidencia o crescimento de 16 trabalhos publicados e indexados no ano 2000 para um total de 3000 trabalhos referentes ao ano 2016, conforme pesquisa na base de dados SCOPUS.

A Figura 2 representa um esquema do funcionamento de um sistema de eletrofiação (*electrospinning*).

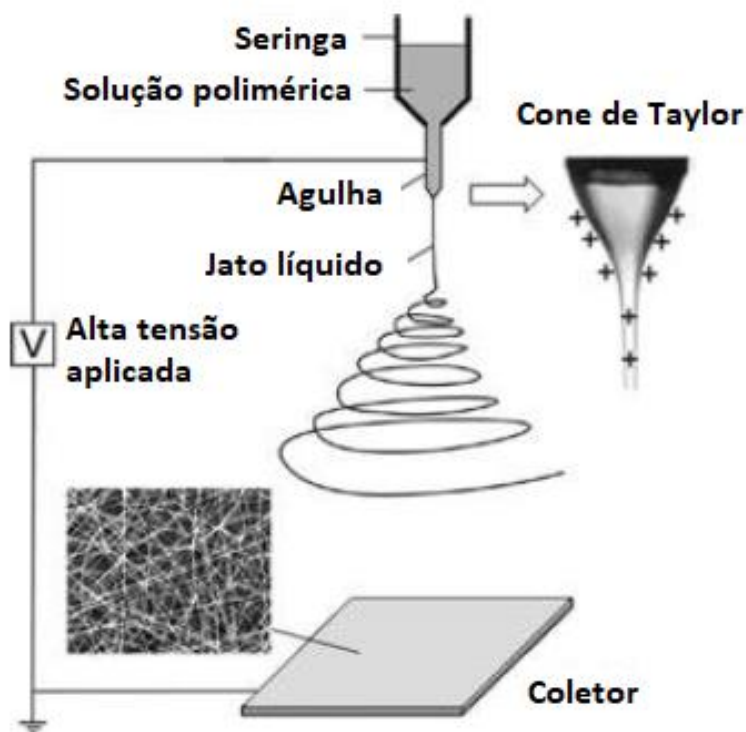


Figura 2. Ilustração esquemática do funcionamento básico do *electrospinning* (LI et al., 2001. Adaptado).

A Figura 2 representa os três componentes principais do funcionamento do *electrospinning*: uma fonte de alta tensão, uma agulha metálica e um coletor condutor. A solução polimérica contida na seringa é bombeada até a extremidade da agulha por uma bomba anexada ao sistema de forma a controlar a taxa de vazão, para que esta seja estável e constante. Quando a alta tensão é aplicada, ocorre a indução de carga na gota formada na extremidade da agulha, na qual a solução polimérica se mantém pela tensão superficial. Como resultado deste fenômeno, a solução da extremidade da agulha sofre a

ação de duas forças eletrostáticas majoritárias. Uma delas é a repulsão eletrostática entre as cargas superficiais e isso fará com que a solução comece a distorcer-se de forma a iniciar a formação do Cone de Taylor. A outra delas consiste na força de Coulomb exercida por um campo elétrico externo. Quando as forças eletrostáticas de ação repulsiva superam a tensão superficial presente na gota, a solução é ejetada da extremidade da agulha e o processo de eletrofiação é iniciado. Conforme o solvente é evaporado, é formado um fio fino e alongado. Com o contínuo alongamento desse fio, são formadas fibras em escala micrométrica e nanométrica ao serem depositadas no coletor metálico (LI et al., 2001).

A Figura 3 representa um segmento de jato de *electrospinning* carregado

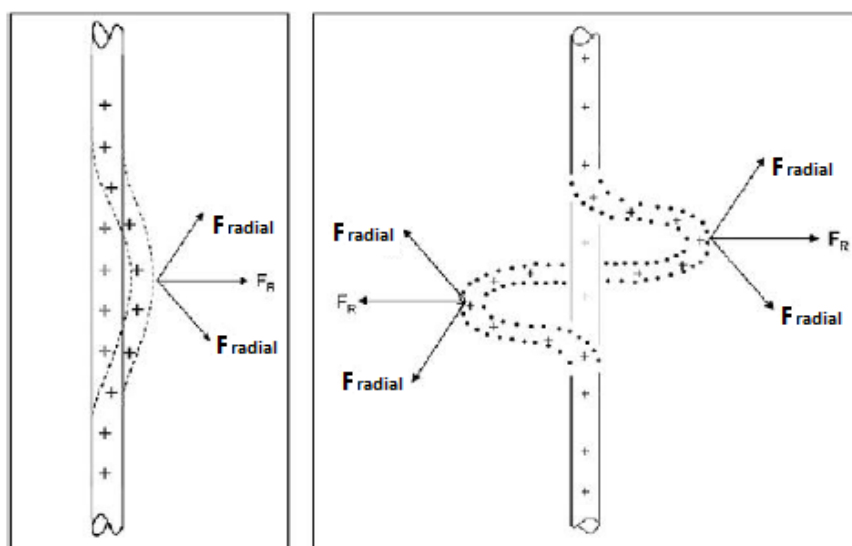


Figura 3. Princípio da formação do Cone de Taylor (DARRELL E ALEXANDER, 2008. Adaptado).

Quando o jato de solução é formado, o alongamento de cada segmento, devido às forças eletrostáticas atuantes, faz com que o diâmetro do fio de solução continue diminuindo, e a instabilidade de cargas causa um tipo de deformação radial no jato. Essa instabilidade continua a se repetir nos segmentos resultantes, e isso vai aumentando o diâmetro do jato formado (DARRELL E ALEXANDER, 2008). Este fenômeno é representado de forma esquemática na Figura 4.

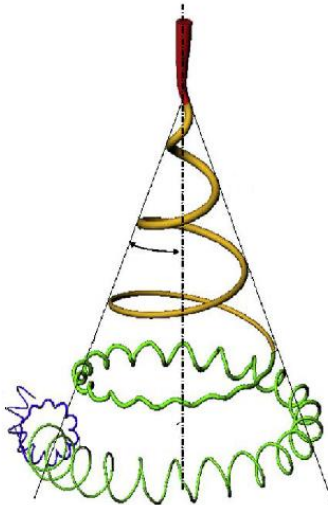


Figura 4. Ilustração das etapas de formação de um Cone de Taylor simplificado (DARRELL E ALEXANDER, 2008. Adaptado).

Os parâmetros de eletrofiação podem ser classificados em três categorias distintas, os quais permitem modificar a morfologia das fibras obtidas no experimento, bem como suas propriedades mecânicas. As propriedades da solução fazem referência à condutividade ou densidade de cargas, tensão superficial, viscosidade ou concentração, massa molecular média do polímero, constante dielétrica. Os parâmetros do aparelho dizem respeito à força do campo aplicado ou tensão, distância agulha-coletor, taxa de vazão, composição e geometria do coletor, assim como estrutura da agulha. Já os parâmetros que se referem ao ambiente são basicamente temperatura e umidade (ROCKTOTPAL E MANJUSRI, 2013).

A viscosidade/concentração da solução é um parâmetro de grande impacto na determinação no tamanho e morfologia de fibras advindas de soluções poliméricas. O diâmetro das fibras eletrofiadas tendem a aumentar e a quantidade de defeitos observados tende a diminuir com a utilização de soluções mais concentradas (PHAM et al., 2006).

Um aumento na condutividade ou densidade de cargas da solução polimérica pode ser usado com a finalidade de obter-se fibras mais uniformes com uma menor quantidade de *beads* (defeitos) observados. Na maioria dos polímeros, o aumento na condutividade proporciona a formação de fibras com diâmetros menores (PHAM et al., 2006).

A relação entre a massa molecular média do polímero e a morfologia e tamanho das fibras obtidas é decorrente do fato que um aumento da massa molecular média pode propiciar a formação de fibras mais finas, e com uma menor quantidade de defeitos (PHAM et al., 2006).

Em geral, eletrofiações utilizando taxas de vazão com valores mais baixos resultam na formação de fibras com valores de diâmetros inferiores. A utilização de taxas de vazão elevadas pode levar a fibras com maior quantidade de *beads*, e são maiores as chances de as fibras serem depositadas no coletor metálico sem a total evaporação dos solventes (PHAM et al., 2006).

Aplicando-se uma tensão não elevada, espera-se a formação de uma gota de solução na extremidade da agulha com a formação de um jato à partir do Cone de Taylor com a obtenção de fibras livres de *beads* (assumindo que a força do campo elétrico seja suficiente para superar a tensão superficial). Com a aplicação de valores de tensão muito elevados, eventualmente o jato pode ser originado da gota formada na extremidade da agulha sem a formação prévia do Cone de Taylor e isso causa a formação de fibras com um grande número de defeitos (*beads*) (PHAM et al., 2006).

A composição e geometria do coletor são fatores cruciais no processo de eletrofiação, já que quanto maior for a sua condutividade, maior será a dissipação das cargas das fibras formadas. No caso de as cargas não serem dissipadas (utilizando-se coletores que não são feitos de materiais condutores), as fibras irão se repelir entre si e isto causará a formação de um material com maior porosidade (PHAM et al., 2006).

Pode-se ainda citar como parâmetros de eletrofiação que contribuem para a modificação da morfologia das fibras obtidas os parâmetros ambientais como temperatura e umidade, que afetam diretamente o processo de eletrofiação. O aumento da temperatura causa a formação de fibras com menores valores de diâmetro e este fato é atribuído a uma diminuição na viscosidade da solução polimérica. Já o aumento na umidade favorece a formação de pequenos poros na superfície do material eletrofiado (PHAM et al., 2006).

No presente estudo, soluções de um derivado de celulose, um acetato de celulose, foram submetidas a eletrofiação.

1.2 Celulose

A celulose é um polissacarídeo conhecido por estar presente na composição da parede celular de inúmeras plantas e na madeira. É vasta a empregabilidade deste polímero na construção (madeira) e na produção têxtil como aplicações primordiais da humanidade. Após Anselme Payen, químico francês, ter obtido êxito em isolar e caracterizar tal polímero em 1870, houve um aumento da gama de possibilidades de sua utilização, como a produção de outros polímeros a partir de modificações químicas em sua cadeia (ZUGENMAIER, 2008).

A Figura 5 representa a estrutura da cadeia polimérica da celulose.

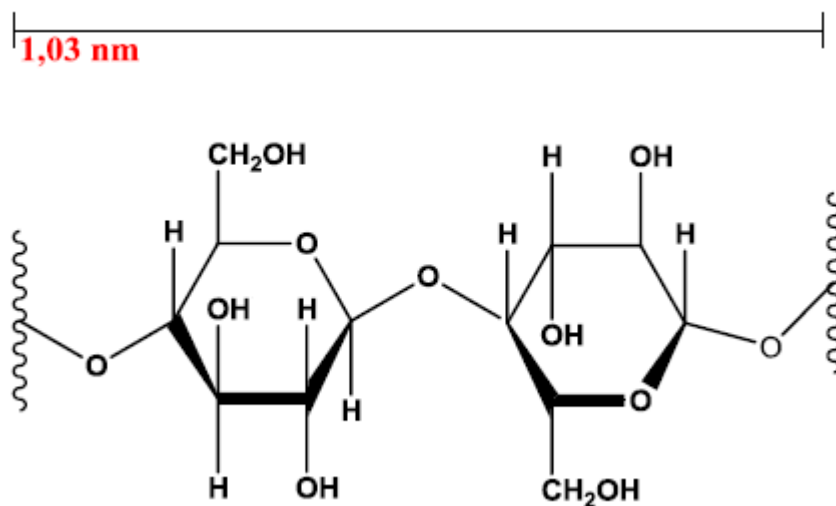


Figura 5. Estrutura da celulose (RODRIGUES, 2014. Adaptado).

As ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila de uma cadeia (intramoleculares) e entre cadeias poliméricas adjacentes (intermoleculares) faz com que as ligações que unem os anéis de glicose (ligações glicosídicas) possuam estabilidade, além de favorecer

uma configuração linear da cadeia de celulose. Este fenômeno confere rigidez às cadeias, e ocorre com maior intensidade nas regiões cristalinas (TASHIRO E KOBAYASHI, 1991).

A Figura 6 representa uma esquematização das ligações hidrogênio na estrutura da celulose.

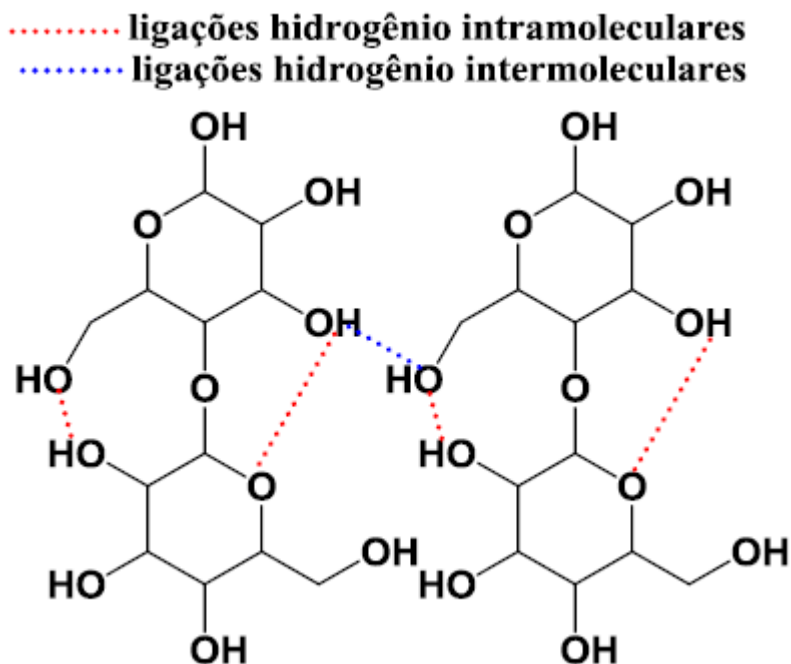


Figura 6. Representação das ligações de hidrogênio presentes da celulose (RODRIGUES, 2014. Adaptado).

Como ocorre a decomposição térmica da celulose abaixo do seu hipotético ponto de fusão, além de ser insolúvel em água e em inúmeros outros solventes devido à presença das ligações hidrogênio intermoleculares e intramoleculares (Figura 6), a conversão em ésteres de celulose, como os acetatos, favorece a obtenção de materiais que se solubilizem mais facilmente e possam ser utilizados no estado fundido (KOSAKA, 2007).

1.3 Acetato de Celulose

A substituição dos grupos hidroxila por outros grupos envolve a quebra das ligações hidrogênio, e a forma com que os substituintes estão dispostos no polímero depende da facilidade com que o reagente consegue acessar os sítios em que se encontram os grupos hidroxila da celulose durante a reação. Essa reação de conversão é descrita pelo grau de substituição (GS), o qual diz respeito ao número de grupos hidroxila que foram derivatizados. O valor pode ser compreendido entre 0 e 3,0, sendo que atingido o valor de 3,0 o éster de celulose terá passado por uma completa conversão. Para GS entre 0,5 e 1,0, é esperado que o polímero seja solúvel em água. Já para GS com valores maiores, espera-se uma tendência à solubilidade em solventes orgânicos (MORGADO, 2009).

A Figura 7 representa a estrutura do acetato de celulose.

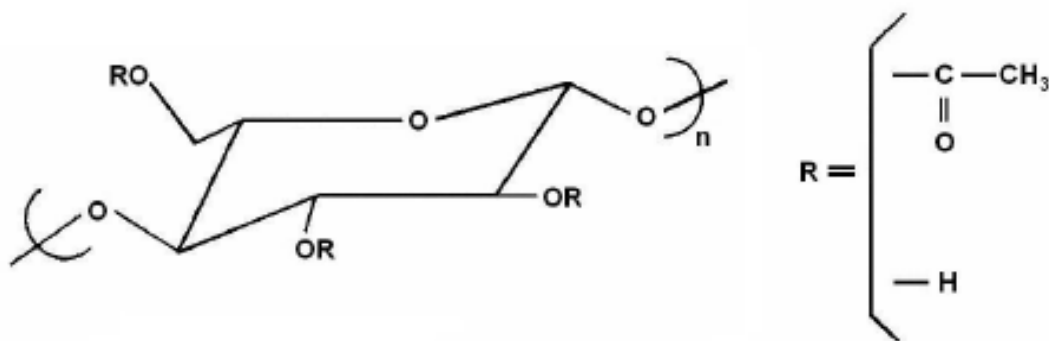


Figura 7. Representação da unidade estrutural do acetato de celulose (MORGADO, 2009).

O valor de GS altera as propriedades do acetato de celulose, como a quantidade das ligações de hidrogênio, estabilidade térmica e transição vítrea. O grau de polimerização médio também impacta as propriedades do polímero, sendo que “n” (Figura 7) dependerá do grau de polimerização médio da celulose de partida (MORGADO, 2009).

A transição vítrea ,uma das propriedades do acetato de celulose que altera-se com a variação do valor do GS como citado anteriormente, caracteriza a passagem do estado vítreo (rígido) para o estado elastomérico (com cadeias poliméricas com maior mobilidade). Esta transição envolve segmentos que se encontram nos domínios não cristalinos, no caso de o polímero possuir cristalinidade. O intervalo de temperatura em que esta transição ocorre nos domínios não cristalinos define a temperatura de transição vítrea (*glass temperature*, Tg). Nas regiões cristalinas os segmentos estão ordenados, as interações intermoleculares são mais intensas que nas regiões não cristalinas, e a energia necessária para conferir mobilidade aos segmentos é maior. O intervalo de temperatura em que esta transição ocorre nos domínios cristalinos define a temperatura de fusão (*melting temperature*, Tm) O acetato de celulose é uma escolha importante dentre a variedade de polímeros disponíveis para se eletrofiar, porque é um dos ésteres de celulose comerciais mais utilizados para vários fins, por exemplo como membranas semipermeáveis para diálises, ultrafiltração e osmose reversa devido à facilidade com que filmes com estrutura porosa são obtidos. Porém, a obtenção de nanofibras a partir do acetato de celulose depende de uma seleção apropriada tanto de solventes específicos para eletrofiação (NISTA, et al., 2012), como de condições apropriadas para eletrofiação.

1.4 Objetivo

Este estudo teve por objetivo a obtenção de mantas (*mats*) constituídas por fibras ultrafinas e nanofibras *via* eletrofiação de acetato de celulose comercial (GS em torno de 2,5), considerando diferentes proporções dos solventes tetraidrofurano (THF) e dimetilacetamida (DMAc), de concentração de soluções e de parâmetros de processamento.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O material de partida utilizado, acetato de celulose, foi gentilmente cedido, na forma de grânulos, pelo grupo Rhodia Solvay (São Paulo, S.P.).

Os solventes utilizados foram o tetraidrofurano (THF) (Labsynth) com teor de pureza 99,0% e N-N-Dimetilacetamida (DMAc) (Sigma Aldrich) com teor de pureza 99,5%.

2.2 Métodos

No processo de pulverização dos grânulos de acetato de celulose, utilizou-se um moinho Retsch-MM400. Os grânulos foram armazenados nas cápsulas do moinho e imersas em nitrogênio líquido por aproximadamente 10 min. Posteriormente, as duas cápsulas foram colocadas no moinho de modo que a programação para a pulverização envolveu um tempo de 3 min. e frequência de 15 s^{-1} .

2.2.1 Caracterizações do Acetato de Celulose

2.2.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN¹H)

Utilizou-se para esta análise o aparelho Bruker, Avance III sob as condições de 80°C, 200 MHz e 392 varreduras. Dissolveu-se a amostra de acetato de celulose em Dimetilsulfóxido Deuterado (DMSO-d₆) – Cambridge Isotope Laboratories, Inc., com o armazenamento de uma proporção de 10 mg.mL^{-1} em tubos de 5 mm de diâmetro. Com a necessidade de deslocar os sinais referentes à presença de água na amostra para valores superiores à região espectral de interesse, foram adicionadas 3 gotas de ácido trifluoroacético antes do início do procedimento.

2.2.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Utilizou-se o equipamento da marca BOMEM, modelo MB102 para esta análise. A obtenção de espectros para o acetato de celulose envolveu o preparo de uma pastilha de brometo de potássio (KBr) com a proporção de aproximadamente 1 mg da amostra para 100 mg de KBr.

2.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

O aparelho RINT2000 (Wide Angle Goniometer) foi utilizado para a obtenção de um difratograma da amostra de acetato de celulose. Utilizou-se as seguintes condições para esta etapa da caracterização: velocidade de varredura de $2^{\circ}.\text{min}^{-1}$, tensão de 50 kV, corrente de 100 mA, Linha K, $L = 1,542 \text{ \AA}$ e radiação de cobre (Cu).

2.2.1.4 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria envolveu o equipamento Shimadzu TGA50. As condições em que a análise de uma amostra de 8 mg de acetato de celulose foi submetida foram: fluxo de aquecimento de $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, intervalo de trabalho de 25 a 700°C , porta amostra de platina e fluxo de N_2 de $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

2.2.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O Calorímetro Exploratório Diferencial utilizado para esta análise foi Shimadzu DSC50 considerando uma atmosfera de nitrogênio (N_2) de fluxo $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, intervalo de trabalho de 25 a 450°C , porta amostra de alumínio e utilizou-se uma amostra de 4 mg de acetato de celulose.

2.2.1.6 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

A massa molar ponderal média (M_w) do acetato de celulose foi avaliada usando o equipamento cromatográfico Shimadzu utilizando-se índice de refração diferencial, RID-20 A, e uma pré-coluna PLgel + coluna PLgel 500 A. A fase móvel consistiu no uso de THF, fluxo de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura de 35°C e pressão de $65 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$. A solução correspondeu a $0,005 \text{ g}$ de acetato de celulose para 2 mL de THF, e utilizou-se um volume de injeção (loop) de $20 \mu\text{L}$. Os padrões de poliestireno – American Polymer de massas molares utilizados na construção da curva de calibração foram: 770.000 , 435.500 , 330.000 , 66.000 , 30.300 , 22.000 , 11.600 , 7.000 , 3.250 e $2.450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2.2 Condições de *Electrospinning*

Utilizou-se o equipamento de eletrofiação de modelo EC-DIG da IME Technologies (Geldrop, Holanda). A Figura 8 apresenta o equipamento utilizado.

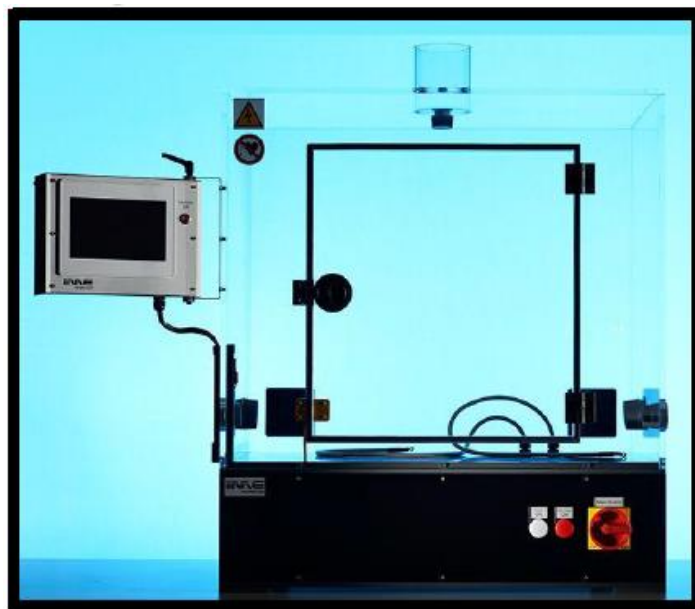


Figura 8. Fotografia do equipamento usado para eletrofiação de soluções de acetato de celulose (Fonte: <http://www.imetechnologies.nl/Products/Platforms/ECDIG/>).

2.2.2.1 Preparo das Soluções

A fim de se determinar o tempo de dissolução do polímero acetato de celulose no conjunto de solventes DMAc e THF, foram feitos testes variando-se a porcentagem em massa de polímero em volumes fixos dos solventes e variando-se os volumes dos solventes na solução sem variar a massa de acetato de celulose. Nos experimentos utilizando-se 8% em massa de acetato de celulose num volume de 3 mL de solução e as proporções dos solventes DMAc: THF de 1:9, 2:8 e 3:7, observou-se que o tempo de dissolução correspondeu a aproximadamente 10 h. Nos experimentos em a proporção dos solventes fixada foi de 7:13 e as massas de polímero utilizadas foram de 8, 9 e 10%, notou-se que o tempo de dissolução não foi alterado.

O acetato de celulose foi previamente seco por 4 h numa estufa de circulação e renovação de ar MA 037 – Marconi, na qual a temperatura foi de aproximadamente 105°C.

As soluções preparadas a fim de se explorar as melhores condições de eletrofição estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação das soluções utilizadas no processo de eletrofiação considerando o volume de 3 mL de solução.

Amostra (código de referência)	% de acetato de celulose em massa	Proporção de DMAc	Proporção de THF
CA _{8_1/9}	8	1	9
CA _{8_3/17}	8	3	17
CA _{8_2/8}	8	2	8
CA _{8_5/15}	8	5	15
CA _{8_3/7}	8	3	7
CA _{8_7/13}	8	7	13
CA _{8_4/6}	8	4	6
CA _{8_1/1}	8	1	1
CA _{7_7/13}	7	7	13
CA _{9_7/13}	9	7	13
CA _{10_7/13}	10	7	13
CA _{11_7/13}	11	7	13

2.2.2.2 Processo de Eletrofiação

As soluções foram inseridas em tubos capilares de diâmetro interno de 1,00 mm e diâmetro externo de 1,60 mm conectados a agulhas de diâmetro interno de 0,45 mm, utilizando-se uma bomba que permite o controle da vazão de solução liberada no sistema. A temperatura e umidade relativa foram controlados utilizando-se um aparelho de ar-condicionado e um dispositivo desumidificador de ar. A temperatura média foi de (27,3 ±

1,5) °C e a umidade relativa média foi de $(44,9 \pm 5,9)\%$. O tempo médio dos experimentos foi de 3 h para que houvesse material depositado suficiente para favorecer as tentativas de retirada dos *mats* das lamínulas de vidro. Foram realizados testes para a determinação dos melhores parâmetros de processo variando-se a tensão, vazão e distância agulha-coletor.

2.2.2.3 Armazenamento dos *Mats*

Os *mats* foram armazenados em papel alumínio à temperatura ambiente em dessecadores, sendo previamente secos em estufa de circulação de ar em uma temperatura de aproximadamente 105°C durante 4 h para a realização das análises.

2.2.3 Caracterização dos *Mats*

2.2.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Utilizou-se o equipamento da marca BOMEM, modelo MB102 para esta análise. A obtenção de espectros para os *mats* envolveu o preparo de uma pastilha de brometo de potássio (KBr) com a proporção de aproximadamente 1 mg da amostra para 100 mg de KBr. O KBr foi previamente seco a 120°C por 1 h em estufa de circulação de ar.

2.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento utilizado para a obtenção das micrografias por esta análise foi ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com um detector OXFORD (model 7060), feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I probe correspondendo a 200 pA. As amostras utilizadas foram recobertas com uma camada fina de ouro (material condutor) de 6 nm em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e foram mantidas em dessecador para serem utilizadas na análise. A metalização foi feita

utilizando uma pressão na câmara de $2,00 \times 10^{-2}$ mbar, corrente de 60 mA e taxa de deposição de $0,60 \text{ nm.s}^{-1}$. As micrografias obtidas foram tratadas utilizando-se o software de processamento de imagem ImageJ 1.45 (National Institutes of Health, Bethesda, Estados Unidos), sendo que o diâmetro médio das fibras foi determinado à partir de três micrografias diferentes referentes a cada amostra.

2.2.3.3 Ensaio de Resistência à Tração

Esta análise envolveu a utilização do equipamento de modelo Q800 da TA instruments, temperatura de 25°C e o modo tensão. As amostras de dimensão 6,4 mm de largura e 5 mm de comprimento passaram pelas condições de pré-carga 0,0001 N, pelo método de 1 N.min^{-1} -18 N e a garra utilizada foi a de tensão para filmes. A análise foi feita em duplicata para cada amostra.

2.2.3.4 Ângulo de Contato (AC)

Este parâmetro foi medido de acordo com o ângulo de contato dinâmico entre uma gota de água deionizada e a superfície de cada amostra de dimensões aproximadas de 1 cm de largura e 1 cm de comprimento. O equipamento utilizado foi o goniômetro CAM 200 da KSV Instruments (Helsinque, Finlândia) e o software de análise de imagem utilizado foi CAM 2008. A análise se passou a temperatura ambiente de 25°C , sendo $4 \mu\text{L}$ o volume da gota depositada sobre a superfície dos *mats*. Os parâmetros de processamento consistiram na obtenção de um total de 500 imagens em um intervalo de 1 s entre elas. O início do cálculo do ângulo de contato em função do tempo para os dois lados da gota foi após 1 s do contato imediato da gota de água com o substrato.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Acetato de Celulose

3.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN¹H)

Esta análise espectroscópica permite calcular o grau de substituição (GS) do acetato de celulose, um parâmetro importante, pois, por exemplo, o número de grupos hidroxila derivatizados afeta algumas propriedades, como a solubilidade dos acetatos em solventes diversificados (MORGADO, 2009). A Figura 9 representa o espectro de RMN¹H obtido para o acetato de celulose.

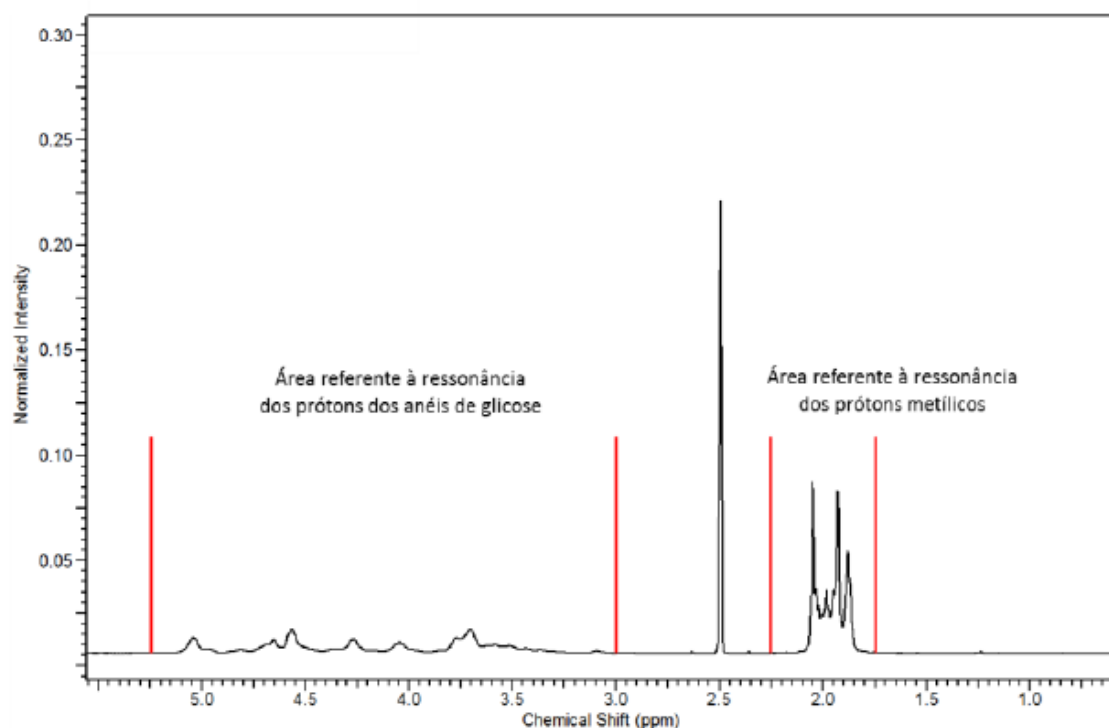


Figura 9. Espectro de RMN¹H para o acetato de celulose.

Relacionando-se a soma das integrais referentes à área da ressonância dos prótons do anel glicosídico (2,90-5,10 ppm) com a soma referente à área da ressonância dos prótons metílicos (1,70-2,20 ppm), é possível obter um valor para o GS (EDGAR et al., 1995) do acetato de celulose de acordo com a equação 1.

$$GS = \frac{7 \times I_{H,metila}}{3 \times I_{H,UAG}}$$

Eq. 1

$I_{H,metila}$ refere-se à integral dos prótons metílicos do grupo acetato e $I_{H,UAG}$ refere-se à integral dos prótons do anel de glicose (unidade anidroglicosídica-UAG).

Dessa forma, calculou-se as áreas e o GS utilizando as informações acima e os resultados estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do cálculo do GS para o acetato de celulose

$I_{H,metila}$	$I_{H,UAG}$	GS
10,00	9,28	2,5

Considerando que o valor do GS para o acetato de celulose pode variar entre 0 e 3, ou seja, sem hidroxilas derivatizadas (corresponde a celulose), ou tri substituído por grupos acetilas, o valor obtido de 2,5 significa que o material possui elevado GS.

3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

O espectro obtido da análise espectroscópica na região do infravermelho está mostrado na Figura 10.

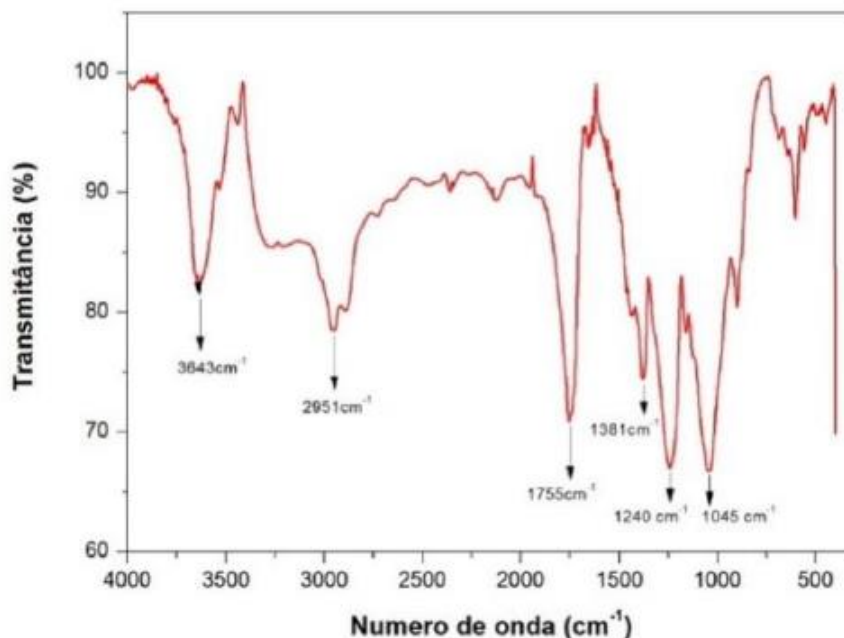


Figura 10. Espectro na região do infravermelho para o acetato de celulose.

As bandas de absorção indicadas na Figura 10 e as possíveis atribuições estão indicadas na Tabela 3.

Tabela 3. Possíveis atribuições das principais bandas do acetato de celulose (Pávia, et al. 2013)

Número de onda (cm ⁻¹)	Possível atribuição
3600	Deformação axial (O-H) grupos hidroxílicos
2956	Deformação axial (C-H) grupos CH ₂ e CH ₃
1756	Deformação axial (C=O)
1375	Deformação axial (C-CH ₃)
1236	Deformação axial (C-H) grupo acetila
1041	Deformação axial (C-O-C)

As bandas localizadas na faixa de número de onda de 3100 cm^{-1} a 3750 cm^{-1} são de baixa intensidade e estão relacionadas aos grupos hidroxila não substituídos do acetato de celulose. A banda de maior intensidade de número de onda aproximado 1755 cm^{-1} pode ser atribuído à carbonila do grupo acetato. A banda de número de onda em torno de 1240 cm^{-1} pode ser relacionada à deformação axial da ligação C-O do grupo acetato. A banda localizada aproximadamente em 1381 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação C-H referente ao grupo metil do acetato (HE et al., 2009). A banda em aproximadamente 2956 cm^{-1} refere-se às deformações axiais dos grupos CH_2 e CH_3 . A banda em torno de 1236 cm^{-1} pode ser associado à ligação axial C-H do grupo acetila. A banda em 1041 cm^{-1} está relacionado à deformação axial C-O-C.

3.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Como no acetato de celulose existem grupos hidroxila da celulose de partida que não foram derivatizados, existem diversificadas interações intra e intermoleculares que afetam o arranjo cristalino e que podem propiciar vários graus de ordem. As características do material podem ser visualizadas no difratograma de raios X representado na Figura 11.

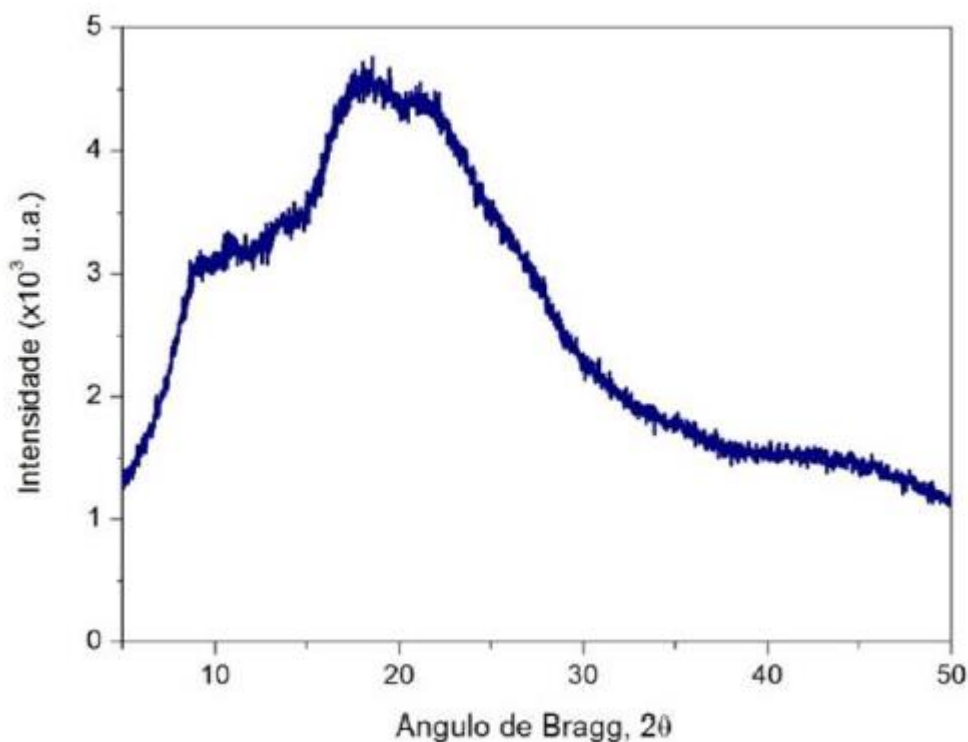


Figura 11. Difratoograma de raios-X para o acetato de celulose.

Utilizando-se a equação de Buschle-Diller-Zeronian (Eq. 2) , é possível determinar o índice de cristalinidade de uma amostra de acetato de celulose (BUSCHLE-DILLER et al., 1992).

$$I_c = 1 - \frac{I_{\text{mín}}}{I_{\text{máx}}} \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo $I_{\text{mín}}$ a intensidade do pico de mínimo de difração ($2\theta =$ entre 18° e 19° para celulose do tipo I e $2\theta =$ entre 13° e 15° para celulose do tipo II) e refere-se à região não cristalina da celulose. Já $I_{\text{máx}}$ é a intensidade do pico de máximo de difração ($2\theta =$ entre 22° e 23° para celulose do tipo I e $2\theta =$ entre 18° e 22° para celulose do tipo II), sendo que se trata da região cristalina da celulose. Neste estudo, esta equação foi usada para estimar a cristalinidade do acetato de celulose.

Os dados e resultado para índice de cristalinidade da amostra de acetato de celulose estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Cálculo do índice de cristalinidade para o acetato de celulose.

	Intensidade ($\times 10^3$ u.a.)	Ângulo de Bragg (2θ)	Índice de Cristalinidade (%)
$I_{\text{mín}}$	3,13	11,63	32
$I_{\text{máx}}$	4,62	18,34	

O resultado obtido para a amostra de acetato de celulose, índice de cristalinidade de 32%, indica que a cristalinidade da amostra com GS de 2,5 não é muito elevada comparando-se com índice de cristalinidade da celulose mercerizada de 73% (MORGADO, 2009). Os grupos acetila são mais volumosos que os grupos hidroxila e ocasionam maior afastamento entre as cadeias poliméricas, o que torna as interações intermoleculares menos intensas.

3.1.4 Termogravimetria (TG)

Esta técnica termoanalítica envolve a variação da massa da amostra em função da temperatura.

Assim, é possível avaliar a decomposição térmica de uma amostra por meio da termogravimetria. A Figura 12 mostra as curvas TG e dTG (respectiva derivada) obtida para uma amostra de acetato de celulose.

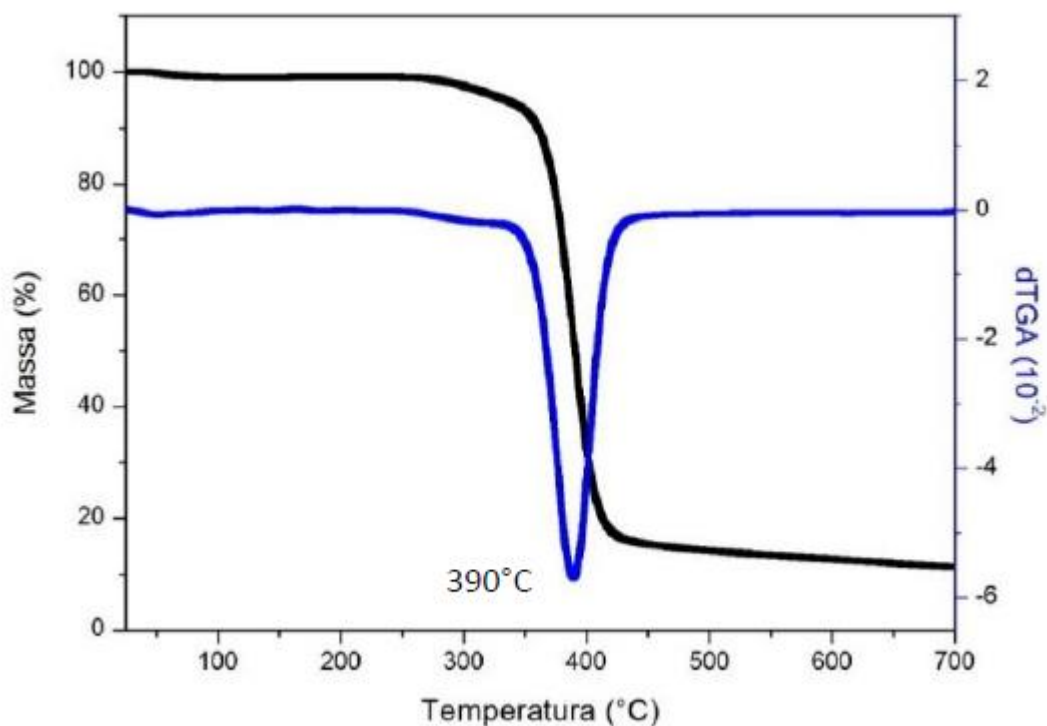


Figura 12. Curvas TG e dGT da amostra de acetato de celulose.

Foi possível observar pequena perda de massa entre 25°C e 110°C, a qual pode ser atribuída devido à volatilização da água oriunda de umidade residual. A decomposição térmica do acetato de celulose ocorreu no intervalo entre 260°C e 472°C (tabela 5). Reações de desacetilação ocorrem aproximadamente em 320°C, sendo a clivagem da ligação éster e remoção simultânea do grupo acetila (HUANG; LI, 1998; LI et al. 2001 apud MORGADO, 2009).

Tabela 5. Resultados da análise termogravimétrica para o acetato de celulose.

Amostra	Início da decomposição- T_i (°C)	Final da decomposição- T_f (°C)	Perda de massa (T_f-T_i) (%)	Temperatura de pico em dTG- T_p (°C)
Acetato de celulose	260	472	84	390

O pico observado em 390°C na curva DTG indica a temperatura em que foi máxima a velocidade de decomposição do acetato de celulose.

3.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica DSC acompanha a variação de energia entre a amostra e a referência (termicamente inerte). Para um processo endotérmico, ocorre absorção de calor e inflexão na curva. Para um processo exotérmico, ocorre liberação de calor e um aumento do fluxo de calor representado na curva (CAVALHEIRO et al., 1995). A curva obtida para a amostra de acetato de celulose está mostrada na Figura 13.

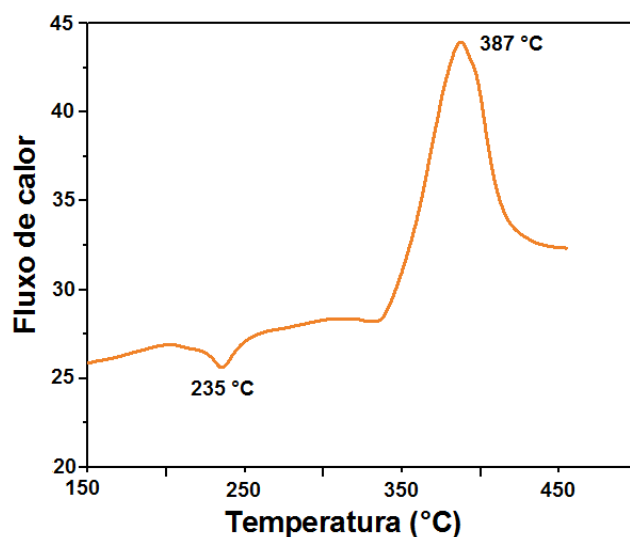


Figura 13. Curva DSC para uma amostra de acetato de celulose. Fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e intervalo de temperatura de 25°C a 450°C.

Devido à dificuldade em se obter uma curva DSC com linha base bem estabelecida a partir de 25°C, somente o intervalo 150°C-450°C está sendo mostrado. Esta análise será repetida. O pico endotérmico localizado em 235°C pode ser atribuído à fusão dos domínios cristalinos da amostra, e possui relativamente baixa intensidade, devido ao relativamente baixo índice de cristalinidade (32%, Tabela 4) não ser elevado. Destaca-se que a transição térmica de fusão em polímeros é relacionada aos domínios cristalinos. No

intervalo entre 350°C e 400°C é possível notar um pico exotérmico de alta intensidade, decorrente da decomposição térmica da amostra de acetato de celulose, confirmando o resultado obtido na análise TG.

3.1.6 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

A análise de cromatografia de exclusão por tamanho foi feita para determinação da massa molar média do acetato de celulose. A Figura 14 mostra o cromatograma obtido.

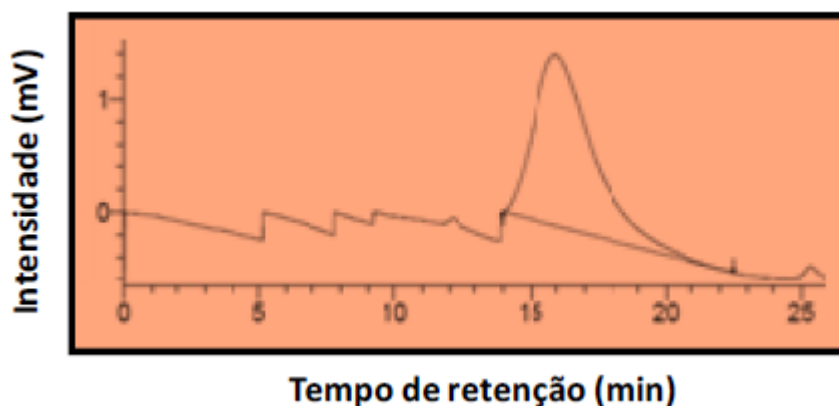


Figura 14. Cromatograma(SEC) do acetato de celulose.

O cromatograma representado na Figura 14 não apresenta boa linha base, mas permitiu o cálculo aproximado das massas molares médias (ponderal, M_w , e numeral, M_n) e da polidispersividade (M_w/M_n) para o acetato de celulose(Tabela 6).

A massa molar numeral média é definida pela razão entre a massa total do sistema polimérico e o número total de moléculas no sistema, ou seja, leva mais em consideração o número de cadeias. A massa molar ponderal média leva em conta mais a massa das cadeias presentes em cada fração. A polidispersividade é definida pela razão entre as duas massas molares (M_w/M_n) e o valor pode ser igual ou maior que 1. Quando os valores correspondentes às massas molares se igualam a 1, significa que todas as cadeias poliméricas possuem o mesmo comprimento (CANEVAROLLO, 2003).

Tabela 6. Resultados da SEC para o acetato de celulose.

Massa Molar Numeral Média (M_n) (g.mol ⁻¹)	Massa Molar Ponderal Média (M_w) (g.mol ⁻¹)	Polidispersividade (M_w/ M_n)
81.1351	179.042	2,2

Para o acetato de celulose o valor da polidispersividade igual a 2,2 (Tabela 6) pode ser considerado com razoável, ou seja, as frações de cadeias presentes na amostra não apresentavam variação acentuada nas respectivas massas molares.

3.2 Caracterização dos *Mats*

A Figura 15 representa um *mat* (CA 7,7/13) no coletor metálico após o processo de eletrofição.

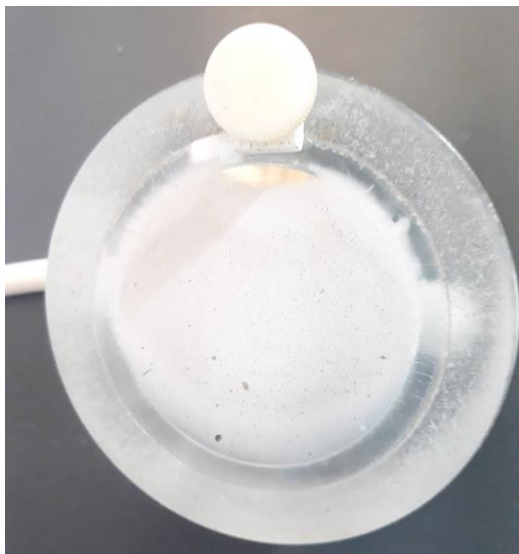


Figura 15. Representação de *mat* no coletor metálico.

3.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 16 apresenta os espectros na região do infravermelho para os *mats* obtidos a partir das soluções CA_{7_7/13}, CA_{8_7/13} e CA_{11_7/13}. Tendo em vista que todos os *mats* obtidos são constituídos por acetato de celulose, somente três foram analisados.

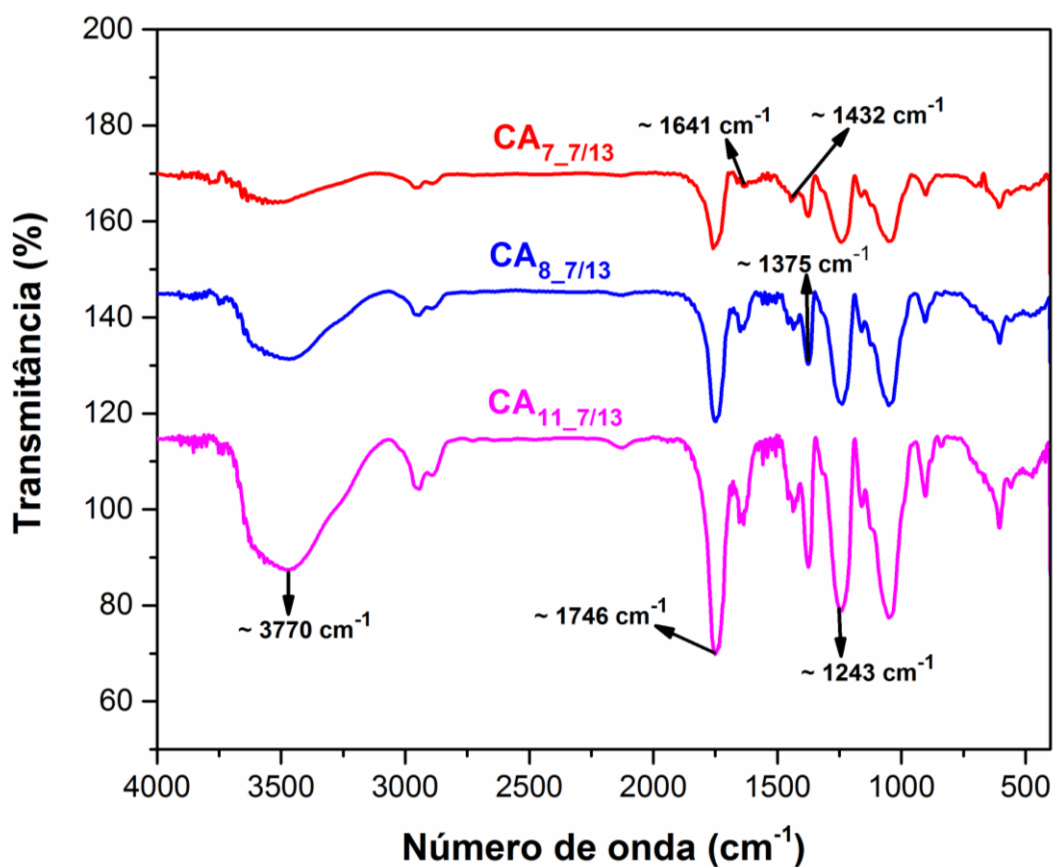


Figura 16. Espectros na região do infravermelho para os *mats* obtidos a partir das soluções CA_{7_7/13}, CA_{8_7/13} e CA_{11_7/13}.

Os espectros representados na Figura 16 apresentam fortes bandas de absorção aproximadamente em 1746 cm^{-1} e 1243 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas à carbonila e grupos acetila, respectivamente. As bandas em aproximadamente 1375 cm^{-1} e 1432 cm^{-1} podem associar-se às vibrações simétricas e assimétricas do grupo metila (ZHOU et al., 2011). A banda de absorção em aproximadamente 3770 cm^{-1} é proveniente da deformação axial da ligação -OH das hidroxilas não acetiladas (MORGADO, 2009), e também da absorção referente a umidade presente, como também indicado pela banda observada em 1641 cm^{-1} . Comparando-se a Figura 16 com a Figura 10, que apresenta o espectro na região de infravermelho do acetato de celulose de partida, é possível notar que não houve mudanças significativas quanto às bandas presentes.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A eletrofiação de soluções de acetato de celulose nos solventes DMAc/THF envolveu a variação dos parâmetros de processamento (tensão e vazão) (i), da proporção dos solventes (ii) e da massa de acetato de celulose (iii). A escolha das melhores condições será justificada a seguir com base nas micrografias obtidas na ordem em que os testes foram realizados em laboratório. O volume das soluções preparadas foi de 3 mL, as quais permaneceram sob agitação durante 10 h em média para a dispersão total do soluto. A distância agulha-coletor selecionada para todos os experimentos foi de 20 cm de acordo com os testes realizados, pois esta favoreceu a obtenção de *mats* com maior uniformidade em comparação com as outras distâncias testadas (10, 15 25 e 30 cm). A temperatura média foi de $(27,3 \pm 1,5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a umidade relativa média do ar foi de $(44,9 \pm 5,9)\%$.

i. Variação dos parâmetros de processamento (tensão e vazão)

A Tabela 7 apresenta as condições em que foi possível testar os parâmetros de processamento tensão e vazão. A duração dos testes de tensão foi de 5 min e de vazão foi de 30 min.

Tabela 7. Parâmetros testados para as soluções CA_{8_1/9} e CA_{8_5/15} especificadas na Tabela 1.

Amostra	Condição	Tensão (kV)	Vazão ($\mu\text{L.mL}^{-1}$)
CA _{8_1/9}	1	15	15
CA _{8_1/9}	2	15	10
CA _{8_1/9}	3	15	5
CA _{8_5/15}	4	15	5
CA _{8_5/15}	5	20	5
CA _{8_5/15}	6	25	5

A Figura 17 apresenta as micrografias dos *mats* obtidos via eletrofição de soluções, usando as condições apresentadas na Tabela 7. O cálculo dos diâmetros médios foi realizado com o auxílio da ferramenta de imagem *Image J*.

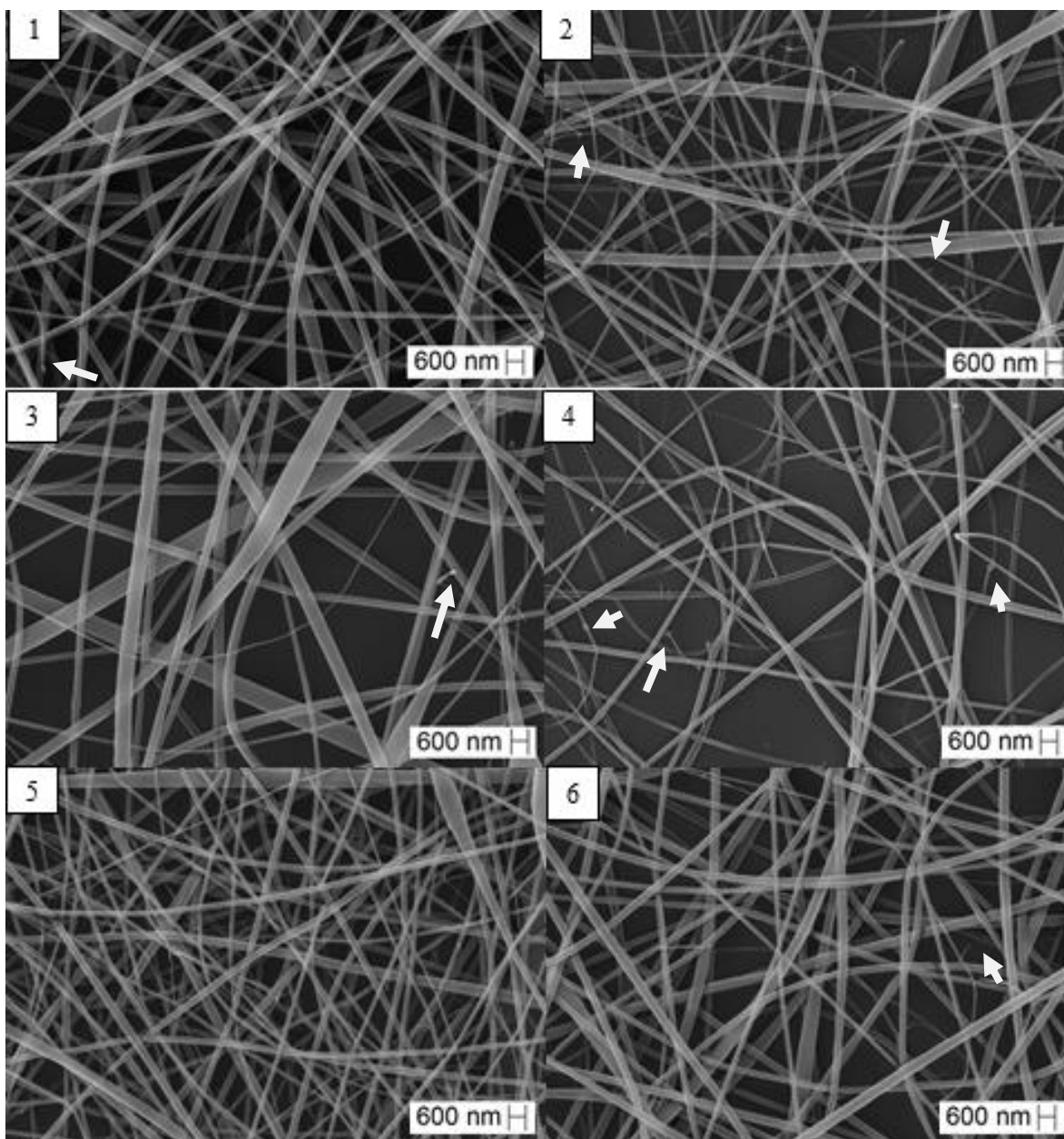


Figura 17. Micrografias dos parâmetros testados para as soluções CA_{8_1/9} e CA_{8_5/15} (especificados na Tabela 7).

A Figura 18 apresenta os histogramas referentes ao diâmetro calculado utilizando-se as micrografias da Figura 17.

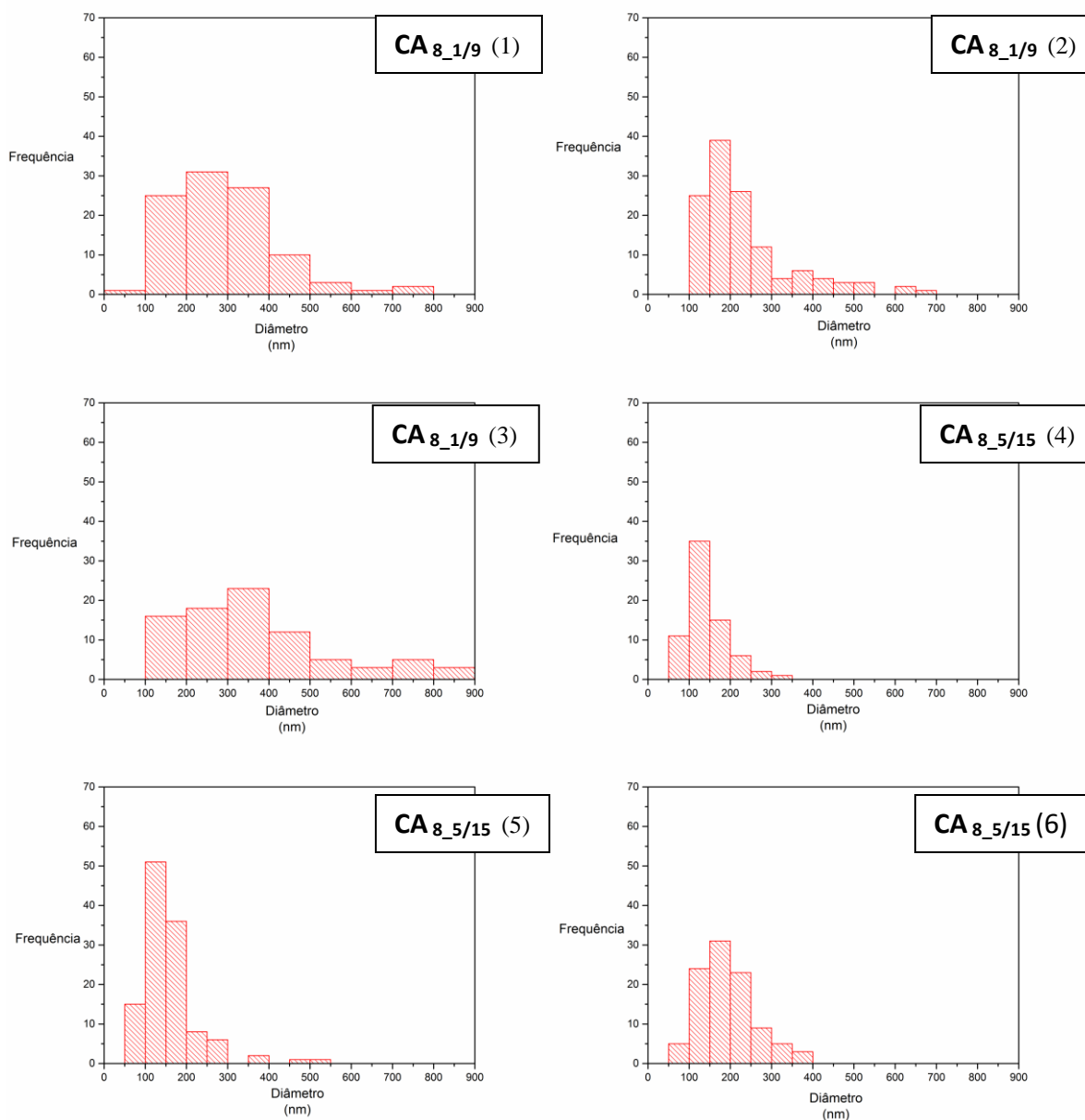


Figura 18. Histogramas referentes às micrografias mostradas na Figura 17.

Os histogramas mostrados na Figura 17 apresentam o intervalo de diâmetros analisados para cada amostra e a frequência de ocorrência dos mesmos. É possível observar que houve a formação de fibras submicrométricas, ou ultrafinas, com diâmetro menor ou igual à 900 nm e nanométricas, com diâmetro menor ou igual à 100 nm.

A Tabela 8 apresenta os diâmetros médios e os erros calculados para os *mats* obtidos, utilizando-se o programa *Image J*.

Tabela 8. Diâmetros e erros calculados para as micrografias referentes aos mats obtidos para as soluções CA_{8_1/9} e CA_{8_5/15} nas condições especificadas na Tabela 7.

Amostra	Condição	Diâmetro Médio (nm)
CA _{8_1/9}	1	288±128
CA _{8_1/9}	2	235±117
CA _{8_1/9}	3	369±188
CA _{8_5/15}	4	144±51
CA _{8_5/15}	5	156±72
CA _{8_5/15}	6	192±65

Observando-se a Figura 17 e a Tabela 8 verifica-se que mantendo constante a porcentagem em massa de acetato de celulose e as porcentagens dos solventes em solução, foi possível variar os parâmetros tensão e vazão de forma a obter-se *mats* com valores de diâmetro, uniformidade e quantidade de defeitos, como achatamento das fibras, *beads*, e ramificações, distintos.

A Figura 17 permite observar que, dentre os valores de tensão testados (condições 1, 2 e 3), a condição 3 se mostrou a mais favorável, considerando-se a maior homogeneidade das fibras obtidas. As três condições testadas resultaram em micrografias com fibras de morfologias semelhantes, sem achatamento e mínima formação de *beads* e ramificações (indicadas por setas na figura). Com relação aos valores de vazão testados (condições 4, 5 e 6), a condição 5 se mostrou a mais favorável, por apresentar fibras mais uniformes, homogêneas, praticamente sem a formação de *beads* e ramificações, e a quantidade de material depositado na lamínula de vidro foi consideravelmente superior em comparação com as micrografias das condições 4 e 6.

A Tabela 8 permite notar que o aumento da tensão resultou em um aumento do diâmetro médio das fibras obtidas. No caso da variação da vazão utilizada, não houve uma

relação direta ou inversamente proporcional com relação à variação do diâmetro médio das fibras obtidas.

A partir do previamente discutido, definiu-se os parâmetros tensão de 20 kV e vazão de 5 $\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ como os mais convenientes e que foram utilizados em (ii) e (iii).

ii. Variação da proporção dos solventes

A Tabela 9 apresenta as condições para os testes de diferentes proporções dos solventes. A duração dos testes foi de 3 h.

Tabela 9. Condições testadas variando-se a proporção dos solventes de soluções especificadas na Tabela 1.

Amostra	Condição	Porcentagem de Solventes (DMAc/THF)
CA _{8_1/9}	7	10/90
CA _{8_3/17}	8	15/75
CA _{8_2/8}	9	20/80
CA _{8_5/15}	10	25/75
CA _{8_3/7}	11	30/70
CA _{8_7/13}	12	35/65
CA _{8_4/6}	13	40/60
CA _{8_1/1}	14	50/50

A Figura 19 apresenta as micrografias dos mats obtidos usando na eletrofição as condições descritas na Tabela 9. Utilizou-se o programa Image J para o cálculo dos diâmetros médios.

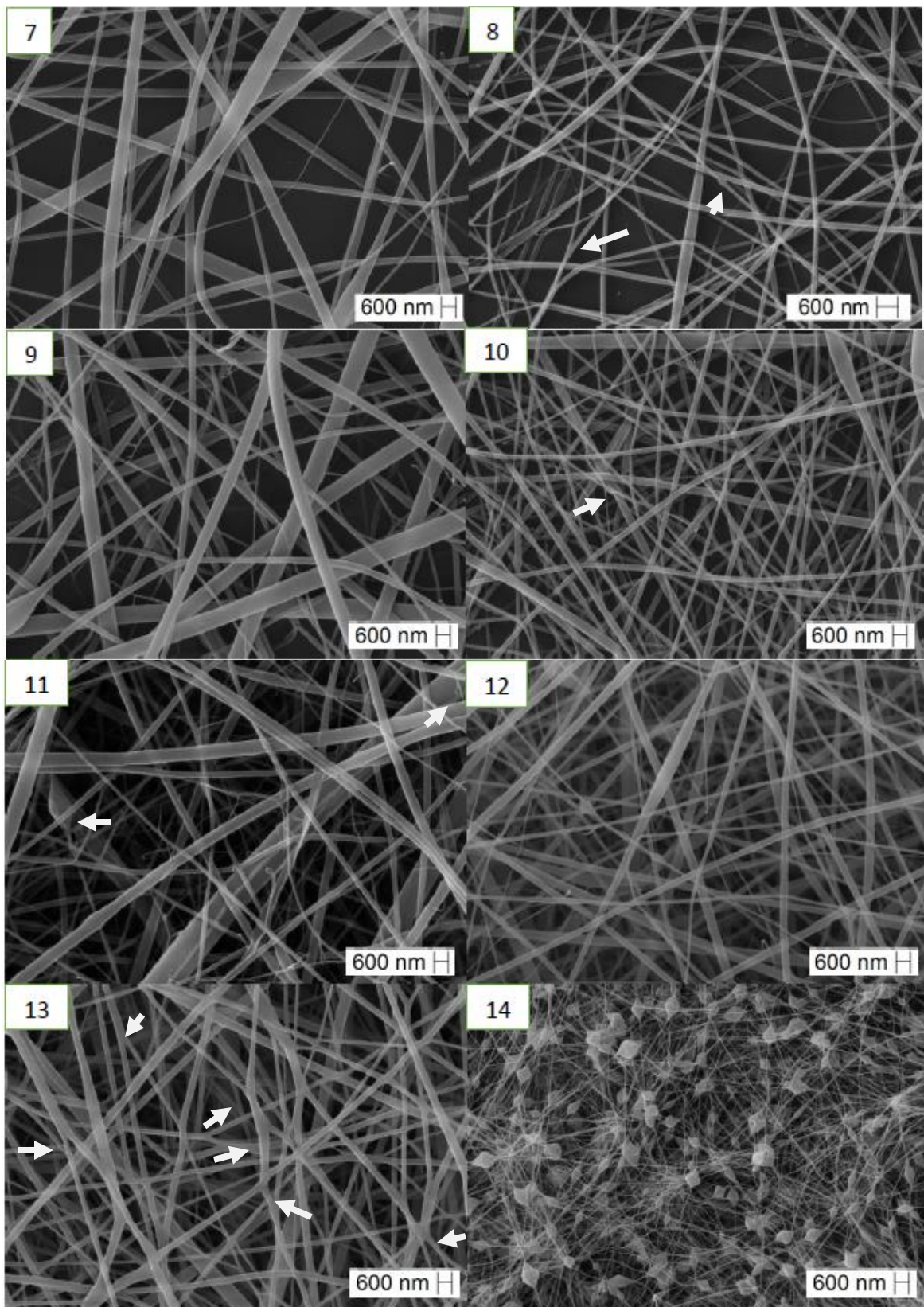


Figura 19. Micrografias dos mats obtidos a partir da eletrospiação de soluções usando os parâmetros especificados na Tabela 9.

Usando os histogramas (figura não mostrada) gerados a partir das micrografias mostradas na Figura 19, foram gerados os dados da Tabela 10, a qual apresenta os diâmetros médios e os erros calculados para os *mats* obtidos utilizando-se o programa *Image J*.

Tabela 10. Diâmetros e erros calculados para as micrografias obtidas usando as condições especificadas na Tabela 9.

Amostra	Condição	Diâmetro Médio (nm)
CA _{8_1/9}	7	369±188
CA _{8_3/17}	8	137±42
CA _{8_2/8}	9	256±138
CA _{8_5/15}	10	156±72
CA _{8_3/7}	11	177±56
CA _{8_7/13}	12	198±50
CA _{8_4/6}	13	175±55
CA _{8_1/1}	14	-----

Observando-se a Figura 19 e a Tabela 10 verifica-se que é possível obter *mats* com morfologias distintas e valores de diâmetro distintos ao manter constante a porcentagem em massa de acetato de celulose e as porcentagens dos solventes em solução. A Figura 18 permite observar que as micrografias correspondentes às condições 7, 8, 9 e 11 apresentam uma densidade de fibras formadas inferior às outras condições testadas. A micrografia da condição 13 apresenta considerável quantidade de defeitos em relação às ramificações e à homogeneidade das fibras obtidas. Na micrografia que diz respeito à condição 14 observa-se que o aumento significativo da proporção de DMAc para 50% fez com que não houvesse ao menos a formação de fibras, mas sim de aglomerados os quais não possibilitaram o cálculo do diâmetro médio do material obtido. Comparando-se as micrografias das condições 10 e 12 é possível notar que as morfologias da rede de fibras

formada são semelhantes, porém a condição 12 apresenta uma densidade de fibras superior com menor quantidade de defeitos como *beads* e ramificações. Dessa maneira, a condição considerada mais conveniente para os testes de variação da porcentagem em massa de material polimérico em solução foi a condição 12, que corresponde a 35% de DMAc e 65% de THF num total de 3 mL de solução.

A Tabela 10 permite notar que não houve correlação entre a variação da porcentagem dos solventes em solução e a variação do diâmetro médio das fibras obtidas.

iii. Variação da concentração do acetato

A Tabela 11 apresenta a numeração usada para indicar as condições para os testes de diferentes porcentagens em massa de polímero em solução. A duração dos testes foi de 3 h.

Tabela 11. Condições testadas variando-se a porcentagem em massa do acetato em soluções especificadas na Tabela 1.

Amostra	Condição	% de acetato de celulose em massa
CA _{7_7/13}	15	7
CA _{8_7/13}	16	8
CA _{9_7/13}	17	9
CA _{10_7/13}	18	10
CA _{11_7/13}	19	11

A Figura 20 representa as micrografias dos *mats* obtidos a partir da eletrofiação de soluções usando as condições apresentadas na Tabela 11. O cálculo dos diâmetros médios foi realizado com o auxílio da ferramenta de imagem *Image J*.

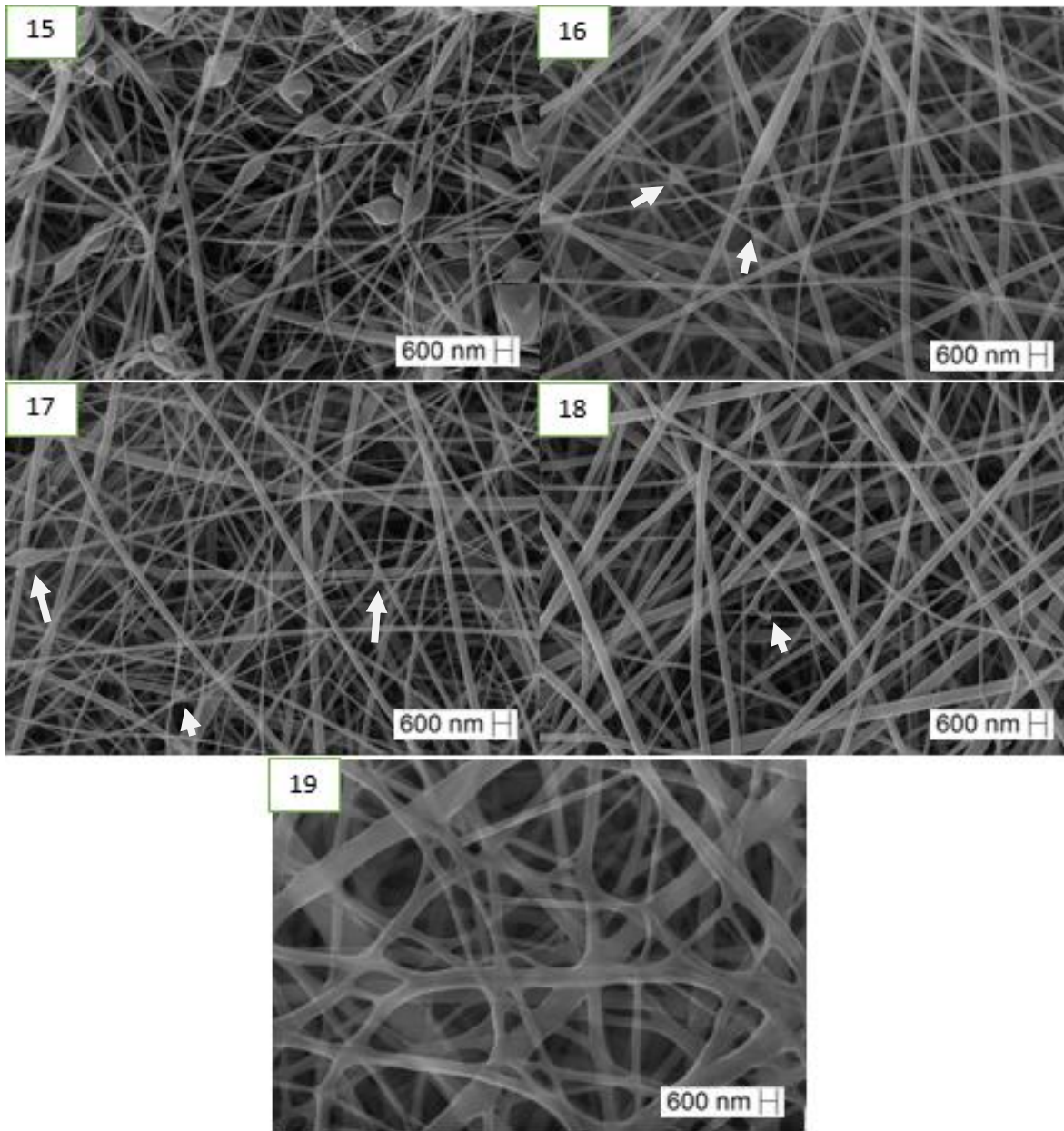


Figura 20. Micrografias dos mats obtidos usando os parâmetros especificados na Tabela 11.

A Tabela 12 apresenta os diâmetros médios e os erros calculados para os *mats* obtidos utilizando-se o programa *Image J*.

Tabela 12. Diâmetros e erros calculados para as micrografias mostradas na Figura 19 para os mats obtidos a partir das condições especificadas na Tabela 11.

Amostra	Condição	Diâmetro Médio (nm)
CA _{7_7/13}	15	133±43
CA _{8_7/13}	16	198±50
CA _{9_7/13}	17	157±45
CA _{10_7/13}	18	179±55
CA _{11_7/13}	19	336±94

Observando-se a Figura 20 e a Tabela 12 verifica-se que variando-se a massa de polímero em solução, é possível obter-se *mats* com valores de diâmetro e morfologia diferentes.

A Figura 20 mostra que a micrografia que corresponde à condição 15 apresentou uma rede de fibras com alto grau de heterogeneidade em comparação com as demais condições, pois possui grande quantidade de *beads*, além de fibras descontínuas e irregulares. Observando-se a micrografia referente às condições 16, 17 e 18, é possível notar que não há grandes diferenças quanto à morfologia da rede de fibras, porém a condição 18 apresentou uma rede mais homogênea que as demais. A micrografia referente ao *mat* obtido usando a condição 19 difere significativamente das demais, já que apresenta alto grau de ramificação em sua morfologia.

A Tabela 12 mostra que a variação de porcentagem em massa de acetato de celulose afetou o diâmetro médio das fibras, sendo que a condição 19, que se refere à solução CA_{11_7/13} na qual se utilizou 330 mg de acetato de celulose num total de 3 mL de solução, apresentou um diâmetro médio muito superior aos demais, o que pode ser correlacionado com o elevado número de ramificações e morfologia diferenciada observada na Figura 20.

3.2.3 Propriedades de Tração: Resistência na Ruptura, Módulo e Alongamento

Destaca-se que as amostras de mats analisadas apresentam alta porosidade, não sendo esperados valores de propriedades de tensão comparáveis, por exemplo, àsquelas de filmes de acetatos de celulose. Esta análise foi realizada para se ter indicadores de como as propriedades observadas via MEV poderiam influenciar as propriedades de tensão.

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam os gráficos que reúnem as informações das curvas obtidas nos ensaios de resistência à tração, feitos em duplicata, para as amostras CA_{7_7/13}, CA_{8_3/7}, CA_{8_7/13}, CA_{8_4/6}, CA_{9_7/13}, CA_{10_7/13} e CA_{11_7/13}.

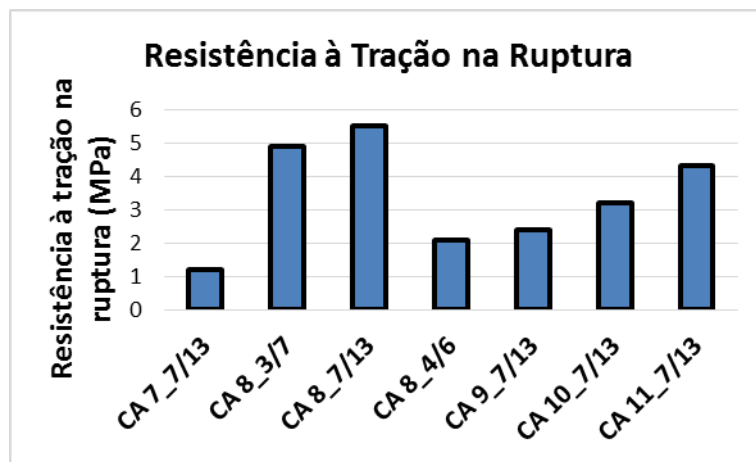


Figura 21. Resistência à Tração na ruptura das amostras CA_{7_7/13} (erro de $\pm 0,1$), CA_{8_3/7} (erro de $\pm 1,3$), CA_{8_7/13}, CA_{8_4/6} (erro de $\pm 0,9$), CA_{9_7/13} (erro de $\pm 2,3$), CA_{10_7/13} (erro de $\pm 0,5$) e CA_{11_7/13} (erro de $\pm 0,4$).

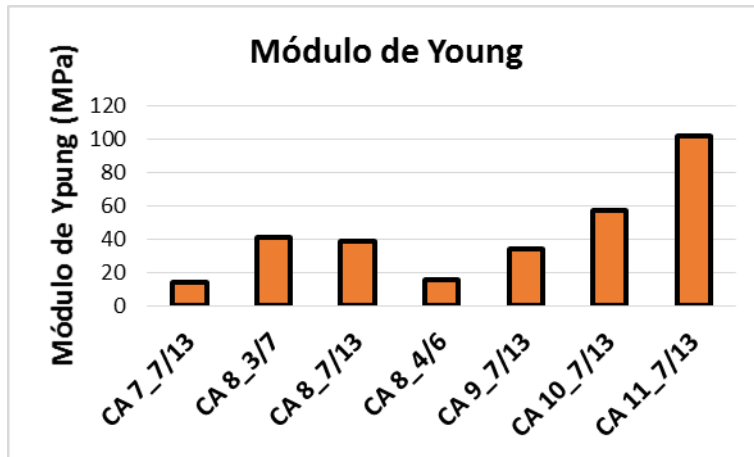


Figura 22. Módulo de Tração das amostras CA_{7_7/13} (erro de ±4,6), CA_{8_3/7} (erro de ±12,56), CA_{8_7/13}, CA_{8_4/6} (erro de ±8,27), CA_{9_7/13} (erro de ±36,91), CA_{10_7/13} (erro de ±14,46) e CA_{11_7/13} (erro de ±14,23).

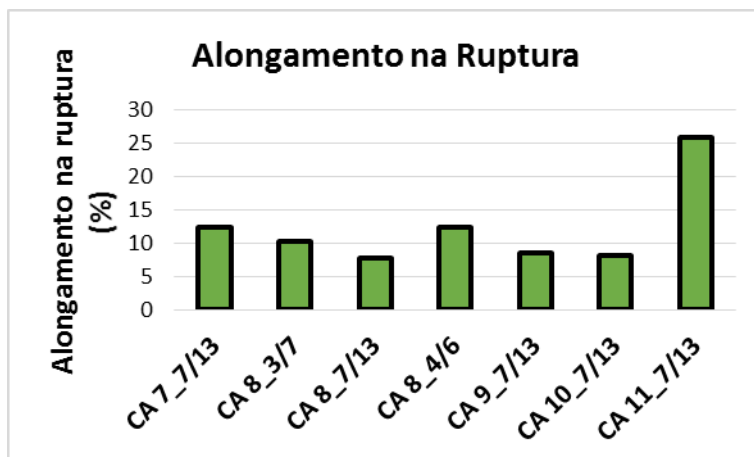


Figura 23. Alongamento na ruptura das amostras CA_{7_7/13} (erro de ±11,74), CA_{8_3/7} (erro de ±5,95), CA_{8_7/13}, CA_{8_4/6} (erro de ±5,97), CA_{9_7/13} (erro de ±9,01), CA_{10_7/13} (erro de ±5,11) e CA_{11_7/13} (erro de ±11,41).

As Figuras 21-23 mostram que o *mat* preparada a partir de solução 7% de acetato de celulose (CA_{7_7/13}) apresentou baixos valores nas propriedades de tensão, os quais aumentaram (Resistência à Tração na Ruptura e Módulo) quando a porcentagem usada passou para 8% (CA_{8_7/13}), provavelmente devido à maior porcentagem de fibras contidas no *mat*. Comparando as amostras CA_{8_4/6} e CA_{8_3/7} observa-se uma maior resistência à ruptura e maior Módulo para CA_{8_3/7}. Isto pode ser decorrente do fato que a

amostra **CA_{8_3/7}** apresentou fibras com valores de diâmetro inferiores (Tabela 9- condições 11 e 13). Com a redução do diâmetro médio das fibras, o alinhamento das cadeias na direção do eixo da fibra pode ter sido facilitada colaborando para com a melhora das propriedades mecânicas do material (Zhou, 2011). O mat **CA_{8_7/13}** foi o que apresentou a maior Resistência à Tração na Ruptura.

Comparando os mats em que a porcentagem de acetato foi modificada, e a razão DMAc/THF mantida em 7/13, **CA_{11_7/13}** apresentou valores de Resistência à Tração na Ruptura, Módulo e Alongamento na Ruptura superiores aos demais (**CA_{9_7/13}** e **CA_{10_7/13}**) (Figuras 21-23). Este mat, **CA_{11_7/13}**, apresentou os maiores valores Módulo de Tração e de Alongamento na Ruptura dentre todos os mats analisados, e um valor de Resistência à Tração na Ruptura intermediário (Figura 22). Este conjunto de propriedades deste mat pode ser decorrente do alto grau de ramificação, como observado na imagem obtida via MEV (Figura 21), e também de seu alto valor de diâmetro médio (Tabela 12).

3.2.4 Ângulo de Contato

A Figura 24 mostra os resultados obtidos para a análise do ângulo de contato (feito em triplicata) das amostras **CA_{7_7/13}**, **CA_{8_7/13}**, **CA_{9_7/13}**, **CA_{10_7/13}** e **CA_{11_7/13}**. O ângulo de contato de avanço (AC inicial) representa o ângulo de contato máximo, assim que a gota de água entra em contato com o substrato, e o ângulo de contato mínimo (AC final) representa o ângulo observado no final da análise.

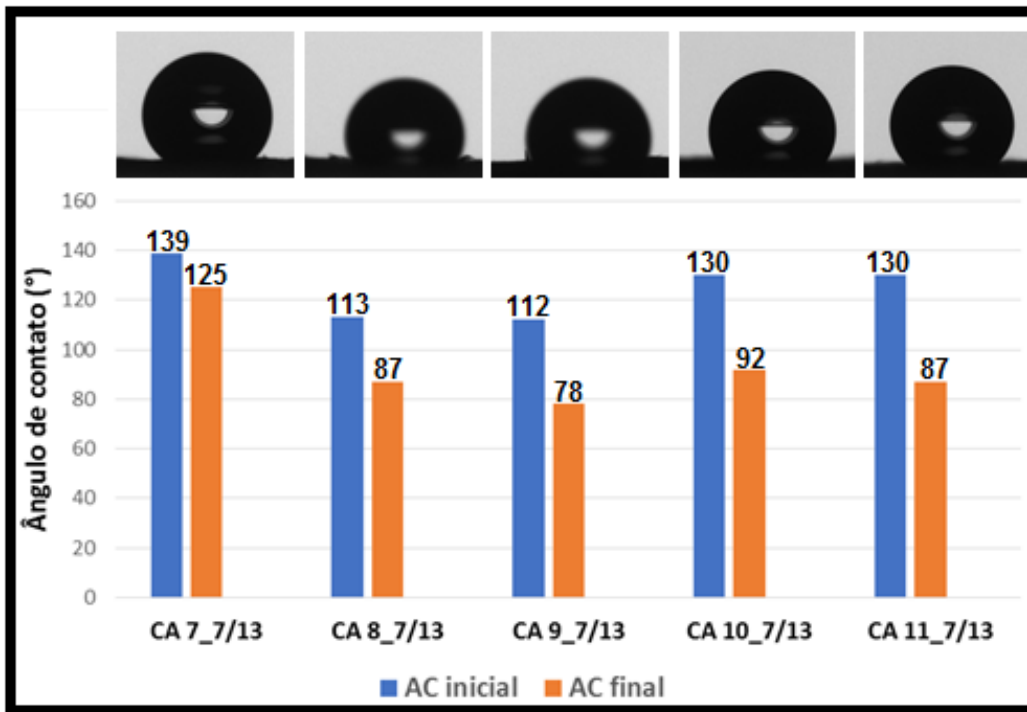


Figura 24. Medidas dos ângulos de contato de avanço e de recuo e imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície das amostras CA 7_7/13, CA 8_7/13, CA 9_7/13, CA 10_7/13 e CA 11_7/13.

A Figura 24 mostra a variação entre os ângulos de contato inicial e final das amostras CA 7_7/13, CA 8_7/13, CA 9_7/13, CA 10_7/13 e CA 11_7/13. Além disso, é possível associar essa variação com as imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície. Esta relação permite comparar o caráter hidrofóbico/hidrofílico das amostras. Os mats obtidos apresentam altos valores de AC inicial, com comportamento de material hidrofóbico ($\Theta > 90^\circ$), devido ao alto grau de substituição dos grupos hidrofílicos hidroxila, -OH, da celulose por grupos acetila (-COOCH₃) no acetato de celulose com GS = 2,5. As variações observadas nos ângulos podem ser decorrentes das diferentes porosidades e/ou diâmetros das fibras observadas nos diferentes mats.

A variação de valores nos ângulos ACinicial e ACfinal das amostras pode indicar a presença de grupos polares das fibras presentes na superfície dos mats, ou seja, hidroxilas que não foram substituídas e estão disponíveis para realizar ligações hidrogênio com as moléculas de água, durante o experimento (Santos, 2017).

4 CONCLUSÕES

A técnica de eletrofiação permitiu a obtenção de *mats* constituídos de fibras ultrafinas e nanofibras a partir de soluções de acetato de celulose nos solventes DMAc e THF. Variando-se os parâmetros de eletrofiação como tensão e vazão e também a massa de polímero e as porcentagens dos solventes em solução, foi possível analisar a contribuição de cada variável para a obtenção de *mats* com propriedades diversificadas. Dessa forma, foi possível atingir o objetivo inicial proposto, pois foram encontradas condições de eletrofiação que permitiram a retirada dos *mats* obtidos das lamínulas de vidro para a realização dos testes de tração, sendo também possível encontrar condições que levassem a fibras mais homogêneas e com menor quantidade de defeitos.

As proporções testadas foram, de solventes, DMAc:THF, 1:9, 3:17, 2:8, 5:15, 3:7, 7:13, 4:6 e 1:1 e, de CA, 7, 8, 9, 10 e 11% em massa. As condições que até o momento levaram aos melhores resultados foram a proporção 7:13 de solventes e 11% de CA, obtendo-se mat com fibras ultrafinas - diâmetro médio de (336 ± 94) nm, mínimo de (215 ± 94) nm e máximo de (577 ± 94) nm, livre de *beads*, *embora* e com elevado grau de ramificações, conforme observado nas imagens de MEV.

Este estudo terá continuidade, sendo a próxima etapa envolve a repetição de algumas análises descritas neste texto, como DSC, seguida de etapa em que se buscará a produção de *mats* com fibras orientadas em direção preferencial, usando-se para tal um coletor rotativo.

5 BIBLIOGRAFIA

CANEVAROLLO JR., SEBASTIÃO V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. ArtlibereEditora, p. 117-145, 2003.

DARRELL, H. R.; ALEXANDER, L. Y. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, vol. 49, p. 2387-2425, 2008.

ÉDER, T. G. CAVALHEIRO; MASSAO, IONASHIRO; SUSETE, T. BREVIGLIERI; GLIMALDO, MARINO; GILBERTO, O. CHIERICE. A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. **Química Nova**, vol. 18, n. 3, 1995.

EDGAR, K. J.; ARNOLD, K. M.; BLOUNT, W. W.; LAWNICZAK, J. E.; LOWMAN, D. W. Synthesis and properties of cellulose acetoacetates. **Macromolecules**, v. 28, p. 4122-4128, 1995

GREINER, A.; WENDORFF J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 5670-5689, 2007.

HE, J.; ZHANG, M.; CUI, S.; WANG, S. Y.; J. High-Quality Cellulose Triacetate Prepared from Bamboo Dissolving Pulp. **Appl. Polym. Sci.** 2009, 113, 456.

HUANG, M. R.; LI, X. G. Thermal Degradation of cellulose and cellulose esters. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 293-304, 1998 apud MORGADO, DANIELLA LURY. **Biocompósitos a partir de celulose de línter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

KOSAKA, P. M. **Aplicações e caracterização de ésteres de celulose**. Dissertação (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

LI, D.; XIA, Y. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, vol. 28, p. 325-347, 2001.

MORGADO, DANIELLA LURY. **Biocompósitos a partir de celulose de línter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

NISTA, S. V. G.; PERES, L.; D'ÁVILA, M. A.; SCHMIDT, F. L. Nanostructured membranes based on cellulose acetate obtained by electrospinning, part 1: Study of the best solvents and conditions by design of experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 126, p. 70-78, 2012.

PÁVIA, D. L.; LAMPMAN, GARY M.; KRIZ, GEORGE S.; JAMES, R. VYVYAN. Introdução à Espectroscopia. Cengage Learning, São Paulo, p. 15-98, 2013.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue Engineering**, vol. 12, nº 5, p. 211-1197, 2006.

ROCKTOTPAL, K.; NIRANJAN, K.; MANJUSRI, M. Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications. **Biotechnology Advances**, vol. 31, p. 421-437, 2013.

RODRIGUES, BRUNO VINÍCIUS MANZOLLI. **Valorização de fibras de sisal: síntese de ésteres de celulose e preparação de materiais**. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SANTOS, RACHEL PASSOS DE OLIVEIRA. **Valorização de biomassa lignocelulósica de polímero reciclado: materiais preparados a partir da eletrofiação de PET, fibra de sisal e seus componentes majoritários.** Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: Role of hydrogen bonds. **Polymer**, v. 32, n. 8, p. 1516-1526, 1991.

ZHOU, W.; HE, JIANXIN; CUI, S.; GAO, W. Studies os Electrospun Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes. **The Open Materials Science Journal**, vol. 5, p. 51-55, 2011.

ZUGENMAIER, P. History of cellulose research. In: Zugenmaier, P. (Ed.). Crystalline cellulose and derivatives. **Berlin: Springer** 2008. P. 7-51.