



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

VANESSA DE SOUZA VALERIO

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE ZINCO POR ELETROFIAÇÃO:
ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO PARA SOLUÇÕES POLIMÉRICAS DE
ACETATO DE CELULOSE E POLI (CAPROLACTONA) E O PRECURSOR
ACETATO DE ZINCO**

Campinas

2020

VANESSA DE SOUZA VALERIO

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE ZINCO POR ELETROFIAÇÃO:
ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO PARA SOLUÇÕES POLIMÉRICAS DE
ACETATO DE CELULOSE E POLI (CAPROLACTONA) E O PRECURSOR
ACETATO DE ZINCO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales

Coorientador: Prof. Dr. Renato Carajescov Nonato

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA VANESSA DE
SOUZA VALERIO, E ORIENTADA PELA
PROFa. Dra. ANA RITA MORALES

Campinas

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

V237o Valerio, Vanessa de Souza, 1990-
Obtenção de nanofibras de óxido de zinco por eletrospinning : estudo das condições de processo para soluções poliméricas de acetato de celulose e poli (caprolactona) e o precursor acetato de zinco / Vanessa de Souza Valerio. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Ana Rita Morales.
Coorientador: Renato Carajelescov Nonato.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrospinning. 2. Nanofibras. 3. Óxido de zinco. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Nonato, Renato Carajelescov, 1987-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Obtaining zinc oxide nanofibers by electrospinning : study of process conditions for polymer solutions of cellulose acetate and poly (caprolactone) and the precursor zinc acetate

Palavras-chave em inglês:

Electrospinning

Nanofibers

Zinc oxide

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

Silvia Vaz Guerra Nista

Thiago do Carmo Rufino

Data de defesa: 28-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-5376-8545>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1525105639535952>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado da aluna Vanessa de Souza Valerio, aprovada em 28 de fevereiro de 2020 pela comissão examinadora da defesa constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Ana Rita Morales – Presidente e Orientadora
FEQ / Unicamp

Dra. Silvia Vaz Guerra Nista
Faculdade de Americana

Dr. Thiago do Carmo Rufino
Dow Brasil Indústria e Comercio de Produtos Químicos Ltda

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*Aos meus pais e ao meu esposo, pelo incentivo e
apoio em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fé que me dá forças para enfrentar todas as dificuldades.

Aos meus pais, Pérola e Valdemir, por serem os melhores exemplos que eu poderia ter nesta vida.

Ao meu esposo, Rodrigo, pela sua compreensão e por me apoiar durante a execução deste trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Ana Rita Morales, por me dar esta oportunidade e por contribuir de maneira tão valiosa durante todo o projeto, permitindo que este trabalho fosse possível.

Ao meu co-orientador, Dr. Renato Carajescov Nonato, pelo imenso suporte em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila, por generosamente ceder o equipamento e o espaço em seu laboratório para a execução das eletrofições.

À Dra. Taís Helena Costa Salles pela grande ajuda e paciência durante os testes iniciais de eletrofição.

À empresa 3M do Brasil, por incentivar a ciência e a inovação, dando a liberdade e o suporte para que seus funcionários possam executar projetos externos.

À equipe do LRAC-FEQ por todas as análises realizadas e pela prestatividade.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo n. 147316/2017-0.

RESUMO

O crescente interesse pela obtenção de nanofibras eletrofiadas se deve à grande diversidade de aplicações possíveis, que vão desde seu uso em dispositivos eletrônicos a suportes para regeneração celular. O ZnO é um composto bactericida e possui propriedades ópticas e elétricas que tornam particularmente interessante seu uso em forma de fibras. Devido às inúmeras possibilidades de aplicações destas nanofibras, justifica-se o interesse de produção das mesmas a partir da técnica de eletrofição a fim de se obter fibras de diâmetros cada vez menores e com bom rendimento. Neste trabalho, foram obtidas nanofibras de ZnO por eletrofição utilizando acetato de zinco (ZnAc) como precursor e estudando dois polímeros a serem utilizados como veículo, sendo eles o acetato de celulose (CA) e a poli (caprolactona) (PCL), com posterior calcinação para a obtenção da nanofibra de ZnO. Na primeira etapa, foram conduzidas eletrofições de ZnAc com PCL e com CA, para definição do polímero que promoveria a obtenção das melhores fibras de ZnO. Os resultados obtidos demonstraram boa formação de nanofibras de ZnO utilizando o acetato de celulose e impossibilidade de produção destas fibras com PCL. Na segunda etapa do estudo, as concentrações de polímero e de precursor foram avaliadas através de um planejamento fatorial 2², onde foi escolhida a nanofibra contendo 21 % de CA e 8 % de ZnAc para a etapa seguinte. Na terceira e última etapa, os parâmetros de processo foram avaliados para definição das condições de vazão, voltagem e distância entre a agulha e o coletor que fornecessem fibras de menores diâmetros e sem defeitos. Este estudo permitiu a obtenção de nanofibras com morfologia uniforme e diâmetros entre 124 nm e 184 nm. Após a análise estatística dos resultados, foi comprovado que a maior voltagem aplicada e a menor distância entre a agulha e o coletor favoreceram a produção das fibras com menores diâmetros. Apesar do uso de CA como veículo na eletrofição de nanofibras cerâmicas ser incomum, este polímero mostrou alto potencial para esta finalidade, permitindo a obtenção de nanofibras de ZnO de morfologia uniforme, diâmetros entre 100 e 200 nm, e atingindo a concentração de até 14 % de precursor na solução a ser eletrofiada, favorecendo um bom rendimento do processo em comparação com outros trabalhos da literatura.

ABSTRACT

The growing interest in obtaining nanofibers from electrospinning process is due to the wide range of possible applications, from electronic devices to scaffolds for cell regeneration. ZnO is a bactericidal material and has optical and electrical properties that make its use in fiber form particularly interesting. Due to the several possibilities of applications of these nanofibers, the interest in producing them from the electrospinning technique is justified in order to obtain fibers of increasingly smaller diameters and to allow the addition of greater concentration of the precursor used for the formation of ZnO nanofibers. In this work, ZnO nanofibers were obtained by electrospinning using zinc acetate (ZnAc) as a precursor and studying two polymers to be used as a vehicle, the cellulose acetate (CA) and the poly(ϵ -caprolactone) (PCL), with subsequent calcination to obtain the ZnO nanofiber. In the first step, the electrospinning of ZnAc with PCL and with CA were performed, to define the polymer that enable better results in the final ZnO fibers. The results showed good formation of ZnO nanofibers using cellulose acetate and the impossibility of producing these fibers with PCL. In the second stage of the study, the polymer and precursor concentrations were evaluated through a factorial design 2^2 , where the nanofiber containing 21% CA and 8% ZnAc was chosen for the next step. In the third and last step, the process parameters were evaluated to define the flow, voltage and distance between the needle and collector that would provide fibers of smaller diameters and without defects. This study allowed the production of nanofibers with uniform morphology and diameters between 124 nm and 184 nm. After the statistical analysis, it was proved that the highest applied voltage and the shortest distance between the needle and the collector led to the production of fibers with smaller diameters. Although the use of CA as a vehicle in electrospinning of ceramic nanofibers is uncommon, this polymer showed high potential for this purpose, allowing the production of ZnO nanofibers with uniform diameter, between 100 and 200 nm, and reaching a percentage of up to 14% of the precursor in the solution to be electrospun, a good performance of the process in comparison with other works reported in the literature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da técnica de eletrofiação.....	20
Figura 2: Estrutura química da unidade repetitiva da poli (caprolactona).	30
Figura 3: Transformação da celulose em acetato de celulose.	31
Figura 4: Estrutura de wurtzita do óxido de zinco.....	32
Figura 5: Reação de obtenção do óxido de zinco a partir do acetato de zinco em temperaturas acima de 300 °C.....	32
Figura 6: Etapas do desenvolvimento do projeto.	37
Figura 7: Representação esquemática do equipamento de eletrofiação.	38
Figura 8: Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas com PCL antes da calcinação – a) composição 1; b) composição 2; c) composição 3, com ampliação de 3000 vezes.	50
Figura 9: Imagens de MEV das amostras após a calcinação a 500 °C – a) composição 1; b) composição 2; c) composição 3, com ampliação de 3000 vezes.....	51
Figura 10: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 700 °C - a) composição 1; b) composição 2.	52
Figura 11: Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas com CA – a) composição 4; b) composição 5, com ampliação de 3000 vezes.	53
Figura 12: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 500 °C da composição 4, com ampliação de 3000 vezes.	53
Figura 13: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 500 °C da composição 5 - a) aumento de 3000 vezes; b) aumento de 15000 vezes.....	54
Figura 14: Curvas do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento obtidos por DSC para o acetato de celulose.	56
Figura 15: Curva termogravimétrica e respectiva derivada da massa em relação à temperatura do acetato de celulose.	56
Figura 16: Curvas do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento obtidos por DSC para o PCL.....	57
Figura 17: Curva termogravimétrica e respectiva derivada da massa em relação à temperatura.	57
Figura 18: Nanofibras obtidas após a eletrofiação – a) composição 9; b) composição 10; c) composição 11.	60

Figura 19: Nanofibras após a calcinação – a) composição 9; b) composição 10; c) composição 11; d) composição 12.....	61
Figura 20: Efeitos da concentração de ZnAc a CA na tensão superficial da solução.	63
Figura 21: Diagrama de Pareto dos efeitos das concentrações na viscosidade da solução.	64
Figura 22: Efeitos da concentração de ZnAc a CA na viscosidade da solução – a) principais efeitos para cada componente; b) efeitos da interação entre os componentes.....	64
Figura 23: Diagrama de Pareto dos efeitos das concentrações na condutividade elétrica da solução.....	66
Figura 24: Efeitos da concentração de ZnAc a CA na condutividade elétrica da solução – a) principais efeitos para cada componente; b) efeitos da interação entre os componentes.....	66
Figura 25: Boxplot obtido com os dados de diâmetros das nanofibras após a calcinação.	67
Figura 26: Diagrama de Pareto dos efeitos das concentrações no diâmetro das nanofibras de ZnO.....	68
Figura 27: Efeitos da concentração de ZnAc a CA no diâmetro das nanofibras de ZnO – a) principais efeitos para cada componente; b) efeitos da interação entre os componentes.....	68
Figura 28: Membranas obtidas após a eletrofiação com os parâmetros de processo variando de A a H, de acordo com o planejamento fatorial.	70
Figura 29: Imagens de MEV das nanofibras de CA/ZnAc geradas em cada condição de processo, de A a H.....	71
Figura 30: Imagens de MEV das nanofibras de ZnO (pós calcinação) para cada condição de processo, de A a H.....	72
Figura 31: Distribuição dos diâmetros das fibras de CA/ZnAc (a) e de ZnO (b).....	73
Figura 32: Distribuição dos diâmetros das fibras de CA/ZnAc (a) e de ZnO (b) com a retirada dos pontos discrepantes.	74
Figura 33: Diagrama de Pareto dos efeitos dos parâmetros de processo no diâmetro da nanofibra.	75
Figura 34: Efeitos dos parâmetros de processo do diâmetro.	75
Figura 35: Efeito da interação entre os parâmetros de processo no diâmetro da fibra.....	77
Figura 36: Análise termogravimétrica da nanofibra de CA/ZnAc.	77
Figura 37: Espectroscopia de energia dispersiva por raios -X (EDS) das fibras antes (a) e após a calcinação (b).....	79
Figura 38: Espectroscopia de infravermelho (FTIR) das nanofibras antes (a) e após a calcinação (b).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de eletrofiação das soluções de ZnAc com PCL.	39
Tabela 2: Dados de eletrofiação das soluções de ZnAc com CA.	40
Tabela 3: Solventes utilizados para eletrofiação de CA com ZnAc.	43
Tabela 4: Planejamento fatorial para análise das concentrações de CA e ZnAc.	43
Tabela 5: Variáveis do processo na eletrofiação das composições de 9 a 12.	44
Tabela 6: Planejamento fatorial para análise dos parâmetros de processo.	45
Tabela 7: Propriedades das soluções com diferentes sistemas de solventes.	59
Tabela 8: Propriedades típicas dos solventes testados.	59
Tabela 9: Propriedades das soluções com diferentes concentrações de CA e ZnAC.	62
Tabela 10: Diâmetro medido das nanofibras de ZnO nas composições de 9 a 12.	67
Tabela 11: Diâmetro das nanofibras antes e após a calcinação.	74
Tabela 12: Composição atômica das nanofibras antes e após a calcinação.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Acetato de Celulose
CO	Monóxido de Carbono
CONiO ₂	Dióxido de Níquel e Cobalto
DMAc	N,N - Dimetilacetamida
DMF	N,N – dimetilformamida
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH ₃	Amônia
NiFe ₂ O ₃	Óxido de ferro e níquel
PAN	Poli (acrilonitrila)
PEO	Óxido de polietileno
PCL	Poli (caprolactona)
PLLA	Poli (ácido L-lático)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PVA	Poli (álcool vinílico)
PVP	Poli (vinil-pirrolidona)
SnO ₂	Dióxido de Enxofre
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
UV	Ultravioleta
Zn(OH) ₂	Hidróxido de zinco
ZnAc	Acetato de Zinco
ZnO	Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO.....	18
2.1. Objetivo geral	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Eletrofição	19
3.1.1. Fundamentos.....	19
3.1.2. Parâmetros que influenciam a eletrofição.....	20
3.1.2.1. Parâmetros da solução	21
3.1.2.1.1. Viscosidade	21
3.1.2.1.2. Massa molar e concentração	22
3.1.2.1.3. Tensão superficial	22
3.1.2.1.4. Condutividade elétrica	23
3.1.2.2. Parâmetros de processo	24
3.1.2.2.1. Voltagem.....	24
3.1.2.2.2. Vazão	24
3.1.2.2.3. Distância da ponta da agulha ao coletor.....	25
3.1.2.3. Parâmetros ambientais.....	26
3.1.2.3.1. Temperatura e Umidade.....	26
3.2. Nanofibras cerâmicas.....	26
3.3. Poli (caprolactona)	29
3.4. Acetato de Celulose	30
3.5. Óxido de zinco	31
3.6. Produção e aplicações das nanofibras de ZnO.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. Materiais	36

4.2.	Métodos	36
4.2.1.	Etapa I: Testes preliminares para definição do polímero e do sistema de solventes 37	
4.2.1.1.	Eletrofiação com PCL	38
4.2.1.2.	Eletrofiação com acetato de celulose	40
4.2.1.3.	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	41
4.2.1.4.	Análise termogravimétrica (TGA)	41
4.2.1.5.	Definição do sistema de solventes	42
4.2.2.	Etapa II: Estudo dos parâmetros de solução e dos efeitos da concentração de CA e ZnAc 43	
4.2.3.	Etapa III: Estudo dos parâmetros de processo e caracterização das nanofibras de ZnO	44
4.2.3.1.	Caracterização das soluções	45
4.2.3.1.1.	Viscosidade	45
4.2.3.1.2.	Tensão superficial	46
4.2.3.1.3.	Condutividade elétrica	46
4.2.3.2.	Caracterização das nanofibras	46
4.2.3.2.1.	Morfologia e diâmetro	46
4.2.3.2.2.	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS)	47
4.2.3.2.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	47
4.2.3.2.4.	Espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 48	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1.	Etapa I: Testes preliminares para definição do polímero e do sistema de solventes	49
5.1.1.	Eletrofiação com PCL	49
5.1.2.	Eletrofiação com acetato de celulose	52
5.1.3.	Definição do sistema de solventes	58

5.2. Etapa II: Estudo dos parâmetros de solução e dos efeitos da concentração de CA e ZnAc na solução	60
5.2.1. Estudo dos efeitos da concentração de CA e ZnAc.....	60
5.2.1.1. Tensão superficial	62
5.2.1.2. Viscosidade	63
5.2.1.3. Condutividade elétrica.....	65
5.2.1.4. Diâmetro.....	66
5.3. Etapa III: Estudo dos parâmetros de processo e caracterização das nanofibras de ZnO	69
5.3.1. Estudo dos parâmetros de processo	69
5.3.2. Caracterização das nanofibras e processo de formação do ZnO	77
5.4. Discussão geral dos resultados	81
6. CONCLUSÃO	83
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

No campo dos novos materiais, a produção de nanofibras pelo processo de eletrofiação vem apresentando um crescente aumento nas duas últimas décadas. Atualmente este processo é o mais eficiente para a obtenção de nanofibras de elevada razão de aspecto. O crescente interesse pela obtenção de nanofibras eletrofiadas se deve à grande diversidade de aplicações possíveis. Nanofibras eletrofiadas, sejam elas cerâmicas, poliméricas ou mesmo combinações destes materiais, são amplamente utilizadas em diversas áreas por possuírem alta razão superfície/volume e pela possibilidade de produzir fibras porosas. Além disso, devido à facilidade de ajuste de parâmetros de solução e de processo na eletrofiação, pode-se obter nanofibras com as propriedades físicas e mecânicas adequadas para a aplicação desejada.

Entre os polímeros, a eletrofiação de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis amplia as possibilidades de uso das nanofibras, que podem ser utilizadas em áreas biomédicas.

O acetato de celulose é um polímero derivado da celulose e pode ser facilmente processado para gerar filmes, membranas e fibras, a partir de sua fusão ou em solução (LIU e HSIEH, 2002). As nanofibras eletrofiadas deste material encontram aplicações como membranas de filtração (CHITPONG e HUSSON, 2005; MOLAEIPOUR et al., 2015); como membranas para curativos e para liberação de fármacos e agentes antimicrobianos (KHOSHNEVISAN et al., 2018); e engenharia de tecidos (KONWARH et al., 2013).

Assim como o acetato de celulose, nanofibras de poli(caprolactona (PCL) também têm sido muito investigadas com muitas oportunidades de utilização como arcabouços (*scaffolds*), auxiliando na regeneração celular (GAUTAM et al., 2015) e como membrana para feridas e sistemas de liberação de fármacos (AJMAL et al., 2019).

O óxido de zinco (ZnO) é um material cerâmico que possui alta resistência mecânica, biocompatibilidade e propriedades antissépticas.

As nanofibras de ZnO produzidas por eletrofiação possuem excelentes propriedades magnéticas, elétricas e óticas. Estas nanofibras também têm demonstrado sua eficiência ao serem empregadas em sensores, fotocatalise e dispositivos eletrônicos, como células combustíveis, baterias de lítio e células solares (DI MAURO et al., 2016; IMRAN et al., 2017; BOLARINWA et al., 2017; PASCARIU e HOMOCIANU, 2019).

O ZnO também encontra aplicações em biotecnologia, atuando principalmente como reforço mecânico, agente bactericida e ainda auxiliando no incremento da biocompatibilidade, favorecendo um aumento na adesão, no crescimento e na proliferação das células

(SHALUMON et al., 2011; MUNCHOW et al., 2015; BALEN et al., 2016; BHOWMICK et al., 2017; LIZUNDIA et al., 2017; ULLAH et al., 2017; MIRZAEI e DARROUDI, 2017).

Para a fabricação de nanofibras cerâmicas, primeiro são produzidas nanofibras híbridas formadas de um polímero e do precursor de formação do material cerâmico. Estas nanofibras são submetidas ao processo de calcinação para que ocorra a eliminação do polímero e simultânea reação do precursor para obtenção das nanofibras cerâmicas.

Em nosso grupo de pesquisa, Nonato et al. (2016) produziram fibras de ZnO utilizando poli (álcool vinílico) (PVA) como polímero para a eletrofiação, obtendo fibras de morfologia uniforme, porém com dificuldade de formação de alta quantidade de fibras, o que limita as aplicações destas nanofibras. Com esta base e visando incrementar os estudos já existentes nesta área, este trabalho teve como objetivo o estudo de uma nova rota de produção de nanofibras cerâmicas de ZnO por eletrofiação, utilizando polímeros pouco explorados como veículos do processo e com a adição de maior quantidade de precursor na solução. Encontrar as melhores condições para a produção deste material, obtendo fibras uniformes, com diâmetros abaixo de 200 nm e com maior rendimento do processo, através do uso de maior quantidade de precursor na solução a ser eletrofiada, ampliaria ainda mais suas prospecções de uso.

Portanto, devido à importância do desenvolvimento de novos materiais e de novas rotas para produção de nanofibras cerâmicas por eletrofiação, visando dominar cada vez mais esta técnica, justifica-se a execução deste trabalho.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi a contribuição na busca de materiais e processos para o desenvolvimento de nanofibras cerâmicas de ZnO com alto rendimento e morfologia uniforme.

2.2. Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho, os objetivos específicos foram:

- 1) Avaliação de polímeros viáveis como veículo na eletrofição para a formação de nanofibras de ZnO.
- 2) Estudar as propriedades da solução formada pelo precursor ZnAc em conjunto com o polímero e com os solventes orgânicos no processo de eletrofição e obtenção das nanofibras.
- 3) Estudar os parâmetros de processo no sistema utilizando a solução de melhor desempenho.
- 4) Caracterizar as nanofibras de ZnO quanto à sua morfologia, diâmetro e propriedades físicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Eletrofiação

3.1.1. Fundamentos

A eletrofiação, ou *electrospinning*, é atualmente a técnica mais eficiente para a fabricação de fibras contínuas com diâmetros em escala nanométrica. Este método pode ser aplicado a polímeros naturais e sintéticos, compostos poliméricos, metais e cerâmicas. (DING e YU, 2014). Para a aplicação em metais e cerâmicas utiliza-se um polímero como veículo, para a formação da fibra.

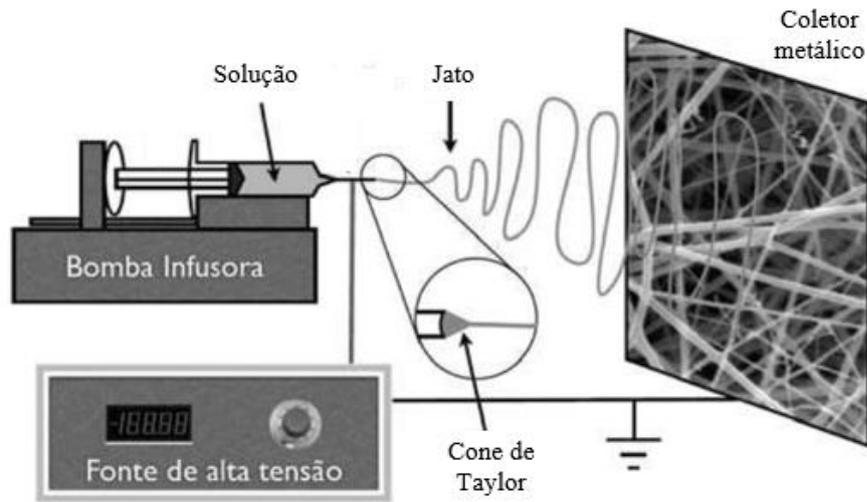
O termo “*electrospinning*”, derivado de “*electrostatic spinning*”, passou a ser utilizado com frequência a partir de 1994, aproximadamente. Porém, apesar desse termo ser relativamente frequente, os fundamentos da eletrofiação são bem mais antigos, tendo se originado cerca de 60 anos antes, entre os anos de 1934 e 1944, quando Formhals publicou uma série de patentes descrevendo um procedimento para a produção de filamentos poliméricos usando a atração eletrostática (HUANG et al., 2003).

Este processo de produção de fibras passou a receber maior atenção a partir da década de 1980, provavelmente devido ao maior interesse em nanotecnologia, pois as fibras produzidas através desta técnica possuem muitas vantagens, como por exemplo, a facilidade de processamento e a possibilidade de se obter uma fibra com maior área superficial e diâmetros menores (da ordem de nanômetros a micrômetros) do que as fibras obtidas a partir de outros processos. Estas nanofibras possuem diversas aplicações, como filtração, sensores químicos e óticos, eletrodos e arcabouços (HUANG et al., 2003; BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

Um sistema de eletrofiação geralmente possui três componentes básicos: uma fonte de energia de alta voltagem, uma seringa com agulha na ponta contendo a solução de polímero ou apenas o polímero fundido, e um coletor metálico aterrado. Adicionalmente, uma bomba infusora é comumente utilizada para controlar a vazão da solução polimérica. (HUANG et al., 2003). Uma representação esquemática do processo é mostrada na Figura 1.

O processo se baseia em dois eletrodos conectados a uma fonte de alta voltagem. Sendo assim, um dos eletrodos é conectado à agulha da seringa e um eletrodo de polaridade oposta é conectado ao coletor (Li et al., 2006).

Figura 1: Representação esquemática da técnica de eletrofiiação.



Fonte: Adaptado de Brito, 2013.

A solução contendo o polímero é inicialmente mantida pela sua tensão superficial na extremidade da seringa. Quando uma alta voltagem é aplicada, a solução se torna altamente carregada eletricamente e, em consequência, a gotícula de solução formada na extremidade da agulha passa a sofrer a ação de duas forças principais, a repulsão eletrostática e a tensão superficial. Nestas condições, o fluido na extremidade da seringa torna-se uma estrutura cônica conhecida como cone de Taylor (DING e YU, 2014).

Quando o campo elétrico aplicado atinge um valor crítico, as forças elétricas repulsivas da solução carregada superam sua tensão superficial, e um jato carregado de solução é ejetado da extremidade do cone de Taylor em direção ao coletor. O jato descarregado sofre então um processo de instabilidade e alongamento conhecido por “chicoteamento” (*whipping mode*), tornando-se longo e fino. Ao mesmo tempo, o solvente evapora neste processo, fazendo com que a fibra do polímero se forme e seja depositada no coletor (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; HUANG et al., 2003; BRITO, 2013).

3.1.2. Parâmetros que influenciam a eletrofiiação

O processo de eletrofiiação é controlado por muitos parâmetros, que podem ser divididos em três partes principais: parâmetros de solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais. Todos estes parâmetros são capazes de afetar profundamente as características das fibras eletrofiadas. Portanto, o controle dos mesmos permite a produção de fibras com o diâmetro e morfologia desejáveis.

Os principais parâmetros da solução são a viscosidade, a condutividade elétrica, a massa molar do polímero e a tensão superficial. Dentre os parâmetros de processo estão o campo elétrico aplicado, a distância entre o coletor e a extremidade do tubo capilar e a vazão da solução. A umidade relativa do ar e a temperatura estão entre os principais parâmetros ambientais (HUANG et al., 2003).

A seguir será apresentado um estudo mais detalhado sobre estes parâmetros e suas influências no processo de eletrofição.

3.1.2.1. Parâmetros da solução

3.1.2.1.1. Viscosidade

A viscosidade da solução polimérica é um dos parâmetros que mais influenciam na morfologia das fibras eletrofiadas. Esta propriedade está relacionada com o número de emaranhamento das cadeias poliméricas na solução (RAMAKRISHNA et al., 2005).

Quando a viscosidade é muito baixa, o campo elétrico aplicado e a tensão superficial fazem com que os emaranhamentos das cadeias poliméricas se rompam antes de atingir o coletor, causando um fenômeno chamado de “*electrospraying*”, que ocorre quando há a formação de gotículas em vez de fibras, ou então causando a formação de contas nas fibras eletrofiadas. Aumentando a viscosidade aumenta-se também o número de emaranhamentos entre as cadeias poliméricas, que podem então superar a tensão superficial e prevenir a quebra do jato, permitindo a formação de fibras uniformes e sem contas (HAIDER et al., 2015).

Portanto, a viscosidade no processo de eletrofição deve ser alta o suficiente para permitir a formação da fibra e prevenir defeitos, mas há um valor crítico máximo deste parâmetro, que varia de acordo com o polímero e solventes utilizados. Isto porque viscosidades muito altas podem dificultar a formação do jato eletricamente carregado ou até mesmo impedir a passagem da solução pela agulha. Além disso, deve-se considerar que quanto maior a viscosidade maior tende a ser o diâmetro da fibra produzida, já que com o aumento da viscosidade, o jato se alonga em menor extensão, aumentando assim o diâmetro da fibra (HAGHI E AKBARI, 2007; DHANALAKSHMI et al., 2015).

3.1.2.1.2. Massa molar e concentração

A massa molar do polímero formador da fibra é um fator importante no processo de eletrofição porque influencia diretamente outros parâmetros, como a viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica (HAGHI e AKBARI, 2007). A massa molar se relaciona diretamente com a viscosidade da solução, pois seu valor está ligado ao número de entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas. Conseqüentemente, soluções com polímeros com massa molar muito baixa tendem a formar contas em vez de fibras, e o inverso produzem fibras com diâmetros médios maiores (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

Da mesma maneira, é necessária uma concentração mínima de polímero para que a eletrofição ocorra e elevando-se este valor, o número de emaranhamento entre as cadeias e conseqüentemente a viscosidade da solução também aumentarão, causando o mesmo efeito que o aumento da massa molar provoca na morfologia das fibras.

Evidentemente, há um valor máximo de concentração que permite a formação de fibras uniformes, pois uma concentração muito alta pode dificultar ou bloquear o fluxo da solução na ponta da agulha, impedindo a formação de fibras ou resultando em fibras defeituosas e com contas (HAIDER et al., 2015).

Como estes fatores estão diretamente ligados à viscosidade da solução, o aumento da massa molar e/ou da concentração da solução irão levar a um aumento do diâmetro da fibra.

Deitzel et al. (2001) eletrofiaram óxido de polietileno (PEO) e demonstraram que a relação entre o aumento da concentração do polímero na solução e o aumento do diâmetro seguia uma lei de potência; Demir et al. (2002) concluíram em seu estudo de eletrofição de fibras de poliuretano que o diâmetro da fibra era proporcional ao cubo da concentração de polímero.

3.1.2.1.3. Tensão superficial

No processo de eletrofição, a tensão superficial da solução polimérica é mais influenciada pela composição dos solventes da solução, mas também depende, em menor escala, da sua concentração, já que este último parâmetro afeta sua viscosidade, que irá afetar a tensão superficial.

Para que a eletrofição ocorra, é necessário que as cargas da solução polimérica superem a tensão superficial. Portanto, soluções com altos valores de tensão superficial não podem ser

eletrofiadas devido à instabilidade dos jatos e à deposição de gotículas em vez de fibras no coletor (RAMAKRISHNA et al., 2005).

A redução da tensão superficial da solução permite a obtenção de fibras sem contas.

Como a formação das fibras depende da interação entre a tensão superficial e as forças eletrostáticas, uma tensão superficial mais baixa também permitirá que a eletrofiação ocorra em menores valores de voltagem (WEI et al., 2012).

Apesar de ser um consenso a necessidade de uma baixa tensão superficial, é importante observar a combinação entre diversos fatores, já que nem sempre a menor tensão superficial é a que vai resultar em uma fibra de melhor morfologia e diâmetro. Tais características nas fibras dependem de vários fatores, entre eles a combinação de solventes. Li e Hsieh (2002) demonstraram que a combinação entre os solventes DMAc e acetona na eletrofiação de acetato de celulose permitiram a formação de fibras sem contas, enquanto que a eletrofiação da solução apenas com acetona, que possui menor tensão superficial do que o DMAc, produziu fibras com defeitos.

3.1.2.1.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da solução polimérica é determinada principalmente pelo polímero, pelo solvente e pela presença de sais iônicos. A carga de íons na solução polimérica tem grande influência na formação do cone de Taylor e no diâmetro das fibras.

Se a solução apresentar baixa condutividade, a gotícula de solução na ponta da agulha não terá carga suficiente para formar o cone de Taylor e, dessa forma, a eletrofiação não ocorre. Aumentando-se a condutividade a solução passa a ter cargas livres suficientes que se movem para a superfície do fluido e formam o cone de Taylor, dando início ao processo de eletrofiação. (HAIDER et al., 2015).

Devido à importância de se ter uma solução com alta condutividade elétrica para a eletrofiação, muitas vezes um sal é adicionado com o intuito de aumentar o valor desta propriedade. Desta forma, as fibras produzidas se tornam mais uniformes, sem contas e com menor diâmetro, pois o aumento da carga elétrica no jato leva a maiores forças de alongamento pela ação do campo elétrico, resultando em menos contas e em fibras mais finas (KO e WAN, 2014).

No entanto, uma solução com condutividade elétrica muito alta torna-se instável na presença de um forte campo elétrico, o que resulta em instabilidade no jato e,

consequentemente, em uma ampla distribuição do diâmetro das fibras (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

3.1.2.2. Parâmetros de processo

3.1.2.2.1. Voltagem

O processo de eletrofiação só tem início após a aplicação de uma alta voltagem à solução, o que faz com que este parâmetro seja essencial e tenha influência direta nas características das fibras produzidas.

No entanto, não há um consenso sobre qual é o efeito da alta voltagem no diâmetro das fibras. Alguns autores relataram não haver alterações significativas no diâmetro das fibras devido à mudança da voltagem aplicada (RENEKER e CHUN, 1996; GU et al, 2005). Outros autores afirmam que quando a voltagem aplicada é maior, o jato de solução ejetado da agulha é maior, o que favorece a formação de fibras com maiores diâmetros (ZHANG et al. 2005; ZHANG, 2011; KO e WAN, 2014). A maioria dos pesquisadores, contudo, defendem que uma elevação da voltagem aplicada irá provocar um aumento das forças de repulsão eletrostáticas no fluido ejetado, o que levará a um maior alongamento do jato e à produção de fibras de menores diâmetros como consequência (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Estudos também demonstram que a aplicação de voltagens maiores resulta em uma maior probabilidade de formação de contas nas fibras, pois como os jatos tendem a ser maiores, eles não são suficientemente alongados durante a eletrofiação (WEI et al, 2012).

Portanto, a voltagem aplicada tem papel importante na morfologia das fibras produzidas por eletrofiação, mas esta influência varia de acordo com outros fatores do processo, com a concentração da solução, o polímero utilizado, a distância entre a ponta da agulha e o coletor e o equipamento de eletrofiação (ADOMAVICIUTE e MILASIUS, 2007).

3.1.2.2.2. Vazão

Outro fator importante a ser controlado na eletrofiação é a vazão de saída da solução polimérica da agulha. Em geral, o processo ocorre em baixas vazões, já que aumentar estes valores pode levar a uma instabilidade do jato, pois a taxa em que a solução chega à ponta da agulha excede a taxa em que a solução é removida da ponta da agulha pelas forças elétricas, resultando na formação de grandes contas nas fibras e gotejamento da solução (HAGHI e

AKBARI, 2007). Se a vazão é muito alta e a solução se acumula na ponta da agulha, também pode haver a evaporação do solvente, causando solidificação da gota e bloqueio da passagem da solução pela agulha.

Outro efeito resultante da elevação da vazão é a formação de fibras achatadas, em formato de fitas, que ocorre devido ao tempo insuficiente de evaporação do solvente durante o trajeto entre a saída da ponta da agulha e a chegada ao coletor (HAIDER et al., 2015). Além disso, há a possibilidade das fibras depositadas úmidas se unirem e coalescerem, não formando fibras.

3.1.2.2.3. Distância da ponta da agulha ao coletor

A distância entre a ponta da agulha e o coletor pode afetar a morfologia das fibras eletrofiadas por estar diretamente ligada ao tempo de deposição do jato no coletor, à evaporação do solvente e ao intervalo de instabilidade (chicoteamento) do jato (HAIDER et al., 2015).

Em geral, este parâmetro apresenta menor efeito na morfologia das fibras em comparação com os outros parâmetros analisados e há casos em que não foram observadas variações nas características das fibras produzidas alterando-se o espaço existente entre a agulha e o coletor (ZHANG et al., 2005). Porém grupos de pesquisa que estudaram o efeito deste parâmetro na eletrofiação concluíram que em uma distância muito pequena há a tendência de formação de fibras defeituosas e de maiores diâmetros, e à medida que esta distância é aumentada, o diâmetro das fibras diminui (MEGELSKI et al., 2002; KI et al., 2005). Por outro lado, há relatos de formação de contas nas fibras tanto em distâncias muito pequenas como em distâncias muito grandes (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

Um fato muito importante é que para que haja tempo suficiente de ocorrer a evaporação do solvente e, desta maneira, as fibras serem depositadas já secas no coletor, deve-se ter uma distância mínima crítica entre a ponta da agulha e o coletor (HAIDER et al., 2015).

Diversos autores também estudam a interação entre a distância e outros parâmetros, especialmente a voltagem. Isto porque a distância de coleta afeta diretamente a intensidade do campo elétrico e conseqüentemente, o tempo de deposição do jato no coletor. Em geral, se a voltagem é mais baixa, a menor distância entre a agulha e o coletor levará a uma maior intensidade de campo elétrico e a uma força eletrostática mais forte no jato de solução, aumentando a velocidade do jato e o seu alongamento, produzindo fibras mais finas (LIN e FANG, 2017). No entanto, se a voltagem for alta, o tempo de viagem do jato tende a ser ainda menor. Desta forma, distâncias menores podem levar à evaporação insuficiente do solvente e à

deposição de fibras molhadas no coletor, o que pode causar seu achatamento ou aumentar seu diâmetro (DHANALAKSHMI et al., 2015).

3.1.2.3. Parâmetros ambientais

3.1.2.3.1. Temperatura e Umidade

Além dos parâmetros da solução e do processo, os parâmetros ambientais, temperatura e umidade relativa do ar, também interferem no resultado da eletrofiação (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

A temperatura mais elevada causa uma diminuição da viscosidade da solução ao mesmo tempo em que aumenta a taxa de evaporação do solvente na fibra, e estes efeitos em geral levam a uma diminuição do diâmetro médio da fibra.

A umidade também afeta a taxa de evaporação de solvente. Se a umidade for muito baixa, o solvente pode evaporar muito rapidamente e, após alguns minutos de eletrofiação, isto pode causar o bloqueio da saída da agulha, impedindo que o procedimento continue (HAIDER et al., 2015).

A umidade desempenha um papel importante na criação de fibras porosas em sistemas binários de solventes. A formação de poros é atribuída às diferentes taxas de evaporação dos solventes e esta diferença provoca um fenômeno de resfriamento, semelhante à transpiração, em que o vapor d'água é condensado e se transforma em gotículas depositadas sobre as fibras. Utilizando-se um solvente miscível com a água, ocorrerá a mistura entre os dois nas superfícies da fibra e, após a total evaporação do solvente e da água, este fenômeno resultará na formação de fibras porosas. Portanto, neste caso quanto maior a umidade, maior a probabilidade de formação de poros nas fibras (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

3.2. Nanofibras cerâmicas

As cerâmicas são materiais formados de compostos metálicos e não-metálicos e comumente existem na forma de óxidos, nitretos e carbonetos. A estrutura das cerâmicas, formada por uma forte ligação atômica iônica e covalente, confere a elas muitas vantagens, como por exemplo, isolamento térmico, alta estabilidade térmica, resistência a ataques químicos e adsorção de átomos de outras substâncias. Tais características as tornam amplamente aplicadas em equipamentos eletrônicos e ópticos, sensores químicos e biológicos,

catálise e eletrocatalise, além de aplicações envolvendo energia, meio ambiente e bioengenharia (DING e YU, 2014).

Para a produção de fibras de materiais cerâmicos, vários métodos podem ser utilizados, como deposição química de vapor, sol-gel, extrusão, tratamento hidrotérmico e eletrofição, sendo este último método o mais simples, direto e versátil para a geração de nanoestruturas unidimensionais de diâmetros da ordem de micrometros a nanômetros (PANDA, 2007; WU et al., 2012).

Durante muitos anos, o processo de eletrofição foi utilizado principalmente para a produção de fibras poliméricas. Somente em 2003 foi relatada a produção das primeiras nanofibras cerâmicas por eletrofição por Li et al. (2003), que produziram nanofibras de NiFe_2O_4 com diâmetro médio de 46 nm. (SIGMUND et al., 2006).

Nanofibras cerâmicas são sempre eletrofiadas juntamente com um polímero que serve como “veículo” no processo, pois não é possível eletrofiar somente a fase cerâmica. Além disso, para a produção de nanofibras cerâmicas são necessários precursores que, tipicamente, são sais de óxidos metálicos. Estes precursores devem ser solúveis no mesmo solvente que o polímero. Os polímeros mais utilizados são a poli(vinil-pirrolidona) (PVP), o poli(álcool vinílico) (PVA), a poli(acrilonitrila) (PAN), e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) (NONATO et al., 2016). Após a eletrofição, as fibras são calcinadas para remoção do polímero e formação da nanofibra de interesse. Apesar destes procedimentos serem essenciais, o maior desafio para a produção de nanofibras cerâmicas via eletrofição é a preparação de uma solução adequada, pois o sistema necessita de um equilíbrio entre muitos fatores, como cargas elétricas, viscosidade e tensão superficial (SIGMUND et al., 2006).

A maioria dos processos de nanofibras cerâmicas é baseado na técnica sol-gel, em que o sol é uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido, enquanto gel é um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais interconectadas. Para usar o sol-gel na eletrofição, é preparada uma solução com precursores do sol-gel e com um polímero como transportador. (MONACA et al., 2019).

Devido à sua alta resistência e dureza, as nanofibras cerâmicas são utilizadas como reforço de compósitos, para uso em fabricação de componentes eletrônicos, distribuição e liberação de medicamentos, processos de filtração e separação, como substrato para catálise, sensores e eletrodos para conversão ou armazenamento de energia (RAMASESHAN et al., 2007).

Uma das aplicações mais estudadas dessas fibras é seu uso como sensor de gás. Yan et al. (2015) produziram fibras de SnO₂/ZnO para uso como sensor de gás, comprovando um desempenho eficiente destas fibras, com boa estabilidade e seletividade. Alali et al. (2017) prepararam nanofibras porosas de ZnO/CoNiO₂ e verificaram que este material possuía alta sensibilidade na detecção de gás amônia.

Um campo muito promissor para as nanofibras cerâmicas é a fotocatalise, técnica que tem atraído a atenção para aplicações ambientais, uma vez que demonstra ser uma forma eficaz de mineralizar poluentes orgânicos e organismos perigosos, como bactérias, vírus ou esporos, transformando-os em compostos que não prejudiquem o meio ambiente, como dióxido de carbono e água, sendo o TiO₂ um dos materiais catalíticos mais eficientes. A eletrofiação pode inovar a aplicação de cerâmicas nesta área por possibilitar a conversão de nanopartículas em mantas de nanofibras que podem ser utilizadas em filtros (SIGMUND et al., 2006).

Também são muito conhecidas as propriedades ópticas nas fibras cerâmicas. Tanski et al. (2017) produziram um compósito com matriz de PVP e reforço de fibras de SiO₂ e estudaram suas propriedades ópticas. Eles verificaram que quanto maior a concentração de fibras, maior era a absorção da radiação eletromagnética do compósito.

As cerâmicas também são amplamente utilizadas na área biomédica, em instrumentos médicos, materiais dentários, implantes e próteses, e, mais recentemente, na área de engenharia de tecidos, área promissora que aplica os princípios da engenharia e da biociência com o objetivo de construir substitutos biológicos que auxiliem a restaurar, manter ou melhorar a função de tecidos e órgãos humanos danificados (LIU et al., 2017).

Na engenharia de tecidos, os arcabouços, ou *scaffolds*, são suportes que são imersos em um meio de cultura com nutrientes, onde as células semeadas irão aderir e crescer. Os arcabouços com as células, então, são implantados no tecido humano defeituoso (RAMAKRISHNA et al., 2005).

Dentre as muitas técnicas para a fabricação de arcabouços, a eletrofiação é um dos métodos mais versáteis e com ótimo custo-benefício, permitindo a produção de fibras com boas propriedades mecânicas e alta área superficial, além da possibilidade de se ajustar a porosidade das fibras através da manipulação dos parâmetros do processo e da solução eletrofiada (LIU et al., 2017).

Muitos tipos de biopolímeros, cerâmicas e compósitos já foram estudados para a regeneração de ossos, cartilagens, pele e vasos sanguíneos, obtendo ótimos resultados nesta aplicação (LIU et al., 2017).

As cerâmicas bioabsorvíveis são muito utilizadas como um substituto artificial para ossos, por exemplo. A hidroxiapatita é a cerâmica mais utilizada para esta finalidade por ser um material já encontrado naturalmente em ossos (RAMAKRISHNA et al., 2005).

Em 2004, pesquisadores reportaram a primeira fabricação de nanofibras de hidroxiapatita por eletrospinning, processo em que obtiveram fibras de 25 µm de diâmetro médio (WU et al., 2004).

Dentre as nanofibras cerâmicas, a fibra de óxido de zinco é uma das mais promissoras devido ao seu baixo custo, não-toxicidade e excelente desempenho em muitas aplicações, destacando-se seu uso em sensores de gás, painéis solares, baterias, retardantes de chama e nutrientes para plantas (HUANG et al., 2003).

3.3. Poli (caprolactona)

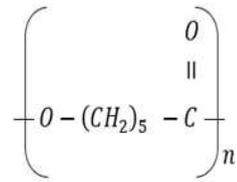
Atualmente, devido ao impacto ambiental dos plásticos, os polímeros biodegradáveis têm recebido uma atenção especial com estudos de aplicações promissoras em muitas áreas.

Os polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação resulta da ação de microorganismos como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses, desde que em condições favoráveis à biodegradação. Eles podem ser produzidos a partir de fontes naturais renováveis, podem ser sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas, podem ser derivados de fonte animal, ou podem ser obtidos de fontes fósseis, como o petróleo (BRITO, 2011).

Dentre os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo, os mais conhecidos são as policaprolactonas, as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (BRITO, 2011).

A poli (caprolactona) ou policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático semicristalino. Geralmente é sintetizado através de polimerização por abertura de anel da caprolactona. É um polímero insolúvel em água e solúvel em muitos solventes orgânicos, destacando-se clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclohexanona e 2-nitropropano. É insolúvel em álcool e éter dietílico. Sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente -60 °C, seu ponto de fusão está entre 59 e 64 °C e se decompõe em altas temperaturas, acima de 300 °C. Sua taxa de degradação no meio ambiente é lenta (entre 12 e 24 meses) (ALMEIDA, 2014; BRITO, 2013; LIAN e MENG, 2017). A estrutura química da unidade repetitiva é apresentada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura química da unidade repetitiva da poli (caprolactona).



Fonte: A autora.

Devido à sua biocompatibilidade, é bastante utilizada na área médica em liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos (BRITO, 2013; ALMEIDA, 2014). É um polímero aprovado pela FDA (*Food and Drug Administration*) para aplicações médicas e farmacêuticas (LIAN e MENG, 2017).

A eletrofição de PCL já foi estudada por diversos autores (LEE et al., 2003; KIM, 2008; CHO et al., 2015; SALLES et al., 2017), sendo um polímero facilmente eletrofiado. Devido à sua biocompatibilidade, a maioria das aplicações destas fibras envolvem a engenharia de tecidos, como no trabalho de Gautam et al. (2013), que eletrofiaram PCL em conjunto com gelatina e confirmaram boa proliferação celular de fibroblastos nas fibras utilizadas como arcabouços.

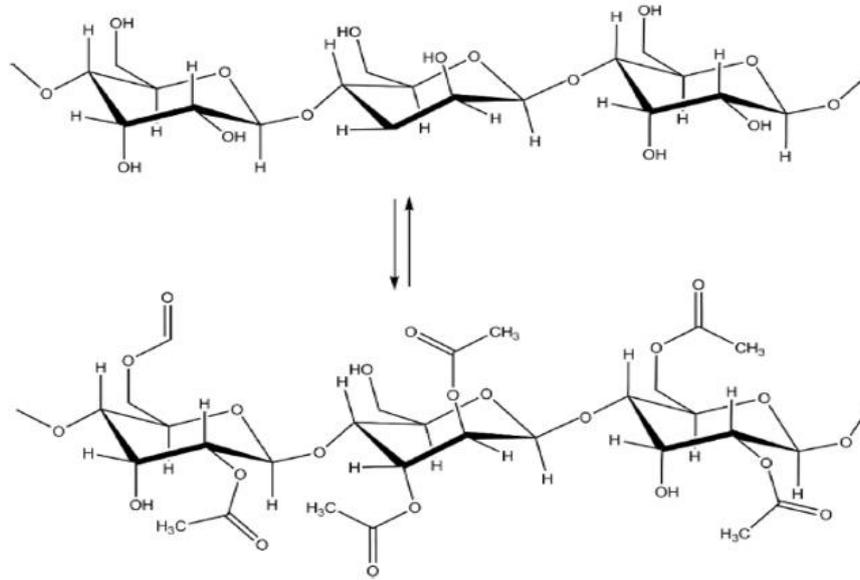
3.4. Acetato de Celulose

O Acetato de Celulose (CA) é um polímero proveniente de uma fonte natural, a celulose. A celulose é um polissacarídeo de estrutura fibrosa e é o polímero natural mais abundante existente (RODRÍGUEZ et al., 2012).

O método tradicional de obtenção do acetato de celulose é através da acetilação de grupos hidroxilas da celulose com ácido acético e anidrido acético na presença de ácido sulfúrico como catalisador (FISCHER et al., 2008; KHOSHNEVISAN et al., 2019). A Figura 3 apresenta a reação direta e reversa da transformação de celulose em CA.

A solubilidade do acetato de celulose depende de seu grau de substituição. Acetatos de celulose com grau de substituição entre 0,5 e 1 são solúveis em água. Com o aumento do grau de substituição, o acetato de celulose se torna insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos como acetona, ácido acético, clorofórmio, dimetilacetamida, dimetilformamida, metanol, piridina, entre outros (NISTA, 2012; RODRÍGUEZ et al., 2012).

Figura 3: Transformação da celulose em acetato de celulose.



Fonte: Adaptado de Khoshnevisan et al., 2018.

Devido ao baixo custo e à facilidade de produção, estabilidade térmica, resistência química, não-toxicidade e por ser proveniente de fontes renováveis, o acetato de celulose possui grande importância para uma ampla variedade de aplicações (HASSAN et al., 2017). Dentre elas, destaca-se seu uso na forma de membranas para filtração, componentes de adesivos, fibras têxteis, compósitos, revestimentos de superfícies, aditivos de tintas, filmes cinematográficos, produtos médicos e farmacêuticos (DAS et al. 2014; CANDIDO et al., 2017).

A eletrofição deste polímero é bem conhecida para aplicações em áreas médicas e sistemas de filtração. Uma das áreas em que as fibras de CA têm sido muito empregadas é em sistemas de liberação de fármacos, pela facilidade de eletrofição e de incorporação de agentes terapêuticos durante sua eletrofição (KHOSHNEVISAN et al., 2018).

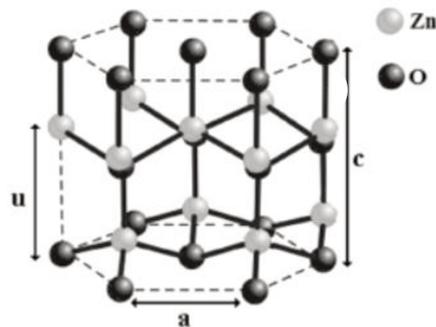
3.5. Óxido de zinco

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco do tipo n, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e pertence à classe dos óxidos condutores transparentes (TCO). Se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 1800 °C (MAYRINCK et al., 2014).

Três estruturas de ZnO podem ser obtidos por cristalização: a wurtzita hexagonal, blenda de zinco cúbica e sal de rocha cúbica. A mais estável delas em temperatura ambiente é

a wurtzita, que possui um átomo de zinco no centro de um tetraedro com um átomo de oxigênio em cada um dos seus vértices (HASSAN et al., 2017). Esta estrutura é apresentada na Figura 4.

Figura 4: Estrutura de wurtzita do óxido de zinco.



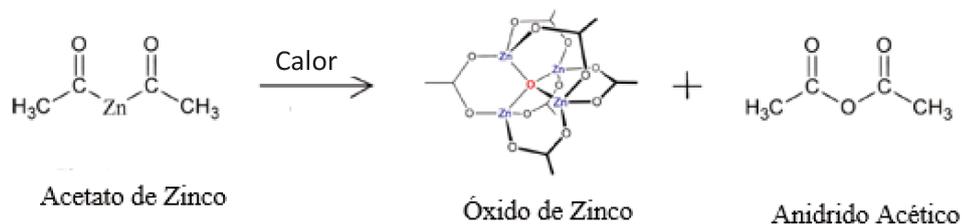
Fonte: Marana et al, 2010.

Vários são os métodos de sínteses do óxido de zinco e entre os mais comuns estão co-precipitação, deposição química e física, sol-gel e síntese hidrotérmica (MAYRINCK et al., 2014).

Uma das formas mais simples de obtenção de ZnO é através da calcinação do acetato de zinco (ZnAc) em temperaturas superiores a 300 °C.

A reação que descreve este processo, de maneira simplificada, está representada na Figura 5.

Figura 5: Reação de obtenção do óxido de zinco a partir do acetato de zinco em temperaturas acima de 300 °C.



Fonte: Adaptado de Nonato et al., 2016.

O ZnO tem baixo custo de produção, boa estabilidade térmica e química, não é tóxico, possui alto ponto isoelétrico e uma ampla banda proibida, ou “*band gap*”, de 3,37 eV.

O ZnO não causa impactos negativos no meio ambiente; ao contrário, devido à sua alta capacidade de adsorção, é um material bastante utilizado na purificação de água e efluentes

industriais. Estas características, aliadas às suas demais propriedades, permitem que o ZnO possua uma grande variedade de aplicações, das quais pode-se citar: fotocatalise, absorção de raios UV em cosméticos, sensores de gás, reforços de compósitos, aditivos na produção de tintas e borrachas (MOEZZI et al., 2012; MAYRINCK et al., 2014; GHAFARI et al. 2017; HASSAN et al., 2017; IATSUNSKYI et al., 2017).

Além disso, o ZnO possui propriedades antissépticas e, portanto, é muito utilizado também na área médica. Estas propriedades do óxido de zinco são tão remotamente conhecidas que esta substância era utilizada em unguentos para tratamentos de feridas e erupções de pele desde aproximadamente 2000 a.C.. Atualmente, ele é utilizado em cosméticos para tratamento de acne, para tratamentos de determinados tipos de fungos, e na área odontológica, em cremes e géis dentários (MOEZZI et al., 2012).

Um potencial de aplicação do ZnO é na engenharia de tecidos em combinação com polímeros na forma de fibras, mantas, ou compósitos em 3D, possuindo diversas funções como, por exemplo, ação bactericida e reforço mecânico (KIM et al., 2017).

3.6. Produção e aplicações das nanofibras de ZnO

Em sua grande maioria, os processos de produção de nanofibras de ZnO por eletrospinação utilizam acetato de zinco como precursor e os polímeros PVP ou PVA na solução (WU et al., 2012; PARK et al., 2009; IMRAN et al., 2013; MAURO et al., 2015; GHAFARI et al., 2017; NONATO et al., 2016). Entre os trabalhos que utilizam polímeros pouco usuais, Li et al. (2008) fabricaram nanofibras de ZnO utilizando o polímero acetato de celulose (CA) e acetato de zinco como precursor, em uma solução contendo como solventes N,N-dimetilformamida (DMF) e acetona na proporção 2:1 (v/v). A nanofibra de ZnAc/CA formada na eletrospinação foi hidrolisada em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L, formando nanofibras de Zn(OH)₂/celulose, que só então foram calcinadas a 500 °C por 5 h para a formação de nanofibras de ZnO.

Dependendo do polímero e solventes utilizados, as reações de formação do ZnO podem seguir diferentes rotas (LIN e LI, 2009; NEVES, 2014; GHAFARI et al., 2017).

Outro importante fator no processo de obtenção das nanofibras de ZnO é a calcinação das fibras precursoras. A temperatura ideal de calcinação irá depender do polímero utilizado e das propriedades desejadas. Em geral, quanto maior a temperatura de calcinação, maior será a cristalinidade do ZnO, maiores serão os tamanhos dos cristais, maior será a porosidade e menor será o diâmetro da fibra (KATOCH et al., 2013; SENTHIL e ANANDHAN, 2014; DI MAURO

et al., 2016; MATYSIAK et al., 2018). No entanto, com o aumento da temperatura de calcinação, e conseqüente aumento dos cristais de ZnO, a fibra pode formar partículas em vez de fibras, perdendo sua estrutura contínua.

Di Mauro et al. (2016) obtiveram fibras de ZnO a partir de fibra precursora de PVP/ZnAc variando a temperatura de calcinação de 350 °C a 650 °C. Análises de difração de raio-X das fibras obtidas com calcinação a 350 °C demonstraram a natureza amorfa deste material. Já as fibras calcinadas a 650 °C não preservaram sua estrutura, devido à fragilidade dos cristais obtidos. A melhor temperatura de calcinação relatada pelos autores foi de 550 °C.

O tempo de calcinação também influencia na morfologia das fibras obtidas. Nanofibras de ZnO produzidas por Park e Kim (2009), a partir de ZnAc e PVA, não apresentaram variação significativa de diâmetro ao serem calcinadas a 600 °C entre 0,5 h e 8 h, porém foi possível observar que os cristais de ZnO aumentaram de tamanho com o aumento do tempo de calcinação.

A maioria das aplicações do óxido de zinco se dá na forma de partículas. No entanto, seu uso em forma de nanofibras apresenta alto potencial em diversos segmentos, devido às vantagens apresentadas por este tipo de estrutura, como a alta razão de aspecto, alta mobilidade de elétrons e anisotropia óptica (Di Mauro, 2017). Estas características encontradas nas fibras de ZnO favorecem a sensibilidade e a rápida resposta, melhorando as propriedades fotocondutoras, semicondutoras e piezoelétricas em comparação com outros tipos de estrutura deste material (Park et al., 2009; Bolarinwa et al., 2017).

Um dos segmentos mais estudados é seu uso como sensor de gás, devido ao seu amplo *band gap* e alta mobilidade de portadores de carga.

Wang et al. (2008) e Senthil e Anandhan (2014) estudaram as aplicações de nanofibras de ZnO como sensor de monóxido de carbono (CO) e gás amônia (NH₃), respectivamente. Em ambos os estudos as fibras apresentaram excelente sensibilidade aos gases, e a explicação dos autores para este fato é baseada no modo como a nanofibra responde a mudanças na concentração do transportador. Em contato com ar, as moléculas de oxigênio são adsorvidas pela superfície da nanofibra, gerando íons de oxigênio (O⁻), capturando elétrons da banda de condução, de maneira a diminuir a condutância do ZnO. Ao entrar em contato com o gás, o mesmo irá reagir com os íons de oxigênio na superfície da nanofibra, reduzindo a concentração de oxigênio e aumentando sua condutância. Desta maneira, mesmo baixas concentrações de gases podem ser detectadas. As nanofibras de ZnO foram capazes de detectar CO a concentrações de apenas 1,9 ppm.

As nanofibras de ZnO também se mostraram eficientes em estudos como sensor de umidade (Horzum et al., 2011) e como biossensor amperométrico de glicose de alta sensibilidade. Como biossensor de glicose, Ahmad et al. (2010) funcionalizaram as fibras com a enzima glicose oxidase por adsorção física. As medidas eletroquímicas do biossensor apresentaram alta sensibilidade e reprodutibilidade de $70,2 \mu\text{Acm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ dentro de um tempo de resposta inferior a 4 segundos., demonstrando que as nanofibras de ZnO possuem alto potencial de aplicação como base de biossensores de alta acuracidade e rápido tempo de resposta.

Devido às suas características físicas, o uso de nanofibras de ZnO em fotocatalise também se mostra muito promissor. Com o objetivo de utilização em sistemas de tratamento de água, Di Mauro et al. (2017), testaram a atividade fotocatalítica de nanofibras de ZnO na degradação de azul de metileno e compararam os resultados da constante cinética obtida com a constante cinética obtida utilizando-se um filme de ZnO de 30 nm de espessura. Os autores verificaram que a constante obtida com o uso das fibras era 1,5 vezes maior do que a obtida pelo material em forma de filme.

Outro forte campo de atuação das fibras de ZnO é seu uso em células solares. As células solares tradicionais, sensibilizadas com corante, apresentam limitada eficiência de conversão de energia. O uso de nanofibras de ZnO como fotoeletrodo fornece uma rota alternativa para melhor eficiência na conversão de energia solar, devido ao aumento da atividade da superfície (IMRAN et al., 2017; BARBOSA, 2017).

Além disso, o uso do óxido de zinco como aditivo bactericida em nanofibras poliméricas eletrofiadas é bastante explorado (CHAURASIA, 2010; KHOSHNEVISAN, 2018). Em forma de fibras, este material pode apresentar ainda mais vantagens como reforço de arcabouços e implantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os polímeros utilizados para eletrofiação foram: Acetato de Celulose com massa molar numérica média de 29000 g/mol e grau de substituição de 40 % (Sigma-Aldrich); Poli(caprolactona) com massa molar numérica média de 80000 g/mol (Sigma-Aldrich). Como precursor para a formação do óxido de zinco utilizou-se o acetato de zinco di-hidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com densidade de 1,74 g/cm³ (Synth). Os solventes utilizados foram água deionizada, clorofórmio (Merck); acetona PA (Synth); ácido acético glacial (Synth), álcool etílico 99,9 % (Synth) e N,N-dimetilformamida (Synth).

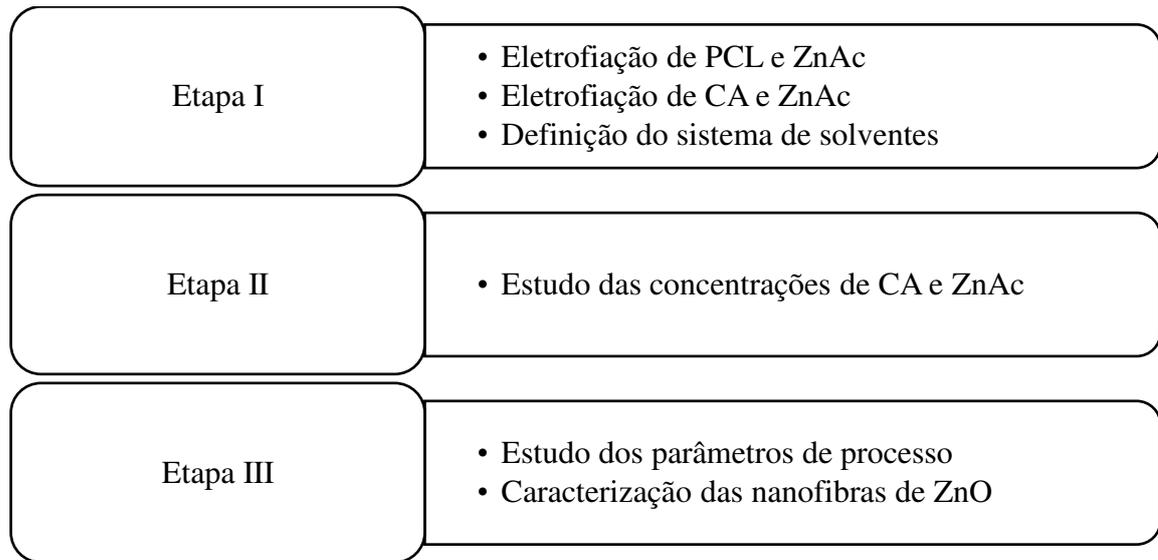
4.2. Métodos

Este trabalho foi dividido em três etapas, demonstradas na Figura 6.

A Etapa I consistiu na etapa de testes preliminares para a definição do melhor polímero a ser utilizado como o veículo e do sistema de solventes para a eletrofiação e posterior formação das nanofibras de ZnO.

Na Etapa II foram analisados os parâmetros da solução, onde foram variadas as concentrações de polímero e precursor do ZnO para o estudo de como estas variações interferiam nas propriedades das soluções, e conseqüentemente, nas características das fibras poliméricas produzidas antes da calcinação e das nanofibras cerâmicas após a calcinação. Por fim, após a definição da melhor condição da solução para a produção da fibra de ZnO, passou-se à Etapa III, onde as condições de processo foram estudadas e foi definida a condição em que as nanofibras apresentaram a melhor combinação entre uniformidade, ausência de defeitos e menor diâmetro. Estas nanofibras foram então caracterizadas para entender o processo de formação de ZnO e para comprovar a formação do composto de interesse.

Figura 6: Etapas do desenvolvimento do projeto.



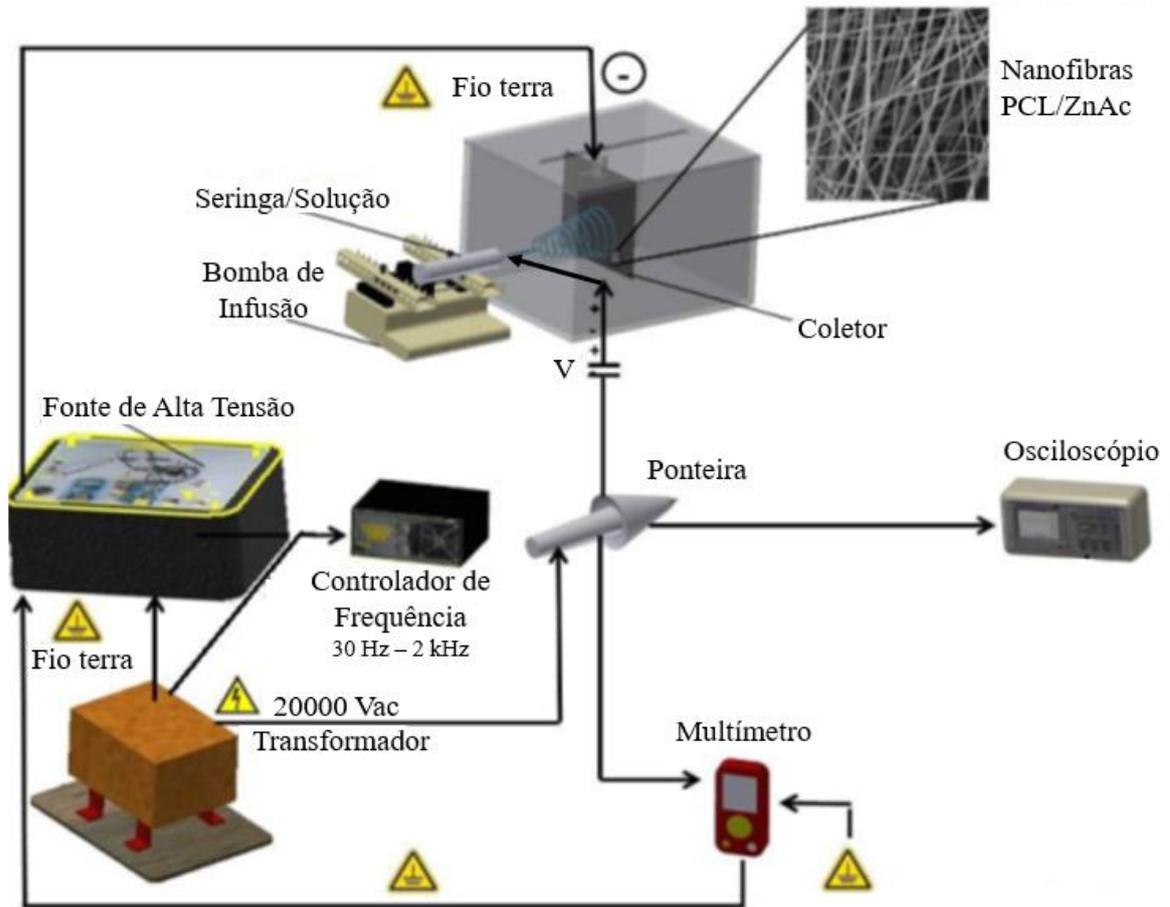
Fonte: A autora.

4.2.1. Etapa I: Testes preliminares para definição do polímero e do sistema de solventes

Nos testes preliminares, foram testados como veículo os polímeros PCL e CA, por serem polímeros facilmente eletrofiados e apresentarem bom rendimento na produção de fibras (KIM, 2008; LIU et al., 2008; NISTA, 2012; RODRÍGUEZ et al., 2012; LIVERANI et al., 2017; SALLES et al., 2017). O precursor cerâmico utilizado em todos os testes de eletrofiação foi o acetato de zinco (ZnAc). Estes primeiros testes tinham por objetivo a definição de qual destes dois polímeros tem melhor desempenho na obtenção das nanofibras cerâmicas de ZnO.

O equipamento utilizado na eletrofiação em todas as etapas deste trabalho foi projetado por Almeida (2014) e pertence à Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. A Figura 7 representa um esquema deste equipamento, onde há uma fonte de alimentação de correntes alternada e contínua que fornece a tensão ao sistema. Um osciloscópio Tektronix modelo TDS-2002 e uma ponteira de alta tensão P6015A permitem o monitoramento do processo, garantindo a medição adequada da voltagem aplicada. Para importar dados da corrente no circuito ao longo do tempo é utilizado um multímetro ICEL modelo MD6450.

Figura 7: Representação esquemática do equipamento de eletrofição.



Fonte: Adaptado de Almeida, 2014.

Como coletor foi utilizada uma placa de cobre recoberta por papel alumínio de 155,5 mm x 190 mm x 1,0 mm. A solução a ser eletrofiada foi acondicionada em uma seringa de plástico descartável, com volume de 10 mL, conectada a uma agulha metálica. O diâmetro da agulha foi variável a depender da solução utilizada. A seringa foi conectada a uma bomba de infusão KD Scientific, mod. KD-100, que permitiu o controle da vazão de saída da solução.

4.2.1.1. Eletrofição com PCL

O primeiro teste com PCL seguiu os dados de proporções de solvente e concentração de polímero do trabalho de Salles et al. (2017) por terem relatado ser possível produzir fibras em grande quantidade, sem contas e de baixo diâmetro. Os parâmetros de processo foram baseados nos parâmetros relatados por Nonato et al. (2016) e Salles et al. (2017).

Foram utilizados como solventes a acetona e o clorofórmio na proporção 1:1 em massa. Primeiramente, 1 g de PCL foi adicionado à mistura de solventes (3,0 g de acetona e 3,0 g de clorofórmio) e esta mistura foi então colocada sob agitação constante por aproximadamente 2 horas, até a completa solubilização do polímero. Da mesma forma, 1,0 g de ZnAc foi adicionado a um sistema dos mesmos solventes, porém em maior percentual (7,0 g de acetona e 7,0 g de clorofórmio) e também mantido sob agitação por 2 horas. Após este período, a solução contendo ZnAc foi adicionada à solução de polímero e a agitação foi mantida por mais 1 hora. Em seguida, a solução resultante foi eletrofiada utilizando-se o sistema da Figura 7. Esta solução foi identificada como composição 1.

Outras duas composições de PCL foram avaliadas. Para o preparo da composição 2, adicionou-se o 1,0 g de PCL e 0,5 g de ZnAc em 8,5 g de ácido acético e a mistura foi agitada por 2 horas e depois conduzida ao processo de eletrofição por 1 hora.

Para o preparo da composição 3, 1,0 g de PCL foi adicionado a 6,0 g de uma solução contendo acetona e clorofórmio na proporção de 1:1 em massa e, então, a mistura resultante foi mantida sob agitação até a completa solubilização do polímero. Ao mesmo tempo, 1,0 g de ZnAc foi adicionado a 15,0 g de uma solução contendo DMF e acetona nas proporções de 2:1 (massa DMF/massa acetona) e esta mistura também foi levada à agitação até a completa dissolução do ZnAc. Após estes procedimentos, as duas soluções resultantes, contendo o polímero e contendo o ZnAc, foram misturadas, agitadas por 30 minutos e, por fim, eletrofiadas por 1 hora.

A Tabela 1 apresenta os dados de eletrofição dos testes com PCL e nela estão presentes os parâmetros de processo: voltagem, distância da ponta da agulha ao coletor, vazão e diâmetro da agulha, utilizados para a eletrofição.

Tabela 1: Dados de eletrofição das soluções de ZnAc com PCL.

Composição	% em massa de PCL	% em massa de ZnAc	Solventes utilizados	Diâmetro da agulha (mm)	Voltagem (kV)	Vazão (mL/)	Distância: agulha ao coletor (cm)
1	4,5	4,5	- Clorofórmio - Acetona (1:1)	0,7	15	2	15
2	10	5	- Ácido acético	0,8	13	1	12
3	5,6	5,6	- Clorofórmio - Acetona - DMF (1:3,3:2,6)	0,8	13	1	12

Após o procedimento de eletrofição, as nanofibras produzidas de PCL/ZnAc foram calcinadas por 6 horas a 500 °C para a eliminação completa do polímero e formação da nanofibras cerâmicas de ZnO. Estes parâmetros de calcinação foram baseados no trabalho de Nonato et al. (2017). As nanofibras antes e após a calcinação foram analisadas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a comprovação da formação da fibra e análise de sua morfologia.

4.2.1.2. Eletrofição com acetato de celulose

Os primeiros testes de eletrofição com acetato de celulose foram realizados utilizando os mesmos solventes, nas mesmas proporções, do trabalho relatado por Li et al. (2008).

Para o preparo da solução identificada na Tabela 2 como composição 4, 1,0 g de ZnAc e 3,0 g de CA foram adicionados a 15,0 g de um sistema de solventes contendo DMF e acetona na proporção de 2:1 em massa. A mistura resultante foi agitada até a completa solubilização dos componentes e então a solução foi levada para a eletrofição por 1 hora.

A composição 5 foi preparada com 1,5 g de ZnAc, 3,0 g de CA e a mesma quantidade e proporção de solventes da solução 4. Da mesma maneira que a solução anterior, esta também foi levada para agitação até a completa solubilização e depois eletrofiada por 1 hora.

Os parâmetros de processo da eletrofição com CA estão detalhados na Tabela 2.

Os parâmetros da composição 4 foram escolhidos com base em alguns trabalhos relatados de eletrofição de CA (LIU et al., 2008; NISTA et al., 2012; RODRÍGUEZ et al., 2012). Os parâmetros da composição 5 foram ajustados de acordo com observações ao decorrer do processo de eletrofição, pois foi observada a tendência à formação de gotas no coletor em vazões maiores nesta composição e, para evitar este efeito, foram escolhidos valores menores para a vazão e para o diâmetro da agulha.

Tabela 2: Dados de eletrofição das soluções de ZnAc com CA.

Composição	% em massa de CA	% em massa de ZnAc	Solventes utilizados	Diâmetro da agulha (mm)	Voltagem (kV)	Vazão (mL/h)	Distância: agulha ao coletor (cm)
4	15,8	5,3	- DMF - Acetona (2:1)	0,8	13	1,0	12
5	15,4	7,7	- DMF - Acetona (2:1)	0,5	13	0,1	13

Assim como nos testes com PCL, as nanofibras produzidas de CA/ZnAc foram calcinadas por 6 horas a 500 °C, para a eliminação completamente do polímero e formação da nanofibras cerâmicas de ZnO. As nanofibras antes e após a calcinação foram analisadas em Microscopia Eletrônica de Varredura para a comprovação da formação da fibra e análise de sua morfologia.

Para analisar o comportamento de cada polímero durante a calcinação e assim entender como cada polímero influencia na formação da nanofibra de ZnO, o comportamento térmico de ambos os polímeros foi analisado pelas técnicas de calorimetria diferencial exploratório (DSC) e termogravimetria (TGA).

4.2.1.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma técnica de análise térmica que analisa como a capacidade calorífica de um material é alterada pela temperatura. Nesta técnica, registram-se as diferenças de fluxo de calor da substância e de um material de referência termicamente inerte ou uma cápsula vazia, enquanto ambos são submetidos a programas isotérmicos, de aquecimento ou resfriamento controlados. Quando a amostra sofre uma mudança de estado físico ou químico, ocorre a liberação ou absorção de calor. Como a energia térmica é constantemente ajustada para que ambos os materiais estejam sempre à mesma temperatura, quando estes eventos térmicos ocorrem, há a formação de um pico correspondente ao fluxo de calor necessário para equilibrar as temperaturas da amostra e do material de referência. Isso permite a detecção de transições como fusão, cristalização, transição vítrea, mudanças de fase e cura (CANEVAROLO JR., 2003; PEREIRA, 2013).

As amostras foram analisadas no calorímetro de modelo Q2000 da TA Instruments. A amostra foi primeiramente aquecida de -80 °C a 300 °C. Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas de 300 °C a -80 °C e posteriormente aquecidas novamente na mesma faixa de temperatura. A taxa de aquecimento e resfriamento foi mantida constante em 10 °C por minuto e as análises foram conduzidas em atmosfera inerte de nitrogênio.

4.2.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica registra a perda de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo de aquecimento, a uma taxa controlada. Através desta análise, são

obtidas as temperaturas de degradação do material, onde ocorrem as perdas de massa por eventos como desidratação, oxidação e decomposição, entre outros.

Além da curva de perda de massa em função da temperatura, é comum utilizar a curva correspondente à sua primeira derivada, que mostra as taxas de perda de massa. Nesta curva, identifica-se mais facilmente as temperaturas onde há maior taxa de perda de massa, podendo relacioná-las aos eventos ocorridos (PEREIRA, 2013).

O ensaio de TGA foi executado no equipamento de modelo Q50 da TA Instruments. A amostra foi adicionada ao porta-amostra e resfriada até 0 °C. Em seguida, deu-se início à análise, elevando-se a temperatura de 0 a 800 °C, a uma taxa de 10 °C/minuto, em atmosfera de ar sintético.

4.2.1.5. Definição do sistema de solventes

Conforme será discutido mais adiante, foi observado a partir dos testes da Etapa I que o melhor polímero para a produção das nanofibras de ZnO é o acetato de celulose, e por este motivo, na Etapa II os testes só foram realizados com este polímero.

Nos testes preliminares com CA, foi utilizado o sistema de solvente DMF/acetona na proporção de 2:1. Porém, há diversos solventes relatados para a eletrofiação de CA, que influenciam diretamente na morfologia das fibras produzidas (TUNGPRAPA et al., 2007; HAN et al, 2008; HAAS et al, 2010; NISTA, 2012; RODRÍGUEZ et al, 2012; DODS et al, 2015).

Tendo como base alguns destes solventes relatados na literatura e com o objetivo de estudar os efeitos de outras misturas de solventes nas propriedades da solução e no processo de eletrofiação, foram realizados testes com as misturas de solventes da Tabela 3. A concentração de CA e ZnAc foi mantida fixa em 15,8% e 5,3% em massa, respectivamente, seguindo os valores da composição 4 dos testes preliminares. As condições de processo também seguiram inicialmente os valores da composição 4 descritos na Tabela 2. Como houve gotejamento em todas as soluções ao eletrofiar, a vazão foi reduzida para 0,1 mL/h, para todos os sistemas testados. O preparo das soluções e o processo de eletrofiação seguem os procedimentos já descritos anteriormente: o acetato de celulose e o acetato de zinco foram adicionados aos solventes nas proporções especificadas e mantidos sob agitação até a completa dissolução. Após esta etapa, foram inseridos em uma seringa plásticas descartável e submetidos à eletrofiação por 30 minutos.

As composições da Tabela 3 foram caracterizadas quanto à viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial. Além disso, foram analisadas a morfologia e o diâmetro das nanofibras eletrofiadas a partir destas soluções, antes e após a calcinação. Na etapa de calcinação, as fibras depositadas em papel alumínio foram colocadas em mufla a 500 °C por 6 horas, condições seguidas em todas as calcinações realizadas neste trabalho.

Tabela 3: Solventes utilizados para eletrofição de CA com ZnAc.

Composição	% em massa de CA	% em massa de ZnAc	Solventes	Proporção em massa
6	15,8	5,3	DMF/acetona/álcool	2:2:1
7	15,8	5,3	DMF/acetona/água	2:2:1
8	15,8	5,3	Acetona/DMF	2:1

4.2.2. Etapa II: Estudo dos parâmetros de solução e dos efeitos da concentração de CA e ZnAc

Para o estudo do efeito da concentração de CA e ZnAc na solução e na qualidade das fibras produzidas, foi realizado o planejamento fatorial 2² descrito na Tabela 4. Na Etapa I foi observado que as concentrações de CA e ZnAc nas soluções 4 e 5 podem ser elevadas para incremento da viscosidade e, portanto, optou-se por analisar valores de concentração maiores que os já testados. Os solventes foram mantidos na proporção das composições 4 e 5, ou seja, DMF/acetona na proporção de 2:1 em massa. As soluções foram caracterizadas quanto à viscosidade, condutividade e tensão superficial.

Todas as eletrofições foram realizadas em triplicata, para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Após a eletrofição da fibra precursora, a calcinação foi realizada.

Tabela 4: Planejamento fatorial para análise das concentrações de CA e ZnAc.

Composição	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	% em massa de CA	% em massa de ZnAc	% em massa de CA	% em massa de ZnAc
9	-1	-1	18	8
10	-1	1	18	14
11	1	-1	21	8
12	1	1	21	14

Os parâmetros de processo utilizados na eletrofiação de cada uma destas soluções estão na Tabela 5.

Tabela 5: Variáveis do processo na eletrofiação das composições de 9 a 12.

Composição	Diâmetro da agulha (mm)	Voltagem (kV)	Vazão (mL/h)	Distância da agulha ao coletor (cm)
9	0,8 e 0,5	13	0,1	12
10	0,5	13	0,1	12
11	0,5	13	0,1	12
12	0,8	13	0,1	12

A vazão, a distância entre a agulha e o coletor e a voltagem foram mantidos constantes para todas as composições. A eletrofiação da composição 9 foi iniciada com a agulha de diâmetro 0,8 mm. No entanto, devido à baixa viscosidade da solução, optou-se por trocar a agulha para uma de menor diâmetro (0,5 mm), para evitar problemas de gotejamento. A agulha de menor diâmetro foi mantida na eletrofiação das composições 10 e 11, e na eletrofiação da composição 12 foi necessário utilizar novamente a agulha de 0,8 mm, devido à alta viscosidade apresentada por esta composição.

Após a eletrofiação e calcinação, as nanofibras produzidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para análise de sua morfologia e determinação do diâmetro.

4.2.3. Etapa III: Estudo dos parâmetros de processo e caracterização das nanofibras de ZnO

Após a definição da composição que apresenta as concentrações ótimas para a eletrofiação na Etapa II, sendo esta a composição 11, seguiu-se para o estudo dos parâmetros de processo, que foi realizado seguindo o planejamento fatorial 2^3 apresentado na Tabela 6. Os fatores deste planejamento foram: voltagem aplicada, distância da ponta da agulha ao coletor e vazão de saída da solução.

Optou-se por testar as voltagens de 11 e 13 kV, já que 13 kV é o limite máximo do equipamento utilizado e voltagens menores do que 11 kV poderiam impedir ou dificultar a eletrofiação. As vazões escolhidas se basearam nos resultados das eletrofiações anteriores, em

que se verificou que os processos apresentavam muitos problemas em vazões maiores, como gotejamento e formação de contas nas fibras.

Tabela 6: Planejamento fatorial para análise dos parâmetros de processo.

Composição	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas		
	Voltagem (kV)	Vazão (mL/h)	Distância (mm)	Voltagem (kV)	Vazão (mL/h)	Distância (mm)
A	-1	1	-1	11	0,5	10
B	-1	-1	-1	11	0,1	10
C	-1	-1	1	11	0,1	15
D	-1	1	1	11	0,5	15
E	1	1	1	13	0,5	15
F	1	1	-1	13	0,5	10
G	1	-1	-1	13	0,1	10
H	1	-1	1	13	0,1	15

4.2.3.1. Caracterização das soluções

4.2.3.1.1. Viscosidade

A viscosidade das composições 6, 8, 9, 10, 11 e 12 foram medidas em reômetro Brookfield, modelo DV3T. Os reômetros e viscosímetros do tipo Brookfield são constituídos por uma haste em forma cilíndrica ou em forma de disco (*spindle*), que é inserida no recipiente contendo o fluido. A haste é submetida a um torque para iniciar seu movimento rotacional. Mede-se então o torque necessário para atingir a velocidade de rotação determinada, e este torque é dependente da viscosidade do fluido, que é a força necessária para vencer a resistência que um material fluido oferece a um movimento rotacional com velocidade constante e uniforme.

Sendo assim, a viscosidade dinâmica medida varia de acordo com a velocidade aplicada e de acordo com a haste utilizada. Para cada faixa de viscosidade, tem-se uma haste adequada. Em todas as composições deste trabalho, foi utilizada a haste, ou *spindle*, do tipo 31. Segundo recomendações do fabricante do equipamento, os resultados de viscosidade devem estar dentro da faixa de 40 % a 70 % de torque para que os valores sejam representativos. Seguindo esta recomendação, a velocidade de rotação era alterada em cada amostra para que o torque estivesse

sempre dentro desta faixa. Os testes foram realizados em temperatura ambiente de aproximadamente 24 °C.

4.2.3.1.2. Tensão superficial

A tensão superficial é um fenômeno que ocorre na interface das substâncias líquidas causado pelas forças de coesão entre moléculas semelhantes numa interface líquido-líquido ou líquido-gás. A tendência de todas as moléculas do líquido é se compactarem em direção ao centro de massa, criando uma superfície de menor área possível. As moléculas no interior do líquido sofrem atração das moléculas vizinhas e, como estão rodeadas por moléculas de todos os lados, a resultante de forças é anulada. No entanto, uma molécula na superfície de uma solução é atraída apenas parcialmente, já que não há moléculas acima delas, provocando uma força resultante diferente de zero (BORGES, 2001).

A tensão superficial das soluções foi determinada em um tensiômetro Kruss, modelo K6, pelo método do anel de Du Nuoy, baseado no princípio de balanço de força. Todas as análises foram conduzidas em temperatura ambiente.

4.2.3.1.3. Condutividade elétrica

Quando um composto iônico é adicionado a um líquido, ocorre a dissociação dos íons, em cargas negativas e positivas. Desta maneira, esta solução passa a ser capaz de conduzir eletricidade. Esta propriedade pode ser expressa numericamente como a capacidade de transportar corrente elétrica da solução, e é definida como sendo o inverso da resistência elétrica de 1 cm³ do líquido a uma temperatura de 25 °C (FERNANDES, 2013). A condutividade elétrica das soluções foi determinada por um condutímetro Analion, modelo C708 Plus, com compensação automática de temperatura.

4.2.3.2. Caracterização das nanofibras

4.2.3.2.1. Morfologia e diâmetro

Todas as nanofibras eletrofiadas foram analisadas por MEV antes e após a calcinação para verificar a morfologia e formação das fibras. As amostras de nanofibras, ainda depositadas

no papel alumínio utilizado durante o processo de eletrofição, foram fixadas em porta amostra específico do equipamento com fita dupla face de carbono, metalizadas com ouro e depois observadas em microscópio eletrônico de varredura. As análises foram realizadas em dois equipamentos diferentes: MEV FEI Inspect S50 e MEV Leo 440i.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica utilizada para examinar a superfície dos materiais, com aumentos variando de 10x a 200000x. Nesta técnica analítica, um feixe de elétrons bombardeia a superfície da amostra e gera diversos tipos de sinal (elétrons secundários e retroespalhados, raios-X, luz) que são utilizados para a formação das imagens (COXITO, 2016).

Com as imagens obtidas por esta técnica e com o auxílio do software ImageJ, foram realizadas 50 medições do diâmetro de cada amostra para a determinação do diâmetro médio.

4.2.3.2.2. Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (*energy dispersive spectroscopy* - EDS) está geralmente associada a análises de MEV. Estes microscópios são equipados com detectores de raios-X que permitem a obtenção de informações químicas qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região de incidência do feixe de elétrons através da interação entre o feixe primário e a amostra. Nesta análise, um material semiconductor detecta os raios-X e um analisador multicanal converte a energia de raios-X em uma contagem eletrônica, resultando em um espectro que representa a análise química da amostra (COXITO, 2016).

A análise de EDS foi feita em conjunto com a microscopia eletrônica, utilizando um aumento suficiente para que o diâmetro da fibra ocupasse todo o enquadramento. A análise foi feita pontualmente no centro da tela.

4.2.3.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Para entender o comportamento da formação do ZnO por decomposição do acetato de zinco, foi executado um ensaio de TGA na fibra eletrofiada de CA/ZnAc no equipamento Q50 da TA Instruments. A temperatura foi elevada de até 800 °C, a uma taxa de 10 °C/minuto, em atmosfera de ar sintético.

4.2.3.2.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os compostos de ligações covalentes, principalmente os compostos orgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração. Os movimentos vibracionais podem ser deformações axiais, ou estiramento, e deformações angulares, ou dobramentos. Os estiramentos são as alterações que ocorrem à distância internuclear dos átomos. As deformações angulares ocorrem devido à mudança no ângulo de ligação entre um grupo de átomos ou podem ocorrer devido ao movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula.

Os espectrômetros de FTIR se baseiam no interferômetro de Michelson, que consiste em dois espelhos planos perpendiculares, sendo um deles fixo e o outro movido a velocidade constante (FORATO et al., 2010).

Entre eles há um divisor de feixe, que permite que parte da radiação da fonte externa seja refletida para espelho fixo e a outra parte seja transmitida para o espelho móvel. O feixe é gerado a partir de uma fonte luminosa de largo espectro, que emite luz em todos os comprimentos de onda de interesse. Os feixes são então refletidos dos espelhos e se encontram de volta ao divisor de feixes, passam pela amostra e chegam ao detector.

O interferograma resultante da diferença entre os comprimentos dos trajetos óticos é digitalizado e os dados são processados utilizando a transformada de Fourier para convertê-los no resultado desejado, que é a absorbância por comprimento de onda (MEDEIROS, 2009).

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento Nicolet iS50, da Thermo Scientific. Foram feitos 32 espectros utilizando o cristal de diamante no modo de refletância total alternada (ATR), na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . A análise foi realizada em amostra de manta de nanofibra depositada sobre o papel alumínio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Etapa I: Testes preliminares para definição do polímero e do sistema de solventes

5.1.1. Eletrofição com PCL

No preparo das soluções de eletrofição de PCL com ZnAc de composições 1 e 2 da Tabela 1, não foi possível a solubilização completa do ZnAc nos solventes utilizados, o que foi verificado pela aparência turva das misturas. Este fato demonstra que o ácido acético e a combinação de acetona e clorofórmio na proporção de 1:1 não são os solventes apropriados para a solubilização deste composto. O PCL, contudo, foi totalmente solubilizado tanto na composição 1, com acetona e clorofórmio, como na composição 2, com ácido acético. Isto já era esperado pois vários autores relatam a solubilização do PCL nestes solventes. Além disso, o uso destes solventes para o PCL neste trabalho baseou-se nos trabalhos de Salles *et al.* (2017), que produziu fibras de PCL desta maneira.

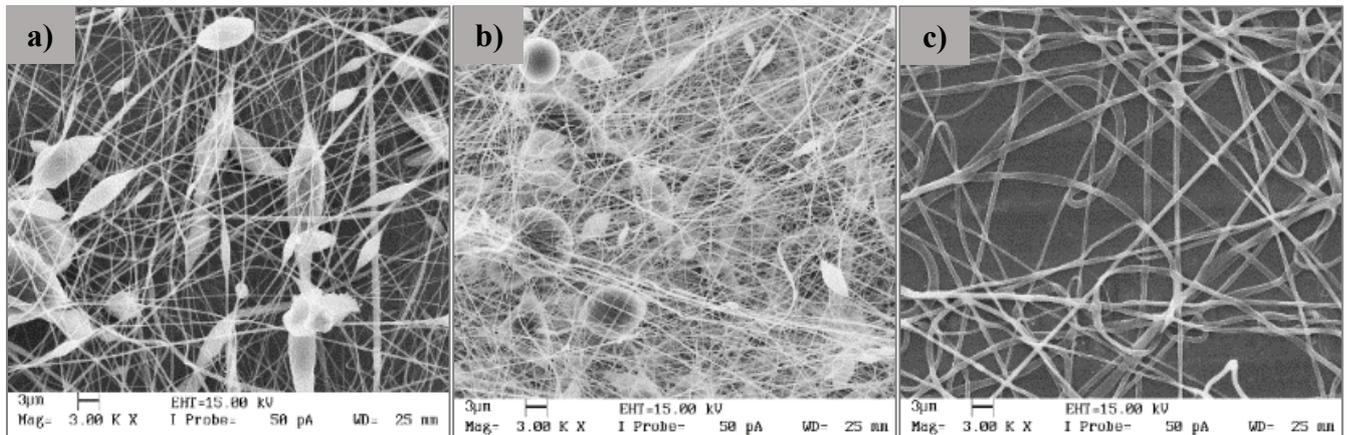
Embora o ideal fosse que houvesse a solubilização completa de ZnAc, a eletrofição da composição 1 foi conduzida e verificou-se a formação de uma manta de nanofibras eletrofiadas no coletor metálico. Na eletrofição da composição 2 também houve a formação de nanofibras eletrofiadas no coletor, porém em alguns momentos houve a formação de gotículas na saída da agulha, o que evidencia que a solução não apresentava a combinação mais adequada de parâmetros requeridos para a eletrofição, como alta viscosidade e alta condutividade.

Já na composição 3, o ZnAc foi totalmente solubilizado em DMF, demonstrando que este é um solvente apropriado para o precursor cerâmico. O PCL, como esperado, foi totalmente solubilizado em proporções iguais de acetona e clorofórmio. No entanto, na junção da solução contendo o PCL com a solução contendo o ZnAc notou-se que, apesar da solução se manter límpida, houve uma precipitação na forma de pequenos aglomerados na mistura, que ocorreu provavelmente pelo fato de que o DMF não foi capaz de solubilizar a quantidade total de PCL e ZnAc presentes na mistura.

Na eletrofição da composição 3 poucas fibras foram formadas, fato que pôde ser observado no papel alumínio de coleta das fibras. Apesar das fibras terem sido formadas, foi verificada a formação de gotículas de solução na saída da agulha e, também, a deposição destas gotículas no coletor ao invés da deposição de fibras.

Na Figura 8 estão presentes as imagens de MEV das nanofibras antes da calcinação em todas as composições eletrofiadas de PCL com ZnAc.

Figura 8: Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas com PCL antes da calcinação – a) composição 1; b) composição 2; c) composição 3, com ampliação de 3000 vezes.



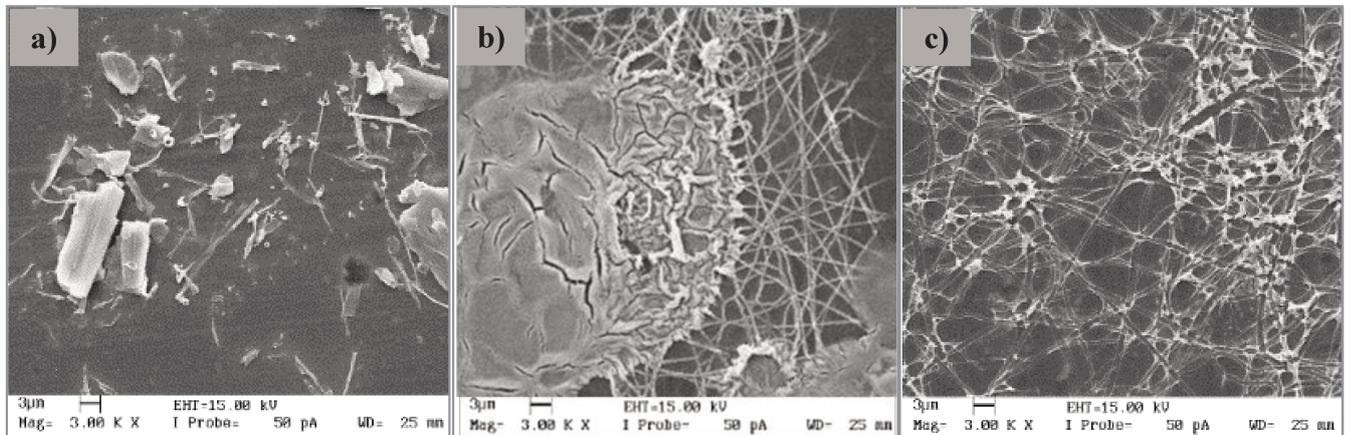
Como é possível observar na Figura 8, houve a formação de fibras em todas as composições eletrofiadas. Tanto na composição 1 como na composição 2, houve a formação de contas nas fibras. Estes defeitos podem ter ocorrido devido às condições da solução e de processo não estarem adequadas, conforme já explicado. Porém, há a hipótese de que o fato de o ZnAc não estar totalmente solubilizado nestas soluções possa ter favorecido o aparecimento destas contas, pois as partículas insolúveis de ZnAc, ao serem carregadas pela solução, podem ter forçado uma expansão do jato de solução, formando contas nas fibras eletrofiadas.

A composição 3 formou poucas fibras, porém não houve a formação de contas. As fibras da composição 3 parecem ser um pouco mais achatadas do que as fibras das demais composições. Esta morfologia das fibras pode indicar que no momento da chegada das fibras ao coletor os solventes ainda não haviam evaporado completamente. Contudo, é importante ressaltar que, por dificuldades encontradas durante o processo de eletrofição, não foi possível manter o mesmo diâmetro de agulha na eletrofição das três composições. A composição 1 foi eletrofiada com agulha de 0,7 mm de diâmetro, enquanto as composições 2 e 3 foram eletrofiadas com agulhas de 0,8 mm de diâmetro. Esta mudança de parâmetros pode também ser um dos fatores que justificaria as diferenças encontradas nas características das fibras, principalmente comparando-se as nanofibras de composição 1 com as demais.

Os diâmetros das fibras não foram determinados, porém através da observação das imagens da Figura 8, nota-se que as fibras de composição 2 apresentaram o menor diâmetro e as fibras de composição 3 o maior diâmetro.

A Figura 9 mostra as imagens de MEV das fibras após a calcinação a 500 °C por 6 horas.

Figura 9: Imagens de MEV das amostras após a calcinação a 500 °C – a) composição 1; b) composição 2; c) composição 3, com ampliação de 3000 vezes.



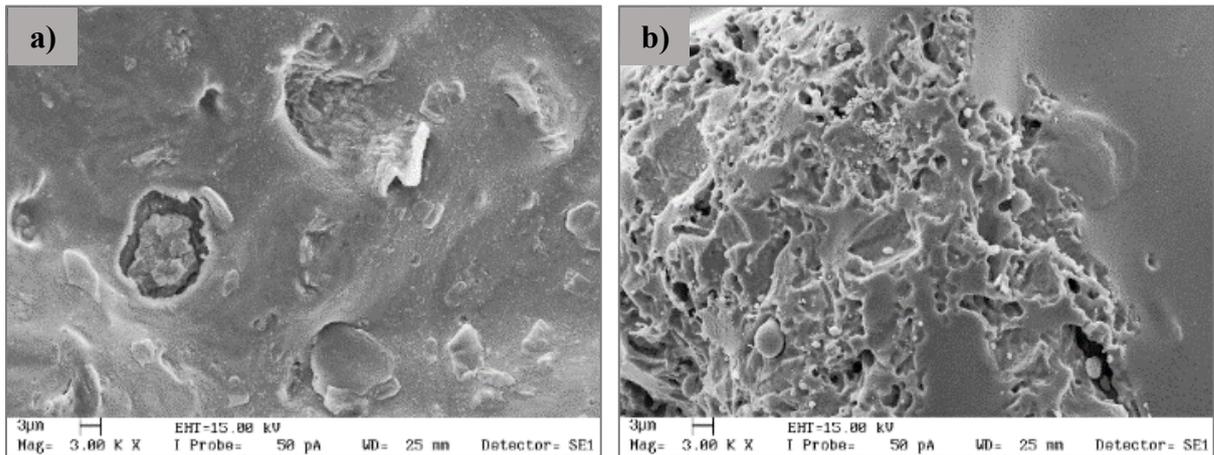
Após a calcinação, a composição 1 apresenta a formação de alguns aglomerados de material, conforme mostra a Figura 9. Na composição 2, em alguns pontos da amostra formou-se um aglomerado de pequenas partículas de ZnO no formato das fibras, porém a maior parte do material parece ter se unido, formando uma espécie de filme ou placa de ZnO. Na composição 3, notam-se algumas características do formato de fibras, porém não se evidencia a formação das nanofibras de interesse.

Portanto, nenhuma composição com PCL foi capaz de manter o formato das fibras após a calcinação, o que seria necessário para a formação das nanofibras de ZnO. Apesar da composição 2 e da composição 3 apresentarem alguma evidência do formato de fibras após a calcinação, as nanofibras não puderam ser obtidas como se esperava. Uma explicação para este fato é a de que a temperatura de fusão do PCL (cerca de 60 °C) é muito baixa em comparação com a temperatura em que se inicia sua degradação, que é de aproximadamente 360 °C. Portanto, o polímero se funde e leva um período relativamente longo para atingir a temperatura de degradação, não conseguindo manter seu formato de fibra durante este processo.

Na tentativa de verificar se a calcinação em uma temperatura mais elevada poderia diminuir o intervalo de tempo para que o polímero atingisse a temperatura de degradação térmica, as composições 1 e 2 foram submetidas à calcinação a 700 °C. Os resultados de MEV estão presentes na Figura 10 e demonstram que a calcinação em uma temperatura mais elevada também não permitiu a formação da nanofibra de ZnO. Pelo contrário, pelas imagens de MEV verifica-se que nesta calcinação as amostras parecem ter formado uma única placa de ZnO, tendo características ainda mais distantes de uma nanofibra. Ou seja, provavelmente com a maior temperatura, o polímero deve ter se fundido e perdido o formato de fibra ainda mais

rapidamente até o atingimento da temperatura de degradação, formando uma placa de material aglomerado ao invés das nanofibras cerâmicas.

Figura 10: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 700 °C - a) composição 1; b) composição 2.

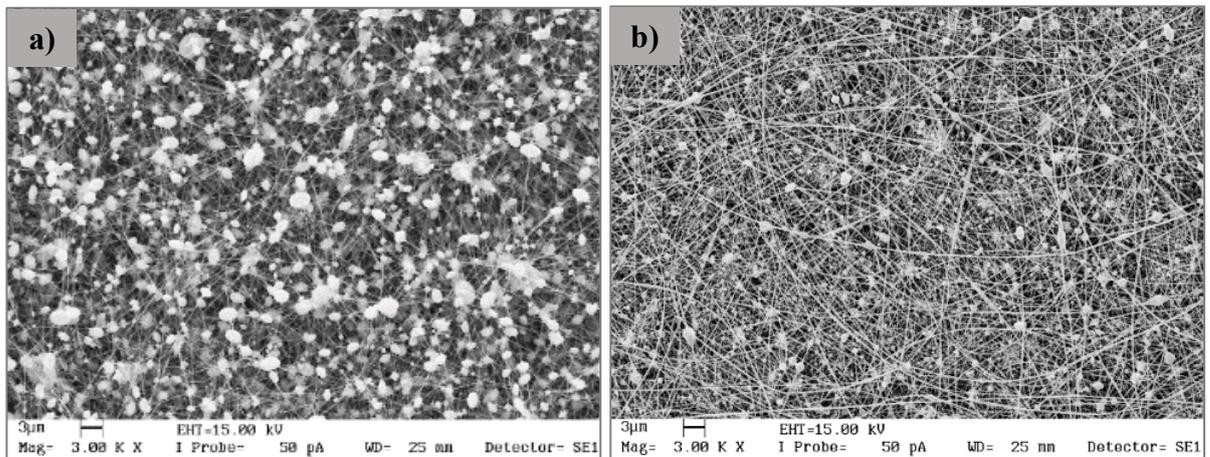


5.1.2. Eletrofiação com acetato de celulose

Na eletrofiação com acetato de celulose, foi possível observar a completa solubilização do polímero e do ZnAc nas soluções de composições 4 e 5, mostrando que os solventes utilizados são apropriados para esta finalidade. Durante o processo de eletrofiação de ambas as composições, houve a formação de gotas na ponta da agulha e no coletor metálico, principalmente durante a eletrofiação da composição 5. Por este motivo, a vazão foi mantida em 0,1 mL/h, para diminuir a formação destas gotas.

A Figura 11 evidencia, através de imagens de MEV, a formação de fibras de CA/ZnAc antes da calcinação na eletrofiação das composições 4 e 5. Contudo, estas fibras apresentam muitas contas, especialmente na composição 4, demonstrando que os parâmetros de solução e de processo deveriam ser modificados para a formação de fibras sem defeitos.

Figura 11: Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas com CA – a) composição 4; b) composição 5, com ampliação de 3000 vezes.



As imagens de MEV das Figura 12 e 13 mostram o resultado da calcinação das nanofibras das composições 4 e 5, respectivamente.

Figura 12: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 500 °C da composição 4, com ampliação de 3000 vezes.

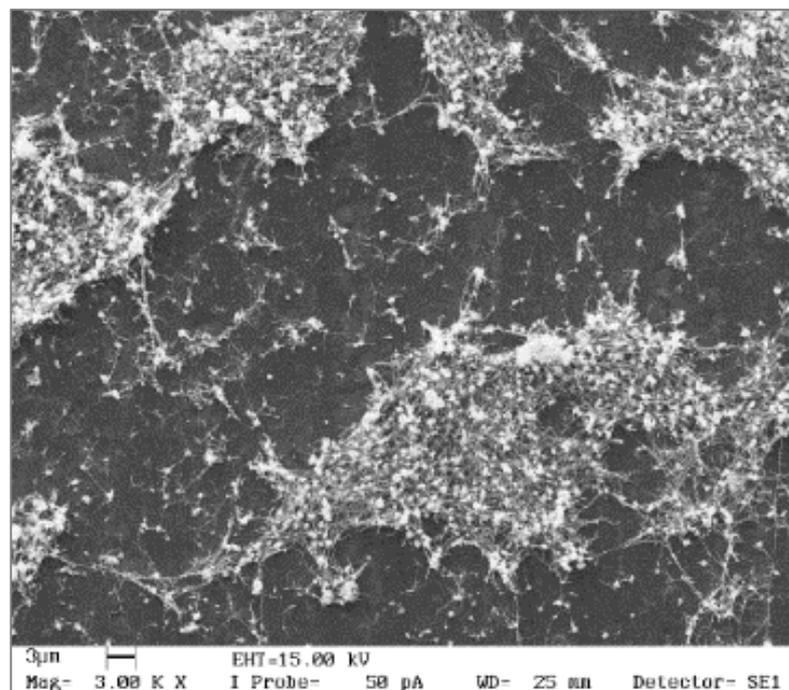
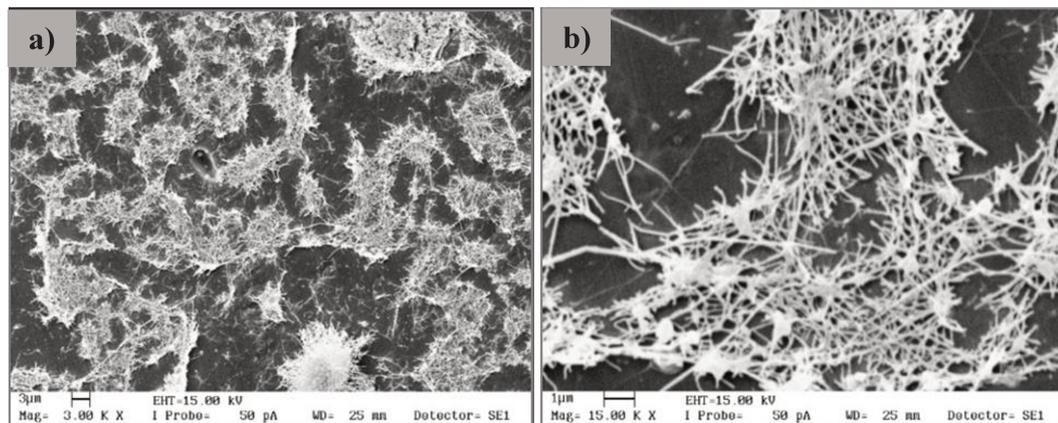


Figura 13: Imagens de MEV das amostras calcinadas a 500 °C da composição 5 - a) aumento de 3000 vezes; b) aumento de 15000 vezes.



Observa-se que, após a calcinação das composições 4 e 5, o ZnO aparentemente se manteve na forma de fibra após a calcinação; contudo, como as nanofibras antes da calcinação apresentaram muito defeitos na forma de contas, estes defeitos continuaram presentes nas fibras pós calcinação, dificultando a avaliação da formação da nanofibra de ZnO. Além disso, as fibras formadas após a calcinação são muito finas, o que dificulta a visualização de sua estrutura devido a limitações do equipamento de análise.

Mesmo sendo difícil de se confirmar a formação da nanofibra de ZnO na eletrofiação com CA, o critério de seleção principal do polímero é sua capacidade de manter a estrutura das fibras após a calcinação e ocorreu nas calcinações das composições 4 e 5. Com o ajuste dos parâmetros de solução e de processo, os defeitos das nanofibras podem ser removidos e então permitir a formação efetiva da nanofibra de interesse.

Portanto, o polímero escolhido para dar continuidade a este trabalho na Etapa II foi o acetato de celulose.

Para entender as diferenças na eletrofiação utilizando estes dois polímeros como precursores na formação de fibra de ZnO, análises de TGA e DSC foram feitas dos polímeros puros para entender o comportamento quando submetido a variações de temperatura para a obtenção da fibra de ZnO. Na análise de DSC do acetato de celulose na Figura 14 são observadas três transições térmicas. A primeira delas ocorre entre 50 °C e 100 °C, e se deve à perda da umidade adsorvida na superfície das moléculas de CA. A transição vítrea é observada principalmente na curva de resfriamento e no segundo aquecimento, e ocorre em aproximadamente 190 °C. Como o acetato de celulose é pouco cristalino, o seu ponto de fusão não é bem definido no DSC. No primeiro aquecimento, a transição vítrea é acompanhada de

um pico em 246,4 °C. Este pico, no entanto, não se repete com a mesma intensidade após o resfriamento e segundo aquecimento. Esta maior intensidade pode ser causada por um alinhamento das cadeias durante o processamento do polímero e, por este motivo, não se repete no segundo aquecimento. Por ser um polímero praticamente amorfo, a fusão no segundo aquecimento é pouco definida.

A análise de termogravimetria, na Figura 15, revela que a decomposição deste polímero se inicia em 321 °C e através da derivada da perda de massa em relação à temperatura observou-se que a maior perda de massa ocorre em aproximadamente 360 °C.

O PCL possui propriedades térmicas bem distintas do CA, como pode ser visto nas Figuras 16 e 17, que apresentam as curvas de DSC e TGA deste polímero, respectivamente. Na curva de resfriamento da análise de DSC, é possível observar o início da transição vítrea, que ocorre em aproximadamente -64,4 °C. Além desta transição, a temperatura de fusão é caracterizada por um pico endotérmico bem definido que ocorre em 61 °C. A decomposição térmica deste polímero, apresentada na análise de TGA, se inicia em 298 °C, sendo que a maior taxa de perda de massa ocorre em 334 °C e a segunda maior taxa ocorre em 387 °C.

A comparação entre estas análises para os polímeros estudados permite entender por que as fibras não mantêm seu formato na eletrofição com PCL. O PCL possui um ponto de fusão muito baixo e distante da temperatura em que se inicia a sua degradação térmica, o que significa que durante o processo de calcinação das fibras eletrofiadas, a fusão irá ocorrer muito antes da degradação, e neste intervalo de temperatura o polímero, já fundido, perde a forma de fibra. O CA possui uma temperatura de fusão muito mais alta, em torno de 230 °C. Como esta temperatura é mais alta e mais próxima da temperatura em que a decomposição térmica do polímero tem início, o polímero consegue se manter na forma de fibra, preservando as fibras de ZnO. Além disso, este polímero se encontra em estado vítreo até atingir sua Tg em 190 °C, o que torna sua estrutura bem rígida e evita que a morfologia das fibras se altere.

Figura 14: Curvas do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento obtidos por DSC para o acetato de celulose.

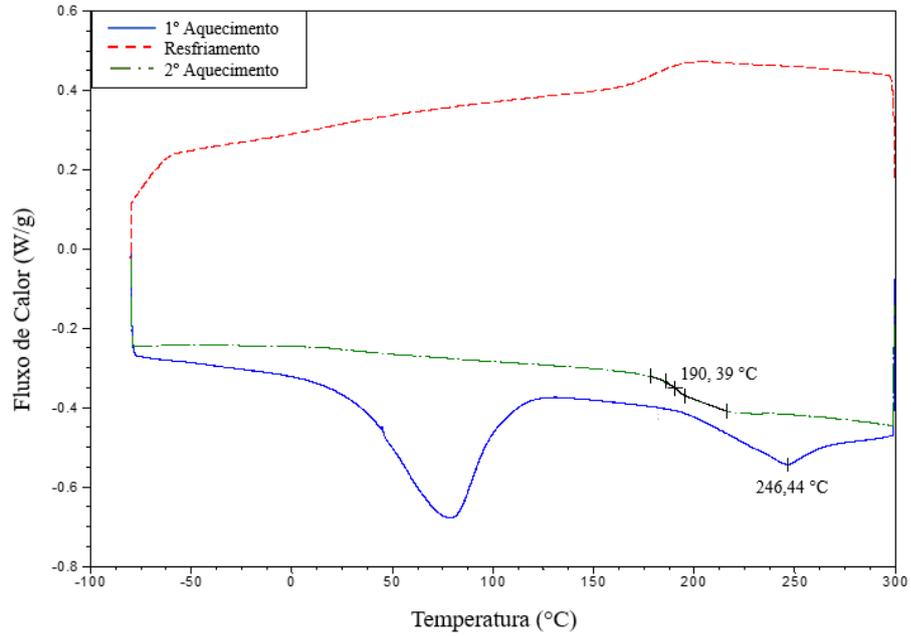


Figura 15: Curva termogravimétrica e respectiva derivada da massa em relação à temperatura do acetato de celulose.

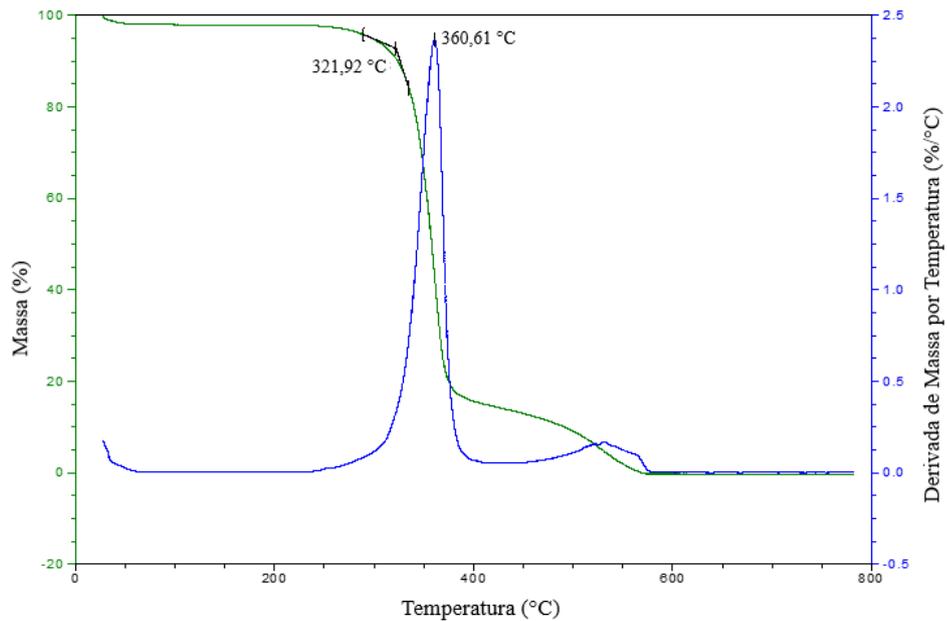


Figura 16: Curvas do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento obtidos por DSC para o PCL.

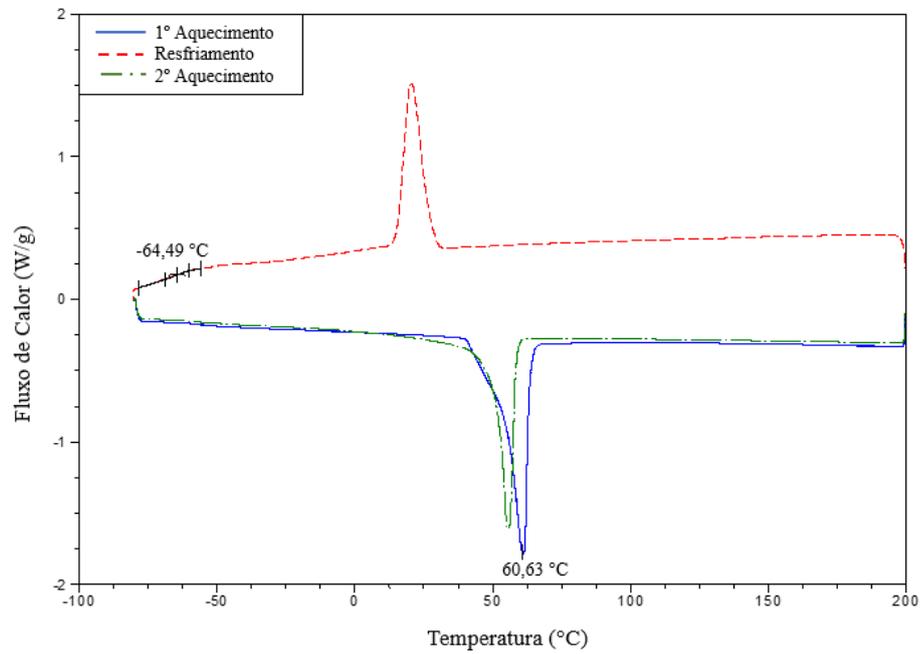
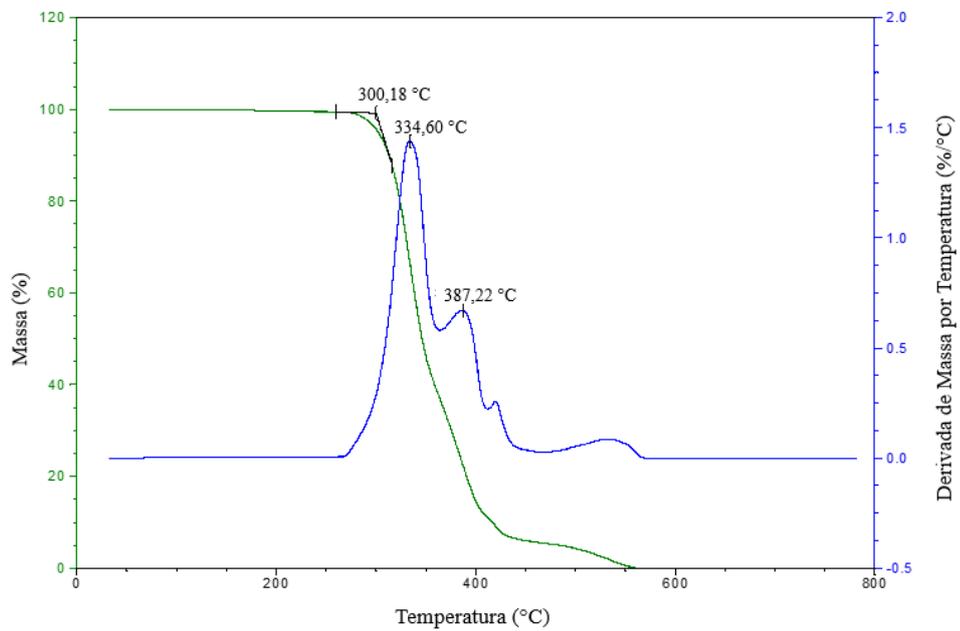


Figura 17: Curva termogravimétrica e respectiva derivada da massa em relação à temperatura.



5.1.3. Definição do sistema de solventes

Foram testados mais três possíveis sistemas de solventes para eletrofição de acetato de celulose com acetato de zinco, para entender o comportamento das soluções e definir qual seria o melhor sistema para eletrofição. Os sistemas testados estão descritos na Tabela 3. Com a composição 7 não foi possível obter uma mistura totalmente solúvel. Ao tentar eletrofiar esta mistura, pelo fato do CA e do ZnAc não estarem solúveis, a agulha entupiu, o que não permitiu a formação das fibras.

A solubilidade do CA depende do grau de substituição dos grupos acetatos, sendo que os solventes mais adequados para sua eletrofição são: acetona, diclorometano, clorofórmio, dimetilacetamida, dimetilformamida, ácido trifluoroacético, ácido acético, metanol e, na maioria dos casos, uma mistura binária entre os solventes com alto ponto de ebulição e os solventes de pontos de ebulição mais baixos (CELEBIOGLU e UYAR, 2011; KHOSHNEVISAN et al., 2018; NARAGUND e PANDA, 2020).

As composições 6 e 8 foram eletrofiadas, porém houve pouca formação de fibras e problemas de gotejamento durante o processo, principalmente na eletrofição da composição 8, motivo pelo qual estas proporções de solventes foram descartadas. Portanto, definiu-se que o melhor sistema de solvente a ser utilizado para dar continuidade aos testes seria o sistema já utilizado na composição 5, de DMF/acetona em proporção 2:1 em massa.

Como a diferença entre estas soluções é apenas o sistema de solventes, mantendo-se a mesma proporção de polímeros, para avaliar a influência dos solventes nos parâmetros das soluções, foram determinadas a viscosidade, a tensão superficial e a condutividade das soluções 5, 6 e 8. Estes valores estão na Tabela 7. A composição 7, por não ter solubilizado, não foi avaliada. Conforme pôde ser observado, as composições 5 e 6 possuem valores muito semelhantes de tensão superficial, de 35,1 mN/cm e de 35,0 mN/cm, respectivamente. A solução 8 apresenta a menor tensão superficial. No entanto, esta última solução também apresenta as menores condutividade elétrica e viscosidade, o que a torna a menos adequada para o processo de eletrofição, fato que foi comprovado durante este processo. A composição 5 possui maior condutividade elétrica e maior viscosidade, e apesar das fibras ainda apresentarem muitos defeitos como pôde ser visto na Figura 13, o sistema e a proporção de solventes desta composição foram os mais adequados. Para produzir fibras sem defeitos, outros pontos importantes foram avaliados, como as concentrações dos polímeros e os parâmetros de processo.

Tabela 7: Propriedades das soluções com diferentes sistemas de solventes.

Composição	Tensão superficial (mN/cm)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	Viscosidade (cP)
5	35,1	$175,0 \pm 5,0$	$778,2 \pm 59,4$
6	35,0	$117,5 \pm 15,5$	$714,2 \pm 73,4$
8	30,0	$89,5 \pm 3,5$	$464,4 \pm 30,0$

As propriedades típicas de cada solvente, presentes na Tabela 8, corrobora os resultados encontrados nas análises dos sistemas de solvente. As composições 6 e 8 possuem menor percentual de DMF do que a composição 5. Como o ponto de ebulição desta substância é bem maior comparado ao álcool e à acetona, o menor percentual pode fazer com que os solventes evaporem antes do processo de formação do Cone de Taylor, impedindo a formação e coleta das fibras. Outra propriedade importante a ser analisada é a constante dielétrica dos solventes. Excetuando-se a água, o DMF é o solvente que possui a maior constante dielétrica. A constante dielétrica refere-se à habilidade de um material de armazenar energia potencial elétrica quando é exposto a um campo elétrico. Quanto maior este valor, mais fácil é a dissociação dos íons no líquido, já que as moléculas do solvente irão atrair os íons mais fortemente, e portanto maior será a condutividade elétrica da solução.

Tabela 8: Propriedades típicas dos solventes testados.

Solvente	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Tensão superficial (mN/cm)	Constante dielétrica	Viscosidade (cP)
Água	100,0	72,0	80,0	1,0
Etanol	78,4	22,1	25,3	1,2
Acetona	56,0	25,2	21,0	0,3
DMF	153,0	37,1	38,3	0,8

5.2. Etapa II: Estudo dos parâmetros de solução e dos efeitos da concentração de CA e ZnAc na solução

5.2.1. Estudo dos efeitos da concentração de CA e ZnAc

Após a definição do sistema de solventes (DMF/acetona, 2:1) seguiu-se para o estudo dos efeitos das concentrações de CA e ZnAc na qualidade das nanofibras formadas e nos parâmetros da solução. Para isso, foram eletrofiadas as composições presentes na Tabela 4, variando-se a concentração de CA e ZnAc.

O diâmetro e a qualidade da fibra são de extrema importância na eletrofiação, pois há a busca por formar fibras com diâmetros cada vez menores, aumentando a área superficial, além da busca por fibras com tamanhos uniformes e sem defeitos. Estes fatores sofrem influência da concentração de sólidos na solução, já que a concentração afeta diretamente as propriedades da solução.

Nas Figuras 18 e 19 estão as imagens de MEV das fibras eletrofiadas antes e após a calcinação, respectivamente.

Todas as soluções formaram alta quantidade de fibras durante o processo de eletrofiação, com exceção da composição 12, em que as fibras foram formadas com maior dificuldade e de maneira mais irregular. Para esta fase não foram obtidas imagens para a composição 12 antes da eletrofiação, devido à baixa quantidade de material formado, optando-se por obter uma imagem da fibra após a calcinação, somente para observar se houve a formação das nanofibras de ZnO.

Figura 18: Nanofibras obtidas após a eletrofiação – a) composição 9; b) composição 10; c) composição 11.

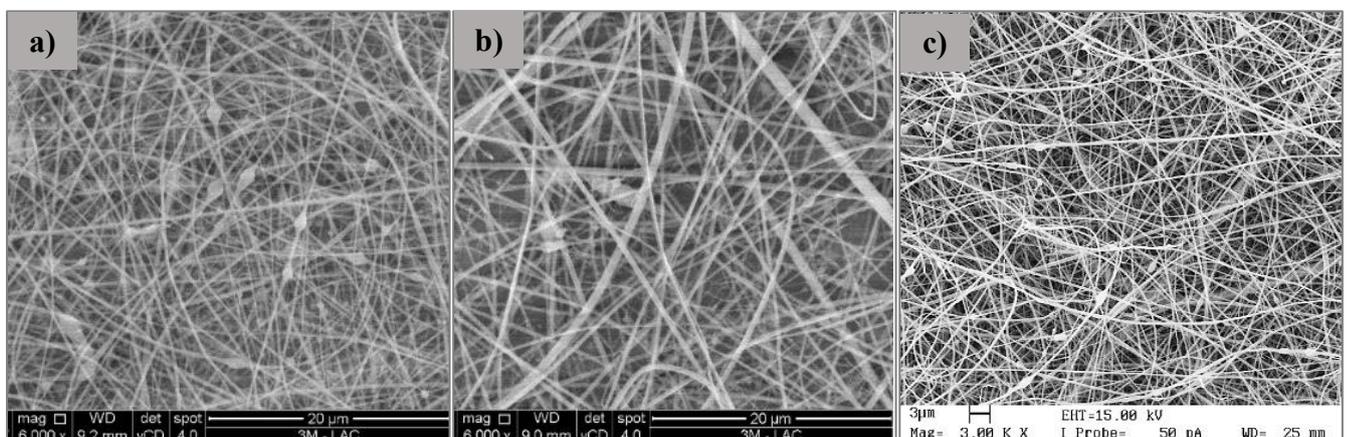
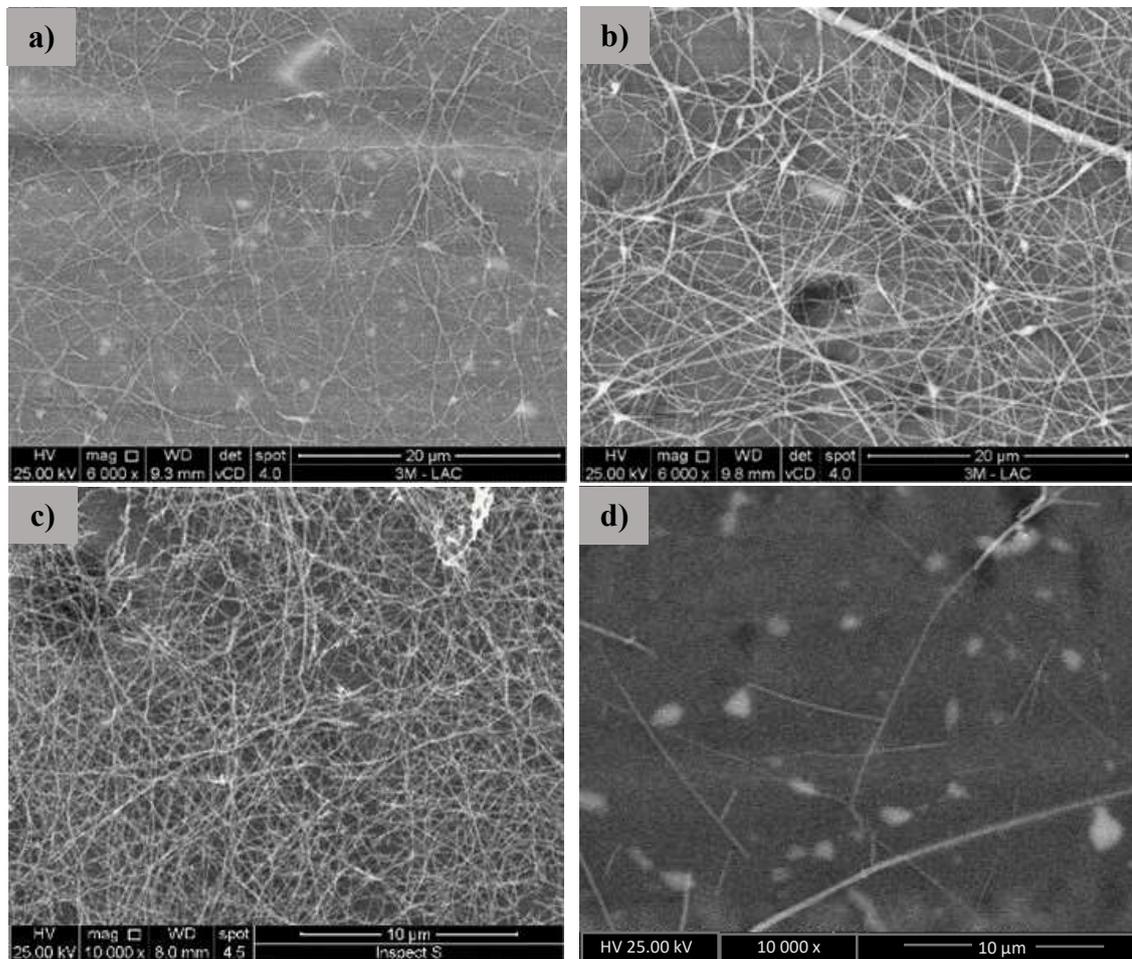


Figura 19: Nanofibras após a calcinação – a) composição 9; b) composição 10; c) composição 11; d) composição 12.



Durante a eletrofiação, todas as composições, excetuando-se a composição 11, apresentaram problemas de gotejamento em alguns momentos, evidenciado nas imagens de MEV apresentadas. Comparando-se com as fibras obtidas anteriormente com a composição 5, as fibras apresentaram poucos defeitos, observando-se um menor número de contas, e são mais uniformes. Após a calcinação, todas as composições mantiveram o formato das fibras, sendo que as composições 10 e 11 parecem ter preservado uma maior quantidade de fibras.

Na Tabela 9 estão os resultados de viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica de cada composição.

Tabela 9: Propriedades das soluções com diferentes concentrações de CA e ZnAc.

Composição	Viscosidade (cP)	Tensão superficial (mN/cm)	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$)
9	1750 \pm 80	38,5	159 \pm 7
10	3161 \pm 361	38,5	219 \pm 22
11	3703 \pm 415	40	125 \pm 13
12	6365 \pm 365	39	169 \pm 4

Com o objetivo de avaliar a influência da concentração de CA e ZnAc nas propriedades da solução e no diâmetro da fibra de ZnO, os valores de viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica foram analisados como resposta do planejamento fatorial da Tabela 4, através do software Minitab, conforme apresentado a seguir.

5.2.1.1. Tensão superficial

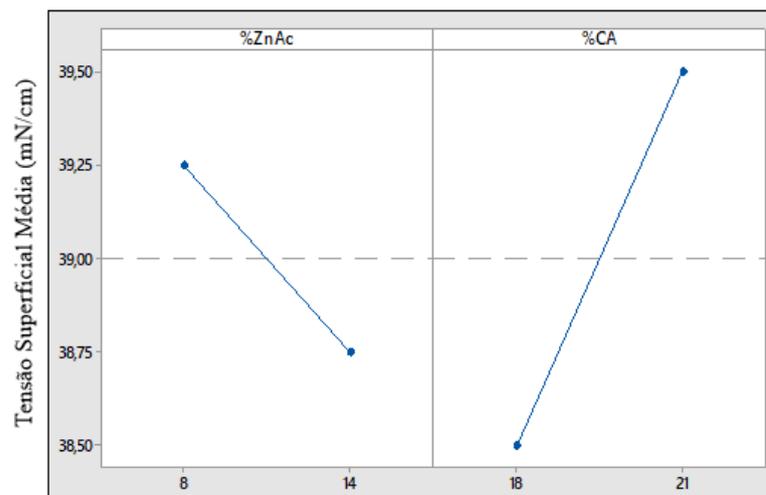
A tensão superficial não sofre influência significativa das concentrações, pois este parâmetro é mais dependente da composição de solventes, que é a mesma em todas as soluções.

Para comprovar esta hipótese, utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para avaliar se os valores de tensão superficial são significativamente diferentes ao se alterar as concentrações de CA e ZnAc. Utilizou-se o software estatístico Minitab. Esta análise permite investigar a existência de diferenças significativas entre os diferentes grupos. Esta análise baseia-se em um teste de hipótese, que estabelece a hipótese nula de não haver nenhuma diferença estatística entre os grupos e a hipótese alternativa de uma diferença estatística. Em estatística, o valor-p, que depende diretamente de uma dada amostra, é a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou maior que aquela observada em uma amostra, sob a hipótese nula. Em geral, utiliza-se 0,05 como o valor de corte para rejeitar a hipótese nula, ou seja, se o valor-p é menor do que 0,05, considera-se que há diferença significativa entre os grupos analisados, e o contrário pode ser afirmado quando o valor-p é maior do que 0,05 (FERREIRA e PATINO, 2015).

O p-valor obtido analisando-se os valores de tensão superficial em função da concentração de CA foi de 0,184, e em função a concentração de ZnAc foi de 0,592. Ou seja, ambos são maiores do que 0,05, o que descarta a possibilidade de que as porcentagens de ZnAc e CA alterem de maneira significativa a tensão superficial.

Mesmo sabendo que não há influência significativa, pode-se analisar o gráfico de tendência gerado pelo Minitab na Figura 20, onde nota-se que o aumento na porcentagem de CA tende a causar um aumento mínimo na tensão superficial, enquanto o aumento na porcentagem de ZnAc tende a manter ou diminuir minimamente a tensão superficial. É importante lembrar que a tensão superficial, apesar de ser relacionada aos solventes, é afetada pela alteração de viscosidade, considerando o comportamento de fluido newtoniano. O aumento da viscosidade pode causar um aumento da tensão superficial. Como o aumento da concentração dos polímeros tendem a aumentar a viscosidade da solução, a tensão superficial também pode aumentar, porém em menor escala. Como a concentração de CA é o fator que mais afeta a viscosidade, é esperado que seu aumento provoque também a tendência de aumento na tensão superficial.

Figura 20: Efeitos da concentração de ZnAc a CA na tensão superficial da solução.



5.2.1.2. Viscosidade

O diagrama de Pareto da Figura 21 para a viscosidade, baseado no planejamento fatorial da Tabela 4, demonstra que as concentrações de CA e ZnAc influenciam nesta propriedade quando analisadas separadamente, sendo que a concentração de CA causa maiores alterações na viscosidade do que a concentração de ZnAc. Já a interação entre as concentrações não possui influência significativa.

Figura 21: Diagrama de Pareto dos efeitos das concentrações na viscosidade da solução.

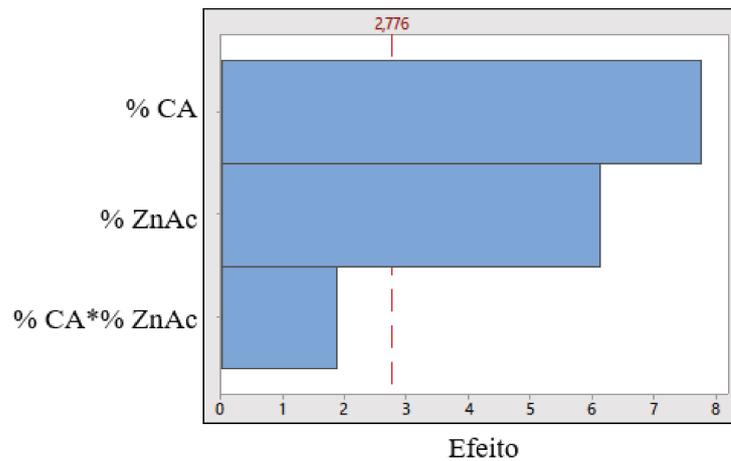
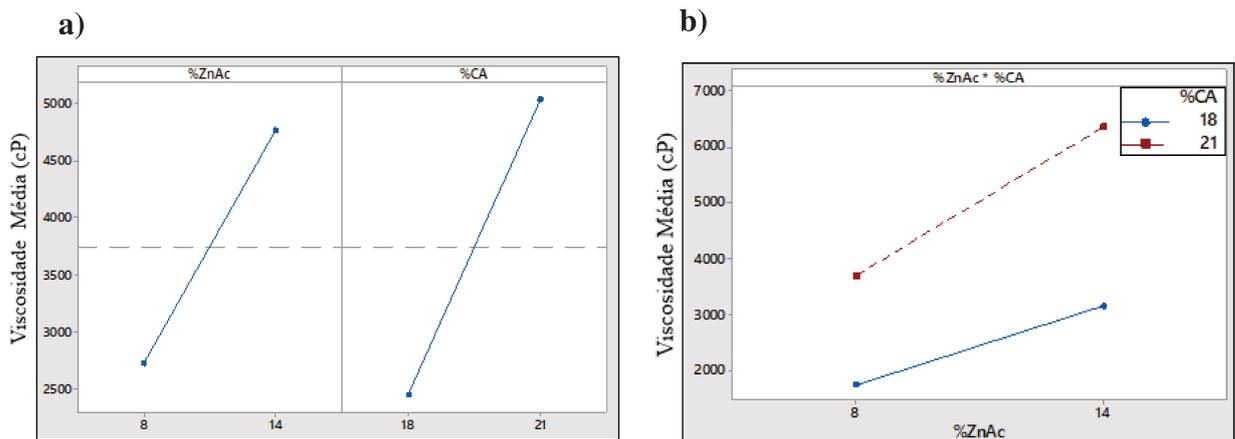


Figura 22: Efeitos da concentração de ZnAc a CA na viscosidade da solução – a) principais efeitos para cada componente; b) efeitos da interação entre os componentes.



Observando os efeitos das concentrações na viscosidade na Figura 22, nota-se que o aumento das concentrações de ZnAc e de CA aumenta a viscosidade da solução, em escalas semelhantes para ambos os componentes. Este resultado está de acordo com o que era esperado, pois o aumento da concentração causa maior número de emaranhados e sobreposição entre as cadeias poliméricas. Além disso, a viscosidade deve ser alta o suficiente para evitar a formação de contos nas fibras e garantir sua uniformidade. É possível notar que as fibras obtidas pela composição 9, de menor viscosidade, apresentam mais defeitos do que as fibras geradas pelas composições 10 e 11.

Fato semelhante foi relatado por Naragund e Panda (2020) e por Ghafari et al. (2017). No primeiro caso, os autores eletrofiaram acetato de celulose com metil etil cetona (MEK) e

N,N dimetilacetamida (DMAc) como solventes, variando as concentrações do polímero de 7 a 19 %, só obtendo fibras homogêneas em soluções com concentração de CA acima de 11 %, pois concentrações abaixo deste valor possuem viscosidade muito baixa para o processo levando à formação de fibras com defeitos.

No segundo caso, fibras de ZnO foram obtidas por eletrofição com PVA e os autores observaram que todas as soluções com viscosidade abaixo de 325 cP geraram fibras com contas, enquanto soluções com viscosidades acima deste valor formaram fibras uniformes e sem contas.

Contudo, a viscosidade não pode ser tão alta a ponto de dificultar a formação do jato de solução durante o processo, conforme ocorreu na eletrofição da solução 12, cuja viscosidade era de 6365 ± 365 cP, bem maior do que as viscosidades das demais soluções, que se apresentaram na faixa de 1750 ± 80 a 3703 ± 415 cP. Foi possível obter fibras na eletrofição da composição 12, porém em menor quantidade e com maior variação de tamanho.

5.2.1.3. Condutividade elétrica

Assim como o ocorre com a viscosidade, a condutividade elétrica se altera com a alteração das concentrações de CA e, principalmente, ZnAc, quando analisadas separadamente, e não sofre impacto significativo da interação entre estes parâmetros, conforme mostra o diagrama de Pareto da Figura 23 e os gráficos contendo os principais efeitos, na Figura 24. Como o ZnAc é um sal, portanto formado por uma ligação iônica, o aumento da concentração desta substância na solução promove o aumento da condutividade elétrica, pois com a dissociação na ligação iônica, aumenta-se a quantidade de cargas na solução. É comum, inclusive, a adição de um sal a uma solução a ser eletrofiada apenas para aumentar sua condutividade, estratégia utilizada por Zhang et al. (2005), que adicionando apenas 0,05 % de NaCl, promoveram um aumento drástico da condutividade da solução, passando 0,58 mS/cm na solução sem NaCl para 1,53 mS/cm na solução contendo 0,05 % de NaCl, favorecendo a formação de fibras de menor diâmetro.

Diferente do que ocorre com o ZnAc, o aumento da concentração de CA provocou a diminuição da condutividade elétrica, já que este composto não possui ligações iônicas que favoreçam sua dissociação em líquidos.

Figura 23: Diagrama de Pareto dos efeitos das concentrações na condutividade elétrica da solução.

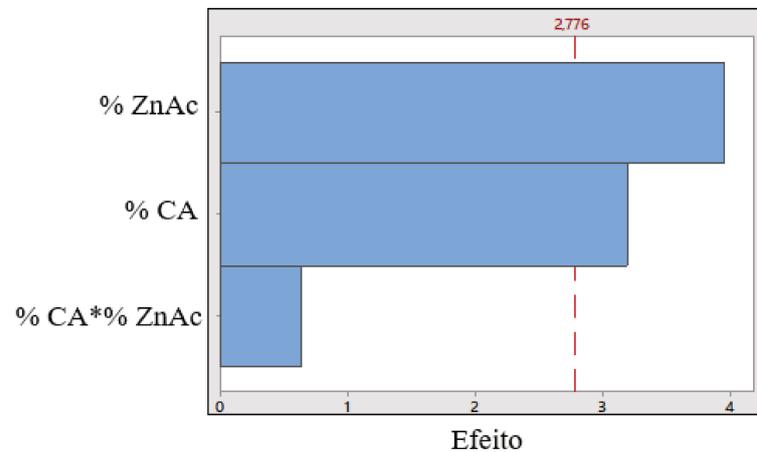
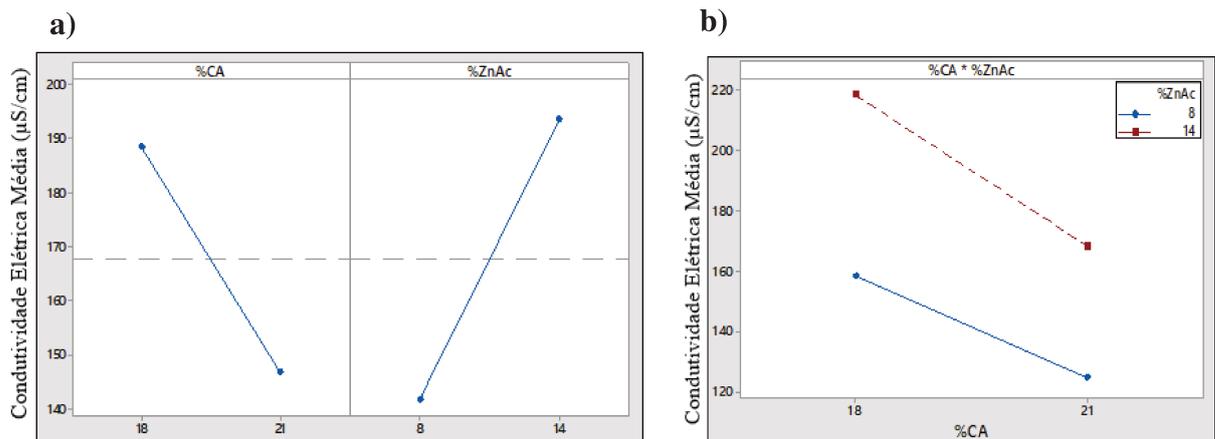


Figura 24: Efeitos da concentração de ZnAc a CA na condutividade elétrica da solução – a) principais efeitos para cada componente; b) efeitos da interação entre os componentes.



5.2.1.4. Diâmetro

A variação das concentrações de CA e ZnAc afetam diretamente o diâmetro das fibras finais de ZnO.

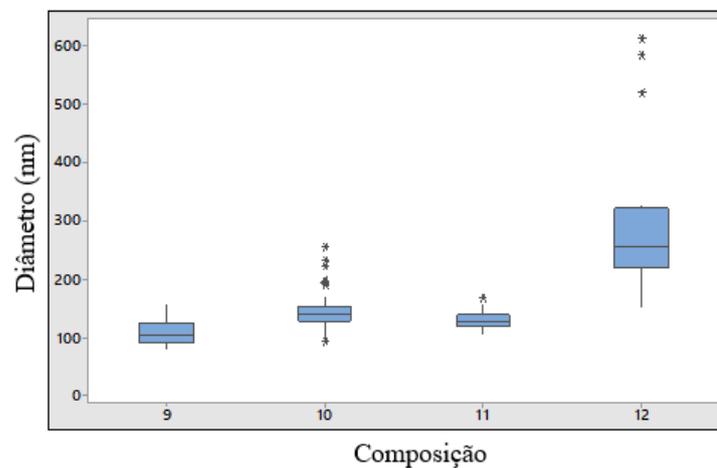
O gráfico da Figura 25 apresenta o *boxplot*, ou diagrama de caixas, obtido para o diâmetro das fibras. Nota-se que há muitos *outliers*, que são pontos discrepantes em relação aos demais dados, principalmente nas composições 10 e 12. Isto ocorre porque as fibras não são totalmente uniformes, havendo divergência entre os diâmetros de fibras obtidas da mesma composição. Para a análise da média dos diâmetros descritos na Tabela 10, estes pontos

discrepantes foram retirados para a obtenção de resultados mais confiáveis. Portanto, os diâmetros médios das fibras variaram de 108 nm a 246 nm.

Tabela 10: Diâmetro medido das nanofibras de ZnO nas composições de 9 a 12.

Composição	Diâmetro médio da fibra de ZnO (nm)
9	108 ± 20
10	138 ± 13
11	130 ± 12
12	246 ± 49

Figura 25: Boxplot obtido com os dados de diâmetros das nanofibras após a calcinação.



No diagrama de Pareto apresentado na Figura 26, todos os componentes se mostram significativos no diâmetro das fibras: a concentração de CA, a concentração de ZnAc e a interação entre estas duas concentrações. O aumento das concentrações de CA e de ZnAc eleva o diâmetro das fibras em escalas muito similares, como mostra a Figura 27a. Analisando a interação entre as concentrações na figura 27b, quando a concentração de CA é maior, o efeito no diâmetro causado pelo aumento da concentração de ZnAc é muito mais acentuado do que o efeito causado por este mesmo aumento da concentração de ZnAc quando a concentração de CA é menor.

Figura 26: Diagrama de Pareto dos efeitos das concentrações no diâmetro das nanofibras de ZnO.

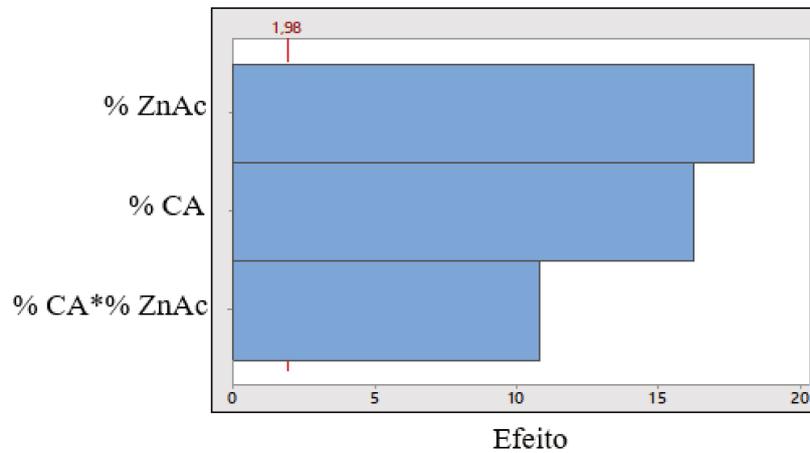
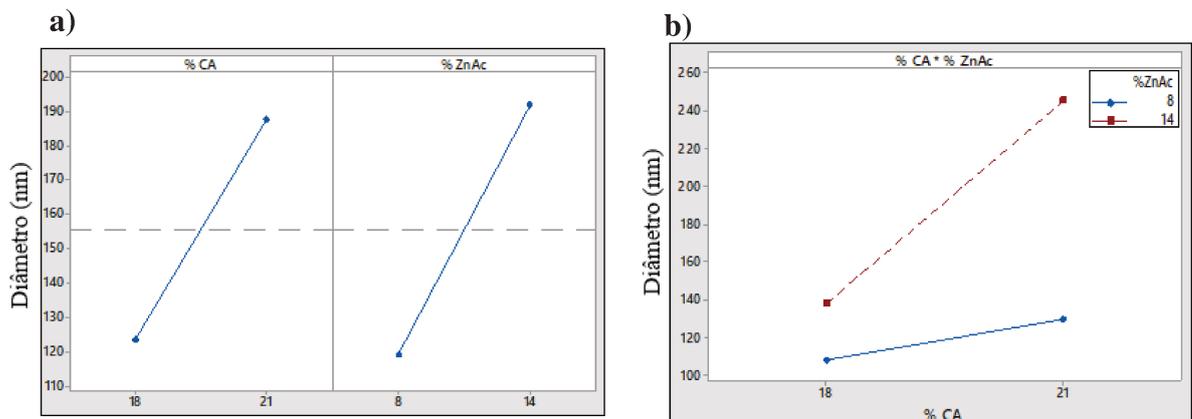


Figura 27: Efeitos da concentração de ZnAc a CA no diâmetro das nanofibras de ZnO – a) principais efeitos para cada componente; b) efeitos da interação entre os componentes.



Em soluções de maior concentração CA e ZnAc, há aumento no emaranhamento das cadeias, ocorrendo aumento de viscosidade. Devido ao maior emaranhamento entre as cadeias, o jato formado durante a eletrofiação irá possuir maior quantidade de sólidos, que após a evaporação do solvente, ficarão depositados na forma de fibra. Estas fibras, em consequência, terão maior diâmetro. A eletrofiação da composição 12, que possui uma viscosidade quase duas vezes maior do que a viscosidade das composições 10 e 11, formou fibras de ZnO com quase o dobro do diâmetro obtidos nas fibras das demais composições. A composição 9 possui a menor viscosidade e gerou a fibra de menor diâmetro.

O aumento de diâmetro como consequência do aumento da concentração e viscosidade é relatado em vários trabalhos em que a condutividade da solução é moderada (KHALIL e HASHAIKEH, 2014; IMRAN et al., 2017; NAGARUND e PANDA, 2020).

Em soluções de alta condutividade elétrica, como por exemplo, quando há adição de um dopante que eleva a condutividade, o aumento na concentração do sal pode causar a diminuição do diâmetro, mesmo com o aumento da viscosidade, pois nestes casos o aumento da condutividade gera uma maior força eletrostática experimentada pelo jato, que irá se alongar mais, levando à diminuição do diâmetro (LIN et al., 2007).

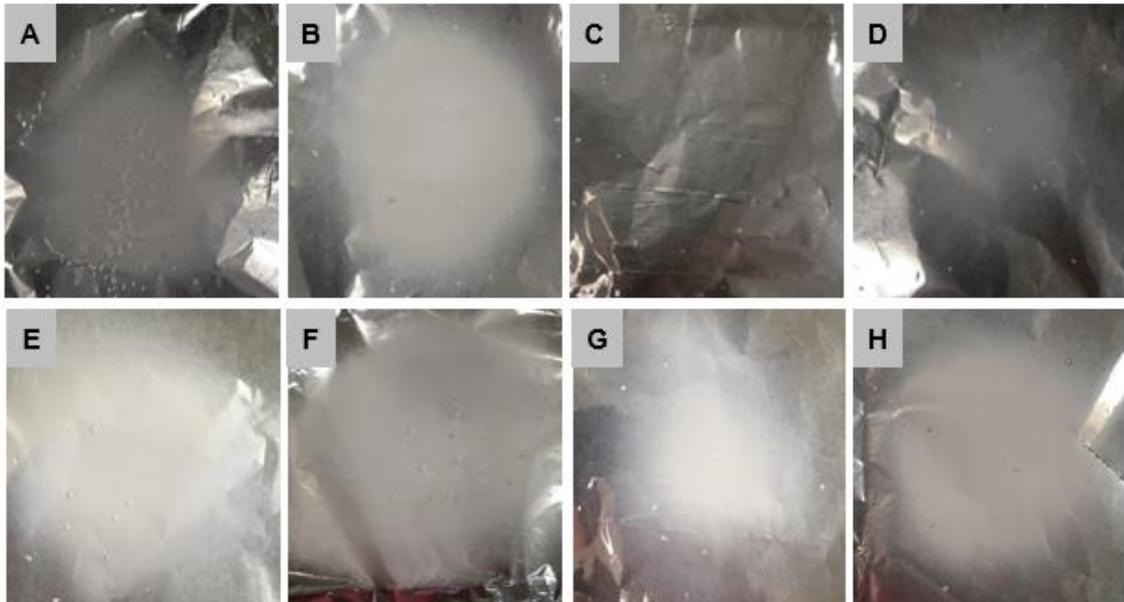
5.3. Etapa III: Estudo dos parâmetros de processo e caracterização das nanofibras de ZnO

5.3.1. Estudo dos parâmetros de processo

Após a análise das fibras geradas com diferentes concentrações de CA e ZnAc, a composição 11, com 21 % de ZnAc e 8 % de CA, foi escolhida para dar continuidade ao estudo das melhores condições de processo, pois com esta composição foi possível reunir propriedades de solução que permitissem obter fibras com poucos defeitos e baixo diâmetro.

Para analisar os efeitos dos parâmetros do processo, a voltagem, a vazão e a distância do coletor variaram de acordo com o planejamento fatorial da Tabela 6. Em todas as condições de eletrofição foi possível produzir as fibras, que se depositam como membranas no papel alumínio, como mostra a Figura 28. A nomenclatura de cada membrana se baseia nos parâmetros de processo da Tabela 6, de A a H.

Figura 28: Membranas obtidas após a eletrofiação com os parâmetros de processo variando de A a H, de acordo com o planejamento fatorial.



As Figuras 29 e 30 possuem as imagens de MEV das fibras obtidas em cada composição, antes e após a calcinação.

As fibras produzidas são lisas e não apresentam contos em nenhuma das condições de processo testadas. A maioria delas, no entanto, apresenta alguns fios muito finos entre as fibras. No entanto, estes fios não são observados nas fibras calcinadas. Um menor volume de fibras foi observado nas composições C e D em comparação com as demais.

Figura 29: Imagens de MEV das nanofibras de CA/ZnAc geradas em cada condição de processo, de A a H.

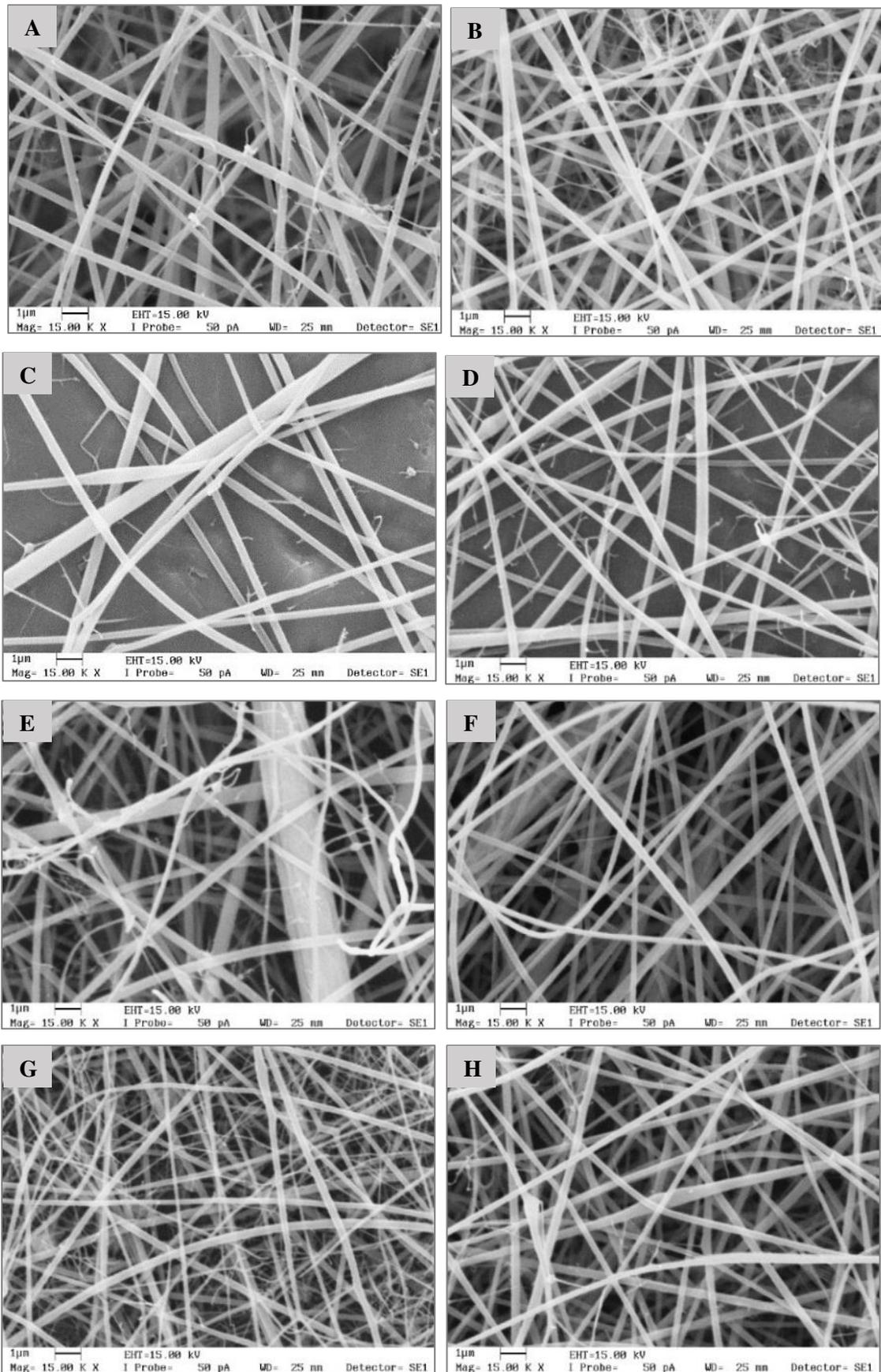
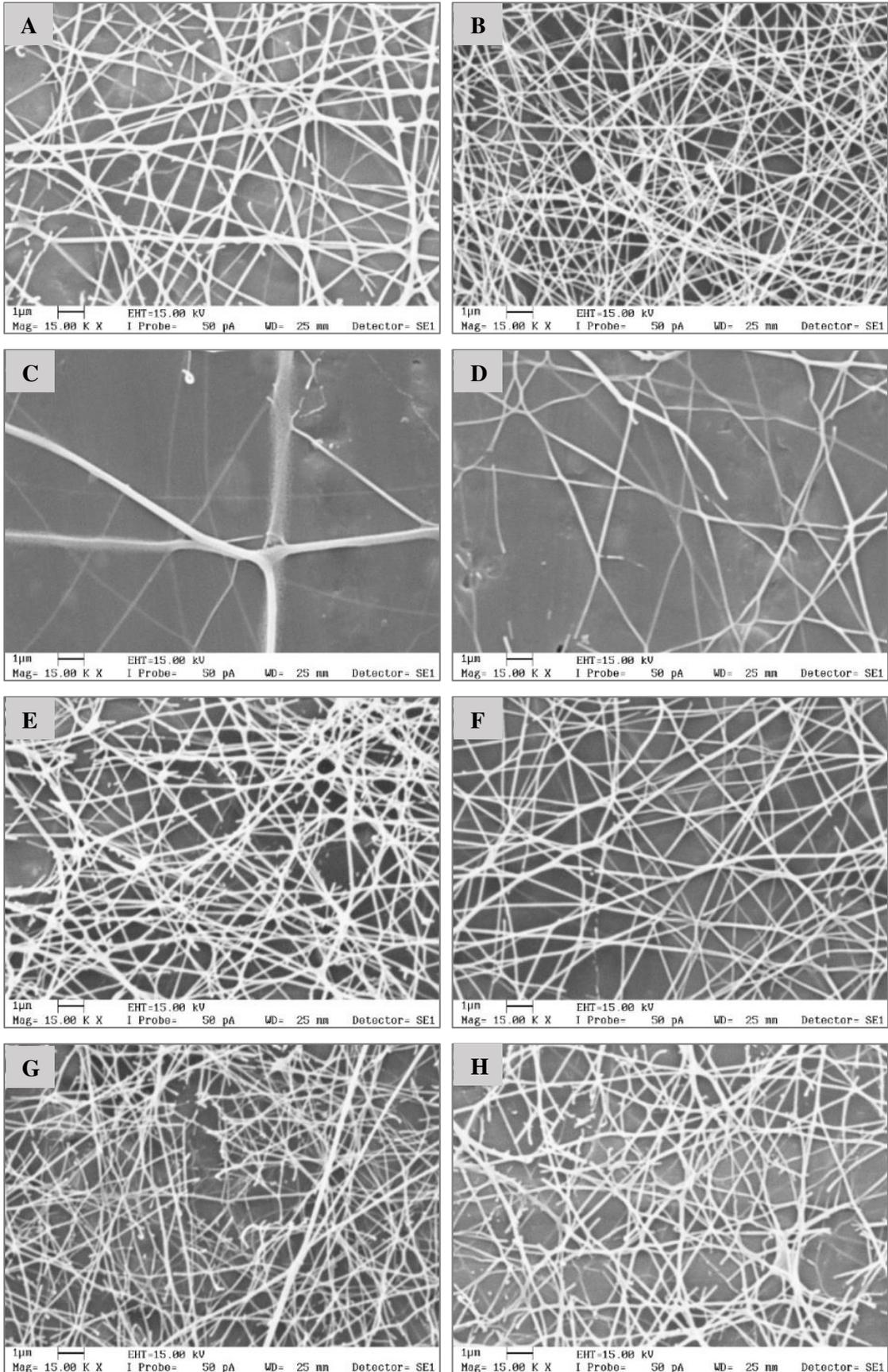


Figura 30: Imagens de MEV das nanofibras de ZnO (pós calcinação) para cada condição de processo, de A a H.



A maior parte das fibras possui uniformidade de diâmetro, tanto antes como após a calcinação. A composição E é a que se apresenta menos uniforme antes da calcinação, como pode ser observado na imagem de MEV e pelo número de pontos discrepantes no diagrama de caixas da Figura 31a. Após a calcinação, as fibras A e D apresentam as maiores variações de diâmetro, fato que é mostrado no diagrama de caixas da Figura 31b, que apresenta o comportamento da distribuição dos diâmetro após a calcinação. Por não representarem a maior parte dos dados, os pontos discrepantes foram retirados para o cálculo das médias da Tabela 11. A Figura 32 apresenta o diagrama de caixas obtido após a retirada destes pontos. É interessante notar através desta figura que, antes da calcinação, as fibras de A a D apresentam diâmetros dentro de um intervalo semelhante e maiores que os encontrados nas fibras de E a H, que também possuem similaridade no valor do diâmetro médio. Após a calcinação, as fibras A e D continuam com os maiores diâmetros, porém há maior percentual de redução de diâmetro nas fibras B e C, que passam a ter diâmetros mais próximos aos obtidos nas fibras de E a H. De acordo com a Tabela 11, a redução de diâmetro após a calcinação atinge em torno de 60 % nas fibras B e C, enquanto nas demais composições esta redução varia de 45 % a 50 %.

Figura 31: Distribuição dos diâmetros das fibras de CA/ZnAc (a) e de ZnO (b).

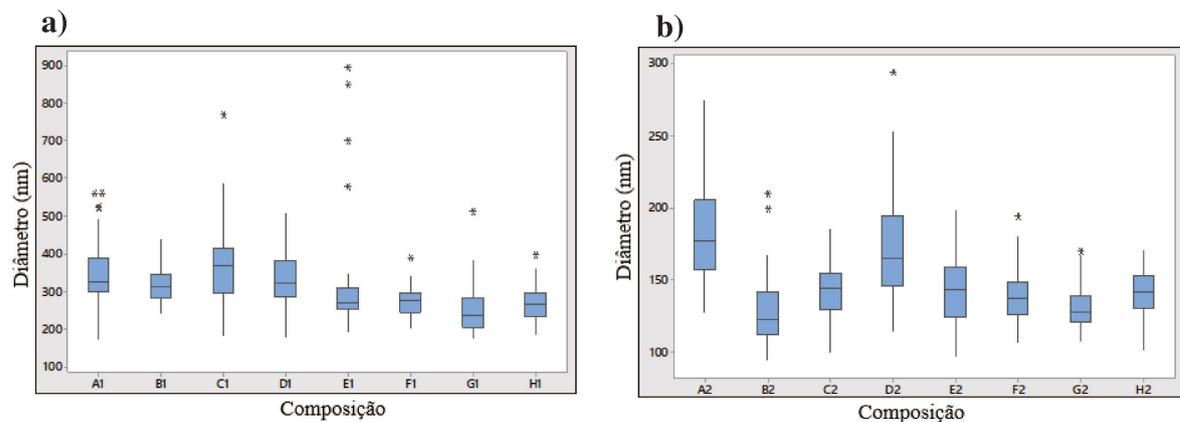


Figura 32: Distribuição dos diâmetros das fibras de CA/ZnAc (a) e de ZnO (b) com a retirada dos pontos discrepantes.

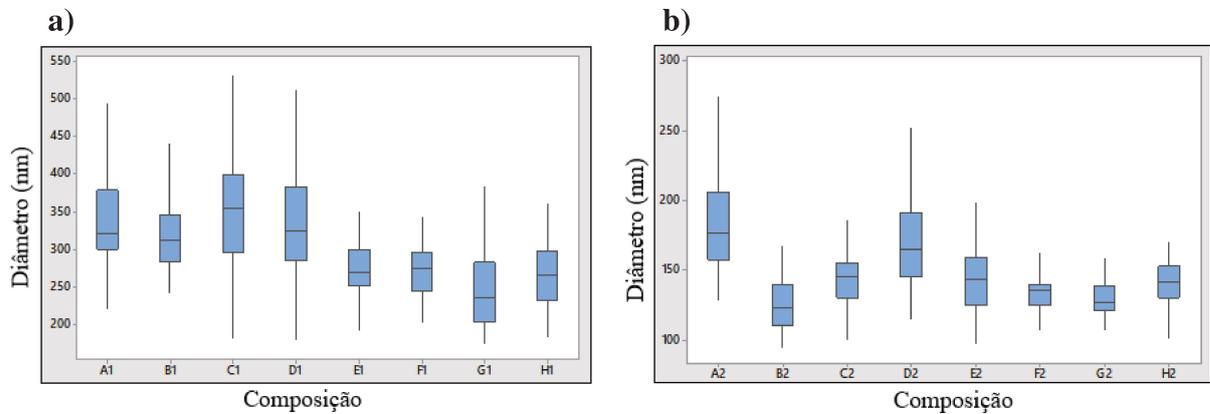
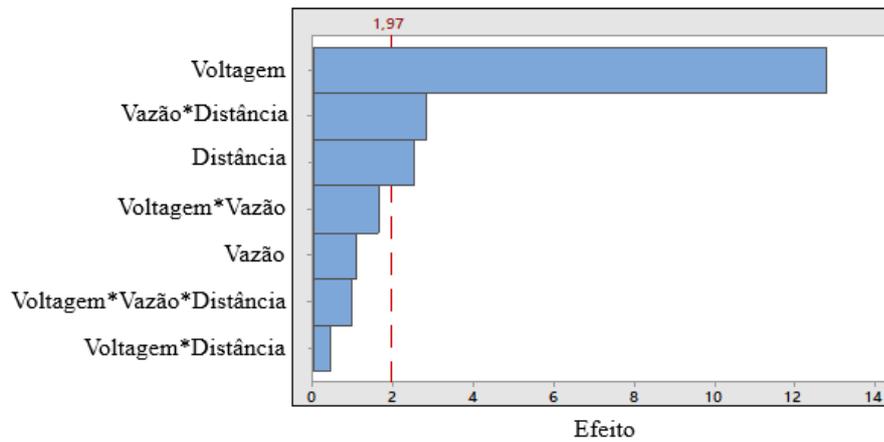


Tabela 11: Diâmetro das nanofibras antes e após a calcinação.

Composição	Diâmetro médio das fibras antes de calcinar (nm)	Diâmetro médio das fibras após calcinação (nm)	% de redução do diâmetro
A	337,30 ± 64,97	183,80 ± 36,48	45,51 ± 15,07
B	318,80 ± 49,17	124,56 ± 18,17	60,93 ± 8,29
C	357,15 ± 75,65	144,42 ± 19,92	59,56 ± 10,22
D	332,32 ± 71,52	169,92 ± 30,93	48,87 ± 14,41
E	272,41 ± 40,25	143,52 ± 22,19	47,31 ± 11,27
F	271,06 ± 33,55	134,10 ± 12,84	50,53 ± 7,74
G	245,10 ± 47,55	129,90 ± 11,84	47,00 ± 11,36
H	267,57 ± 43,93	140,57 ± 14,70	47,46 ± 10,23

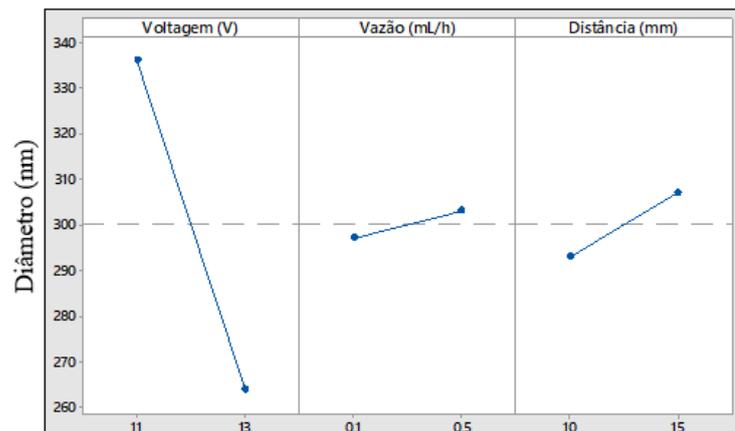
O diagrama de Pareto da Figura 33, obtido a partir do planejamento fatorial realizado de acordo com a Tabela 6 e analisado através do software Minitab, para o processo de eletrofição, mostra que a voltagem e a distância entre a seringa e o coletor afetam o diâmetro das fibras eletrofiadas de CA/ZnAc, porém a vazão não tem impacto significativo no diâmetro. A voltagem é o parâmetro que possui a maior influência no diâmetro. Considerando a interação entre os parâmetros, somente a interação entre a vazão e a distância do coletor interferem no diâmetro da fibra.

Figura 33: Diagrama de Pareto dos efeitos dos parâmetros de processo no diâmetro da nanofibra.



Como pode ser visto na Figura 34, a voltagem é inversamente proporcional ao diâmetro, então seu aumento provoca a redução do diâmetro das fibras. Esta relação entre voltagem e diâmetro é encontrada na maioria dos trabalhos de eletrospinação (Okutan et al., 2014). Isto é explicado pelo aumento das forças repulsivas eletrostáticas no jato de fluido, causando um aumento na velocidade do jato, cuja consequência é o seu maior alongamento, reduzindo o diâmetro final (OKUTAN et al., 2014; LASPRILLA-BOTERO et al., 2018).

Figura 34: Efeitos dos parâmetros de processo do diâmetro.



Analisando a morfologia das fibras logo após a eletrospinação (Figura 28) é possível notar que em quase todas as condições analisadas houve problemas de gotejamento em alguns momentos do processo. A causa mais provável deste gotejamento é a voltagem abaixo do ideal. Como a maior voltagem utilizada já estava no limite do equipamento, não foi possível conduzir

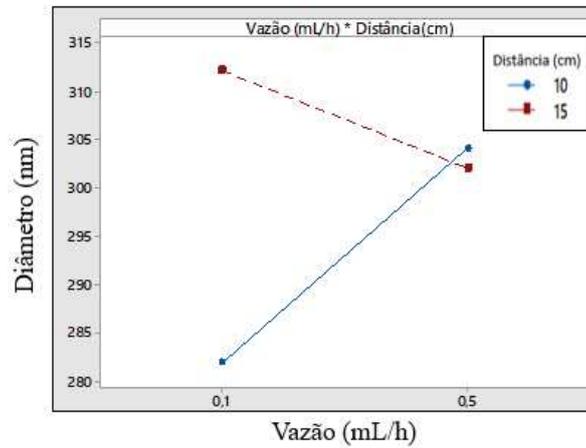
testes em voltagens maiores, que poderiam ter evitado o problema de gotejamento. No entanto, este fator não afetou a qualidade das fibras formadas.

No caso da distância do coletor, o efeito no diâmetro é menor, porém ainda significativo, como pode ser visto no diagrama de Pareto da Figura 33 e na Figura 34, que apresenta os efeitos de cada parâmetro no diâmetro da fibra. Diferente da voltagem, uma maior distância entre a ponta da agulha e o coletor tende a aumentar o diâmetro das fibras. Não há um consenso do efeito da distância do coletor na eletrofição, já que este parâmetro pode influenciar e também sofrer influência de outras variáveis do processo e da solução. No entanto, é mais comum que o aumento da distância provoque a redução do diâmetro, já que há mais tempo para a fibra se alongar, além da evaporação do solvente ocorrer mais rapidamente em fibras que percorrem maior distância e isto leva à produção de fibras mais finas. (SOMESWARARAO et al., 2018).

Este parâmetro também pode depender da concentração da solução. Dhanalakshmi et al. (2015) observaram este efeito ao eletrofiar fibras de Nylon 11 em diferentes concentrações e distâncias do coletor. Em concentrações mais baixas, de 5 e 10 % em massa/volume de nylon em ácido fórmico, o diâmetro das fibras diminuiu à medida que se aumentou a distância. Já em concentrações maiores, de 15 e 20 %, o diâmetro da fibra aumentou com o aumento da distância do coletor. Com o aumento da viscosidade em concentrações mais elevadas, o estiramento da fibra é menor, portanto a maior distância não irá aumentar o estiramento das fibras. Além disso, há uma menor força do gradiente de campo elétrico.

É importante também observar a interação ocorrida entre os parâmetros. Pela análise estatística, somente a interação entre a vazão e a distância do coletor se mostrou significativa, como mostrado na Figura 33. Na Figura 35 é possível notar que quando esta distância era de 10 cm, o aumento da vazão causou o aumento do diâmetro das fibras, porém quando a distância era de 15 cm, o aumento da vazão passa a causar a diminuição do diâmetro. Com o aumento da vazão, a solução é ejetada mais rapidamente da seringa, o que tende a formar um jato maior. Em menores distâncias, o tempo até a deposição no coletor pode ser insuficiente para causar um bom alongamento deste jato, que irá se depositar mais rápido no coletor. Outro fato a ser considerado neste caso é que as fibras terão mais solventes ao se depositarem no coletor metálico quando percorrem menores distâncias, e a evaporação mais lenta do solvente tende a produzir fibras de diâmetros maiores, coalescidas ou achatadas.

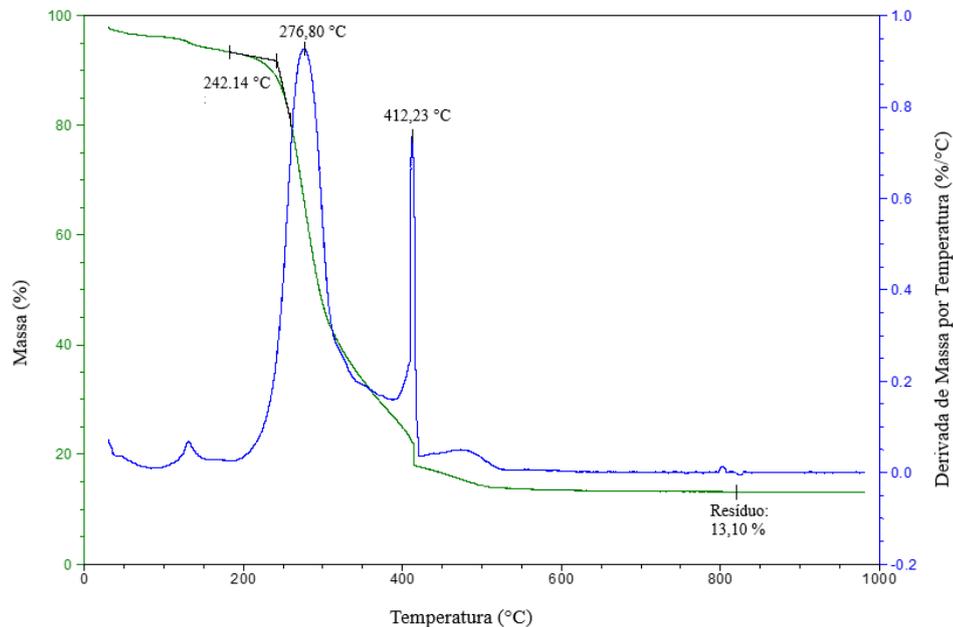
Figura 35: Efeito da interação entre os parâmetros de processo no diâmetro da fibra.



5.3.2. Caracterização das nanofibras e processo de formação do ZnO

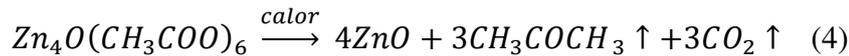
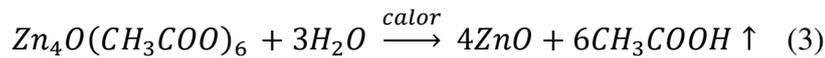
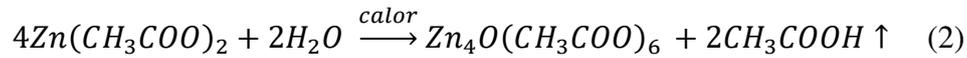
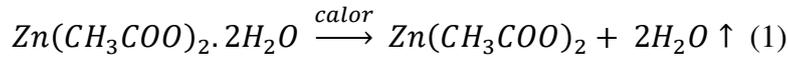
O comportamento da decomposição térmica da fibra de CA/ZnAc e origem da fibra de ZnO foi investigado por TGA, conforme apresentado na Figura 36. A análise foi realizada utilizando a nanofibra obtida a partir da composição 11.

Figura 36: Análise termogravimétrica da nanofibra de CA/ZnAc.



Lin e Li (2009) estudaram a obtenção de nanofios de ZnO por decomposição térmica do ZnAc. A espectrometria de massas dos produtos da decomposição térmica mostra que há

liberação de água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), acetona (CH₃)₂CO e ácido acético (CH₃COOH), o que sugere a ocorrência das reações descritas a seguir.



Como pode ser visto na análise de termogravimetria da Figura 36, a perda de massa tem início em baixas temperaturas, inferiores a 50 °C. Esta perda é relacionada à desidratação do acetato de zinco, em que há a liberação de água (Equação 1). A perda de massa se intensifica em torno de 242 °C, devido à geração dos demais produtos gasosos (Equações de 2 a 4). Segundo o estudo de Lin e Li (2009), a concentração máxima destes produtos gasosos se dá em aproximadamente 270 °C, o que pode ser comprovado pela derivada da perda de massa pela temperatura, que tem seu pico máximo em 276,8 °C. Após 300 °C, espera-se que todo o acetato de zinco tenha se decomposto, restando apenas o óxido de zinco. No entanto, pelo fato das fibras serem híbridas, é necessária uma maior temperatura para a decomposição total do acetato de celulose, que ocorre principalmente após a temperatura atingir 320 °C e é responsável pela perda de massa que ocorre entre 300 °C e 500 °C. A perda de massa é cessada após a temperatura atingir aproximadamente 500 °C, restando um resíduo de 13 %, que é atribuído ao ZnO formado. Desta forma, comprova-se que a temperatura de 500 °C é adequada para a calcinação das fibras, pois é a temperatura que deve ser empregada para garantir que as fibras restantes tenham apenas ZnO em sua composição.

Para comprovar a formação deste composto, foram feitas análises de EDS nas fibras antes e após o processo de calcinação, para determinação dos elementos químicos presentes e suas respectivas porcentagens atômicas. A Figura 37 apresenta os picos correspondentes aos elementos presentes na amostra. Como as fibras estavam dispostas no papel alumínio para as análises, o pico correspondente a este elemento é observado em ambas as figuras. Como este elemento estava presente somente no papel alumínio, ele foi desconsiderado para o cálculo da composição das fibras, que se encontra na Tabela 12.

Figura 37: Espectroscopia de energia dispersiva por raios -X (EDS) das fibras antes (a) e após a calcinação (b).

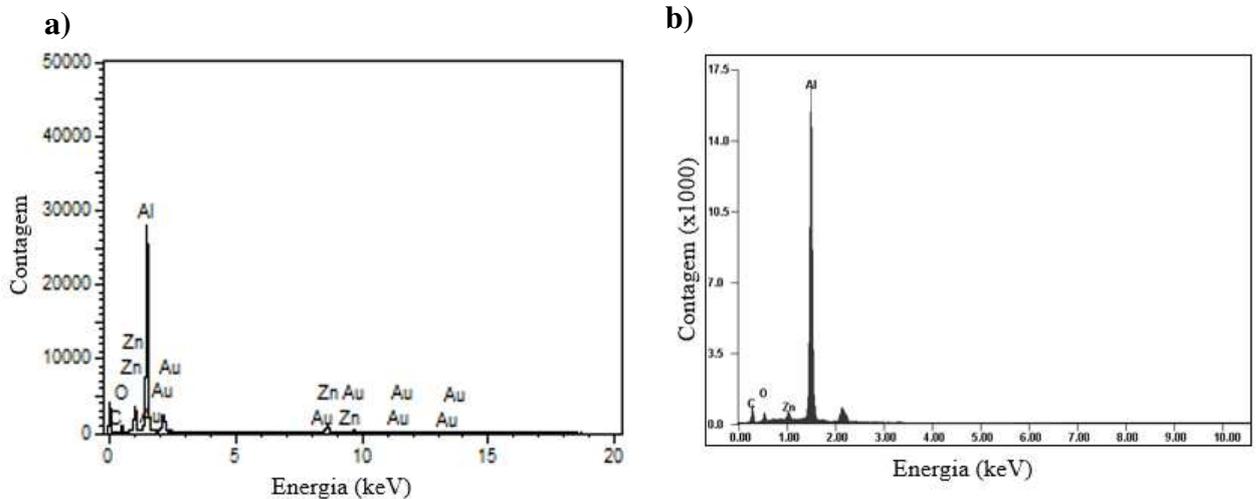


Tabela 12: Composição atômica das nanofibras antes e após a calcinação.

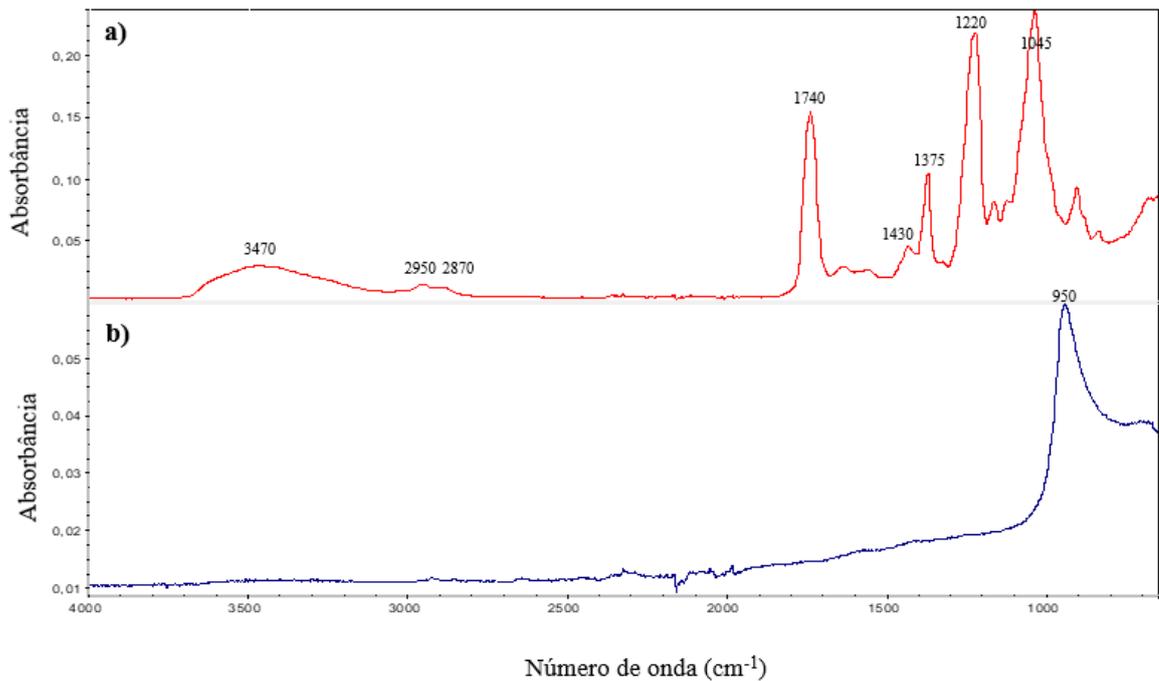
Elemento	Fibras de CA/ZnAc	Fibras de ZnO
	% atômica	% atômica
C	86,66	27,71
O	10,37	48,85
Zn	2,96	23,44

As fibras de CA/ZnAC são compostas majoritariamente por átomos de carbono, seguido de átomos de oxigênio e com uma pequena porcentagem de átomos de zinco, o que está de acordo com o esperado. Esperava-se que a composição das fibras de ZnO mostrasse a presença somente dos elementos zinco e oxigênio, em percentuais atômicos semelhantes, já que o óxido de zinco é composto de um átomo de cada elemento. No entanto, apesar da diminuição no percentual de carbono e aumento no percentual de oxigênio e zinco mostrar que a maior parte das cadeias carbônicas foi decomposta, ainda há a presença de carbono e, além disso, o percentual atômico de oxigênio é aproximadamente o dobro do percentual de zinco. Ou seja, na amostra analisada, a decomposição esperada pode não ter sido completa, restando ainda algum composto de carbono e oxigênio.

Contudo, apesar da possibilidade da decomposição incompleta, o aumento da porcentagem atômica de oxigênio e zinco se devem à formação de ZnO.

A espectroscopia por infravermelho (FTIR) também foi realizada nas fibras, a fim de se determinar a composição de cada uma delas. O resultado se encontra na Figura 38.

Figura 38: Espectroscopia de infravermelho (FTIR) das nanofibras antes (a) e após a calcinação (b).



O espectro de FTIR da fibra antes da calcinação apresentam um espectro característico muito semelhante ao espectro do acetato de celulose. Além disso, ambos os precursores utilizados são formados pelo grupo acetato, ou seja, possuem ligações semelhantes. A banda larga observada em 3470 cm^{-1} é característica do grupo hidroxila (O-H). As ligações C-H produzem vibrações de estiramento caracterizadas pelas bandas entre 2870 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} e vibrações de dobramento correspondentes às bandas em aproximadamente 1375 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} . A banda observada em 1740 cm^{-1} se deve à vibração de estiramento do grupo carbonila (C=O) presente nos ésteres. As vibrações de estiramento do grupo C-O produzem as bandas em 1045 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} .

No espectro da fibra após a calcinação, estas bandas não são mais observadas, demonstrando que as ligações orgânicas foram desfeitas. O ZnO absorve entre 500 cm^{-1} e 450 cm^{-1} . Por limitações do equipamento, não foi possível observar esta região do espectro de modo que não foi possível comprovar esta ligação. A única banda de absorção observada na fibra ocorre em 950 cm^{-1} . Esta mesma banda também aparece no espectro da fibra antes de calcinar, como pode ser observado na Figura 38. Como não foi possível destacar as fibras do coletor, ou

seja, do papel alumínio, a análise foi feita nesta superfície. Portanto, o pico observado pode estar relacionado a alguma substância presente no papel alumínio.

5.4. Discussão geral dos resultados

O PCL mostrou-se inviável para a produção de nanofibras de ZnO, pois possui um ponto de fusão muito baixo e distante da temperatura em que se inicia a sua degradação térmica, o que durante o processo de calcinação das fibras eletrofiadas, como a fusão irá ocorrer muito antes da degradação do polímero, faz com que a forma da fibra não se mantenha.

Nanofibras de ZnO foram obtidas utilizando o polímero CA e ZnAc como precursor. A melhor mistura de solventes foi obtida com DMF/acetona em proporção 2:1 em massa.

Analisando apenas as propriedades das soluções obtidas com diferentes concentrações de CA e ZnAc, a composição 10 parece possuir as melhores condições para eletrofição, pois combina alta viscosidade e alta condutividade, com adequada tensão superficial. No entanto, observando as imagens das nanofibras formadas e o diâmetro, esta composição apresentou muita variabilidade no diâmetro das fibras, além de apresentar algumas contas nas fibras e ter maior diâmetro do que as composições 9 e 11. O maior diâmetro da nanofibra de ZnO pode ser atribuído à maior quantidade de ZnAc, que faz com que a proporção de material decomposto durante a calcinação seja menor, elevando o diâmetro da nanofibra cerâmica.

Analisando as composições 9 a 11, ambas possuem diâmetros médios finais baixos e com pouca variabilidade, de 108 ± 20 nm para a composição 9 e de 130 ± 12 nm para a composição 11. Apesar da composição 9 ter produzido as nanofibras de menor diâmetro, ainda houve incidência de contas nas fibras desta composição, defeito que não foi observado nas fibras da composição 11. Por este motivo, a composição 11 foi escolhida para a continuidade do estudo, na análise dos parâmetros de processo.

A partir do estudo dos parâmetros de processo, foram produzidas fibras com diâmetros médios entre 124 nm e 184 nm, aproximadamente. De acordo com os resultados das análises estatísticas, as fibras de menores diâmetros seriam obtidas utilizando a maior voltagem, menor vazão e menor distância entre a ponta da agulha e o coletor, que seria a composição G. Contudo, a composição B foi a que produziu fibras de ZnO de menores diâmetros, porém isto se deve a um percentual maior de redução do diâmetro da fibra durante a calcinação, fato que não era esperado. Apesar disso, o diâmetro das composições B e G, considerando o desvio das medidas, são iguais, sendo em média $124,56 \pm 18,17$ nm para a nanofibra de composição B e $129,90 \pm 11,84$ nm para a nanofibra de composição G. É importante lembrar que, além dos parâmetros

da solução e de processo, os parâmetros ambientais também desempenham um papel importante nas características das fibras eletrofiadas. Como não foi possível controlar e mensurar estes parâmetros e os processos de eletrofiação ocorreram em datas diferentes, pode ter ocorrido uma maior ou menor influência das condições ambientais em cada composição eletrofiada.

Depois das composições B e G, as nanofibras de menores diâmetros foram produzidas com a composição F, que possuía a maior voltagem, a maior vazão e a menor distância do coletor. Apenas a voltagem e a distância impactam diretamente no valor do diâmetro, já que a vazão não apresentou influência significativa neste estudo, o que explica o porquê destes parâmetros de processo resultarem em menores diâmetros quando comparados aos demais.

Portanto, a nanofibra de ZnO com as melhores características de morfologia e diâmetro, foi obtida por eletrofiação da solução contendo 8 % de ZnAc e 21% de CA em DMF e acetona com proporção de 2:1 em massa, com voltagem de 13 kV e distância entre a agulha e o coletor de 10 cm. Como a vazão não apresentou influência significativa neste estudo, pode-se optar pela melhor vazão de acordo com o que é desejado: a vazão de 0,1 mL/h tende a produzir fibras com diâmetro um pouco menor, porém utilizando a vazão de 0,5 mL/h espera-se que a produtividade do processo seja maior, pois a eletrofiação ocorrerá mais rapidamente. As composições que se encaixam nestes critérios são G e F, porém é importante ressaltar que a composição B também apresentou boa uniformidade e baixo diâmetro, devido à maior redução ocorrida durante a calcinação.

A produção de nanofibras de ZnO utilizando CA como veículo é incomum. Foi possível encontrar apenas um trabalho utilizando este polímero na literatura (Li et al., 2008), em que foi necessário um passo a mais no processo de obtenção da nanofibra, com a hidrólise da nanofibra de ZnAc/CA em hidróxido de sódio 0,1 mol/L, formando nanofibras de $Zn(OH)_2$ /celulose, posteriormente calcinadas para obtenção da nanofibra de ZnO.

Apesar de ser pouco usual, este polímero se mostra muito promissor para a obtenção de nanofibras de ZnO, quando em comparação a trabalhos com polímeros mais usuais neste processo, como PVA ou PVP (DI MAURO, 2016; NONATO, 2016; BOLARINWA, 2017; GHAFARI, 2017; IMRAN, 2017), permitindo obter nanofibras que aliam morfologia uniforme e diâmetro médio de aproximadamente 124 nm, além de permitir a adição de concentrações de ZnAc entre 8 e 14% na solução, favorecendo um bom rendimento do processo.

6. CONCLUSÃO

Foi possível obter, a partir dos resultados deste trabalho, uma nova rota para a produção de nanofibras de ZnO, com a utilização do polímero acetato de celulose como veículo. Com a utilização deste polímero foi possível obter nanofibras de ZnO sem defeitos e com diâmetro médio de aproximadamente 124 nm.

O estudo da melhor concentração de CA e ZnAc na solução indicou que a concentração de 8% de ZnAc permitiu a formação de fibras com menos defeitos do que a concentração de 14 % de ZnAc. Esta concentração, de 8 % de ZnAc, já demonstra um bom rendimento do processo, em comparação com a concentração encontrada em muitos trabalhos.

Além disso, foi comprovada a possibilidade de eletrofiar soluções de até 14 % de ZnAc, que com alguns ajustes podem vir a produzir fibras sem defeitos.

O estudo dos parâmetros de processo provou a importância de se realizar o ajuste destas variáveis para obter as nanofibras com as características desejadas. Dentre estes parâmetros, a voltagem é o fator mais importante na eletrofiação, principalmente no diâmetro das fibras, seguido da distância entre a ponta da agulha e o coletor. Apesar da vazão não possuir muito impacto no diâmetro das nanofibras, este fator afeta muito o processo de eletrofiação, conforme foi observado durante os experimentos, em que eletrofiações a vazões maiores do que 0,5 mL/h apresentaram muitos problemas de gotejamento da solução.

Este novo processo de produção de nanofibras de ZnO pode permitir a maior exploração da aplicação destas nanofibras em áreas diversas como por exemplo, filtração, sensor de gás, dispositivos optoeletrônicos, painéis solares, engenharia de tecidos, curativos e como reforço em compósitos poliméricos,

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros:

- Controle e avaliação dos efeitos dos parâmetros ambientais na eletrofição, para entender como eles afetam o diâmetro das nanofibras de ZnO;
- Realização de um único planejamento experimental incluindo as variações das concentrações de CA e ZnAc e as variações dos parâmetros de processo, para obtenção de uma equação de otimização, com posterior eletrofição nesta condição para confirmar o resultado.
- Avaliação de soluções com concentrações entre 8 % e 14% de ZnAc, com eletrofição nas melhores condições de processo obtidas por este trabalho, com o objetivo de aumentar o rendimento do processo e ainda assim obter fibras de baixo diâmetro e sem defeitos.
- Avaliação do uso de equipamento de eletrofição que permita a eletrofição em voltagens maiores do que 13 kV, já que este parâmetro se mostrou fundamental na produção das fibras. Desta maneira, pode-se estudar também o aumento da vazão, que foi impedido pela ocorrência de gotejamento da solução, fato que poderia ser evitado se houvesse a possibilidade de utilização de uma maior voltagem no processo.
- Estudo da influência de diferentes temperaturas de calcinação da nanofibra, com determinação da cristalinidade do ZnO obtido a partir de cada condição, propriedade importante em aplicações como sensor de gás, fotocatalise e dispositivos eletrônicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOMAVICIUTE, E.; MILASIUS, R. The Influence of Applied Voltage on Poly (vinyl alcohol) (PVA) Nanofibre Diameter. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 15, p. 69-72, 2007.

AHMAD, M.; PAN, C.; LUO, Z.; ZHU, J. A Single ZnO Nanofiber-Based Highly Sensitive Amperometric Glucose Biosensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n. 20, p. 9308–9313, 2010.

AJMAL, G.; BONDE, G. V.; MITTAL, P.; KAHN, G.; PANDEY, V. K.; BAKADE, B. V.; MISHRA, B. Biomimetic PCL-gelatin based nanofibers loaded with ciprofloxacin hydrochloride and quercetin: A potential antibacterial and anti-oxidant dressing material for accelerated healing of a full thickness wound. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 567, p. 01-12, 2019.

ALMEIDA, R. S. *Eletrofição em Corrente Alternada / Corrente Contínua de Nanocompósitos de Poli (caprolactona) com Óxido de Grafeno e Nanotubos de Carbono Visando Aplicações como Biomateriais*. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

ALALI, K. T.; LIU, T.; LIU, J.; LIU, Q; FERTASSI, M. A.; LI, Z.; WANG, J. Preparation and characterization of ZnO/CoNiO₂ hollow nanofibers by electrospinning method with enhanced gas sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 702, p. 20-30, 2017.

BALEN, R.; COSTA, W. V.; ANDRADE, J. L.; PIAI, J. F.; MUNIZ, E. C.; COMPANHONI, M. V.; NAKAMURA, T. U.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; BITTENCOURT, P. R. S.; HECHENLEITNER, A. A. W.; PINEDA, E. A. G.; FERNANDES, D. M. Structural, thermal, optical properties and cytotoxicity of PMMA/ZnO fibers and films: Potential application in tissue engineering. *Applied Surface Science*, vol. 385, p. 257–267, 2016.

BARBOSA, E. F. *Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco para utilização em dispositivos optoeletrônicos orgânicos*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017, 76 p. Dissertação de Mestrado.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinnig: A fascionation fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, vol. 28, p. 325-347, 2010.

BHOWMICK, A.; BANERJEE, S. L.; PRAMANIK, N.; JANA, P.; MITRA, T.; GNANAMANI, A.; DAS, M.; KUNDU, P. P. Organically modified clay supported chitosan/hydroxyapatite-zinc oxide nanocomposites with enhanced mechanical and biological properties for the application in bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017.

BOLARINWA, H. S.; ONUU, M. U.; FASASI, A. Y.; ALAYANDE, S. O.; Animasahun, L. O.; Abdulsalami, I. O.; Fadodun, O. G.; Egunjobi, I. A. Determination of optical parameters of zinc oxide nanofibre deposited by electrospinning technique. *Journal of Taibah University for Science*, vol. 11, p. 1245–1258, 2017.

BORGES, M. G. G. *Tensão superficial dinâmica de soluções aquosas do surfactante catiônico cloreto de cetilpiridínio pelo método da massa da gota*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol.6:2, p. 127-139, 2011.

BRITO, T. A. V. *Preparação e caracterização de nanofibras da blenda PLLA/PCL obtidas pelos processos de eletrofição e rotofição*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

CANDIDO, R. G.; GODOY, G. G.; GONÇALVES, A. R. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, vol. 167, p. 280-289, 2017.

CANEVAROLO JR., S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, Artliber, 445 p., 2003.

CELEBIOGLU, A; UYAR, T. Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture. *Materials Letters*, vol. 65, p. 2291–2294, 2011.

CHAURASIA, V.; CHAND, N.; BAJPAI, S. K. Water Sorption Properties and Antimicrobial Action of Zinc Oxide Nanoparticles-Loaded Cellulose. *Journal of Macromolecular Science A*, vol. 47, p. 1–9, 2010.

CHITPONG, N.; HUSSON, S.M. Polyacid functionalized cellulose nanofiber membranes for removal of heavy metals from impaired waters. *Journal of Membrane Science*, vol. 523, p. 418-429, 2017.

CHO, S. J.; JUNG, S. M.; KANG, M.; SHIN, H. S.; YOUK, J. H. Preparation of hydrophilic PCL nanofiber scaffolds via electrospinning of PCL/PVP-b-PCL block copolymers for enhanced cell biocompatibility. *Polymer*, vol. 69, p. 95-102, 2015.

COXITO, A. M. T. Estudo de ligas de ouro por XRF e SEM-EDS. Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016, 87 p. Dissertação de Mestrado.

DAS, A. M.; ALI, A. A.; HAZARIKA, M. P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. *Carbohydrate Polymers*, vol. 112, p. 342-349, 2014.

DHANALAKSHMI, M.; Lele, A. K., JOG, J. P. Electrospinning of Nylon11: Effect of processing parameters on morphology and microstructure. *Materials Today Communications*, vol. 3, p. 141-148, 2015.

DEITZEL, J.M., KLEINMEYER, J., HARRIS, D., BECK TAN, N.C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, vol. 42, p. 261-272, 2001.

DEMIR, M.M., YILGOR, I., YILGOR, E., ERMAN, B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer* vol. 43, p. 3303-3309, 2002.

DI MAURO, A.; ZIMBONE, M.; FRAGALÀ, M. E.; IMPELLIZZERI, G. Synthesis of ZnO nanofibers by the electrospinning process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42 p. 98-101, 2016.

DING, B.; YU, J. *Electrospun nanofibers for energy and environmental applications*. Springer, 2014.

DODS, S. R.; HARDICK, O.; STEVENS, B.; BRACEWELL, D. G. Fabricating electrospun cellulose nanofibre adsorbents for ion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*, vol. 1376, p. 74-83, 2015.

FERNANDES, A. *A medida de pH e condutividade*. Gehaka, 2013. Disponível em: <https://www.gehaka.com.br/downloads/apresentacao_sanepar.pdf>. Acesso em: 02 de dezembro de 2019.

FERREIRA, J. C.; PATINO, C. M. O que realmente significa o valor-p? *Jornal Bras Pneumol.*, vol. 41(5), p. 485, 2015.

FISCHER, S.; THÜMMLER, K.; VOLKERT, B.; HETTRICH, K.; SCHMIDT, I; FISCHER, K. Properties and applications of cellulose acetate. *Macromolecular Symposia*, vol. 262, p. 89-96, 2008.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO, D.; COLNAGO, L. A.; BICUDO, T. C. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 16 p., 2010.

GAUTAM, S.; DINDA, A. K.; MISHRA, N. C. Fabrication and characterization of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method. *Materials Science and Engineering C*, vol. 33 p. 1228–1235, 2013.

GHAFAARI, E.; FENG, Y.; LIU, Y.; FERGUSON, I.; LU, N. Investigating process-structure relations of ZnO nanofiber via electrospinning method. *Composites Part B*, vol. 116, p. 40-45, 2017.

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*, vol. 41, p. 2559-2568, 2005.

HAAS, D.; HEINRICH, S.; GREIL, P. Solvent control of cellulose acetate nanofibre felt structure produced by electrospinning. *Journal of Materials Science*, vol. 45, p. 1299–1306, 2010.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I.-K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.

HAGHI, A. K.; AKBARI, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physica Status Solidi(a)*, vol. 204, p. 1830-1834, 2007.

HAN, S. O.; YOUK, J. H.; MIN, K. D.; KANG, Y. O.; PARK, W. H. Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter. *Materials Letters*, vol. 62, p. 759–762, 2008.

HASSAN, H. S.; ELKADY, M. F.; FARGHALI, A. A.; SALEM, A. M.; EL-HAMID, A. I. A. Fabrication of novel magnetic zinc oxide cellulose acetate hybrid nano-fiber to be utilized for phenol decontamination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 78, p. 307-316, 2017.

HORZUM, N.; TASÇIOĞLU, D.; OKUR, S.; DEMIR, M. M. Humidity sensing properties of ZnO-based fibers by electrospinning. *Talanta*, vol. 85, p. 1105– 1111, 2011.

HUANG, Z. M.; ZAHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their application in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol. 63, p. 2223-2253, 2003.

IATSUNSKYI, I.; VASYLENKO, A.; VITER, R.; KEMPÍŃSKI, M.; NOWACZYK, G.; JURGA, S.; BECHELANY, M. Tailoring of the electronic properties of ZnO-polyacrylonitrile nanofibers: Experiment and theory. *Applied Surface Science*, vol. 411, p. 494–501, 2017.

IMRAN, M.; HAIDER, S.; AHMAD, K.; MAHMOOD, A.; AL-MASRY, W. A. Fabrication and characterization of zinc oxide nanofibers for renewable energy applications. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, p. S1067-S1072, 2017.

KATOCH, A.; SUN, G.-J.; CHOI, S.-W.; BYUN, J.-H.; KIM, S. S. Competitive influence of grain size and crystallinity on gas sensing performances of ZnO nanofibers. *Sensors and Actuators B*, vol. 185, p. 411– 416, 2013.

KHALIL, A.; HASHAIKEH, R. Electrospinning of nickel oxide nanofibers: Process parameters and morphology control. *Materials Characterization*, vol. 95, p. 65-71, 2014.

KHOSHNEVISAN, K.; MALEKI, H.; SAMADIAN, H.; SHAHSAVARI, S.; SARRAFZADEH, M. H.; LARIJANI, B.; DORKOOSH, F. A.; HAGHPANAH, V.; KHORRAMIZADEH, M. R. Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances. *Carbohydrate Polymers*, vol. 198, p. 131–141, 2018.

KI, C. S.; BAEK, D. H.; GANG, K. D.; LEE, K. H.; UM, I. C.; PARK, Y. H. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer*, vol. 46, p. 5094-5102, 2005.

KIM, G. H. Electrospun PCL nanofibers with anisotropic mechanical properties as a biomedical scaffold. *Biomedical Materials*, vol. 3, 8 p., 2008.

KIM, J.; MOUSA, H. M.; PARK, C. H.; KIM, C. S. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of AZ31 Mg alloy using PCL/ZnO NPs via electrospinning. *Applied Surface Science*, vol. 396, p. 249-258, 2017.

KO, F. K. WAN, Y. Introduction to Nanofiber Materials. Cambridge University Press, 2014. Cap. III: Nanofiber technology, p. 44-61.

KONWARH, R.; KARAK, N.; MISRA, M. Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications. *Biotechnology Advances*, vol. 31, p. 421-437, 2013.

LASPRILLA-BOTERO, J.; ÁLVAREZ-LÁINEZ, M.; LAGARON, J. M. The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers. *Materials Today Communications*, vol. 14, p. 01-09, 2018.

LEE, K. H.; KIM, K. H.; KHIL, M. S.; RA, Y. M.; LEE, D. R. Characterization of nanostructured poly (ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer*, vol. 44, p. 1287-94, 2003.

LI, D.; HERRICKS, T.; XIA, Y. N. Magnetic Nanofibers of Nickel Ferrite Prepared by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 4586-4588, 2003.

LI, L.; BELLAN, L.M.; CRAIGHEAD, H.G.; FREY, M.W., Formation and properties of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite composite nanofibers. *Polymer*, vol. 47, p. 6208-6217, 2006.

LIAN, H.; MENG, Z. Melt electrospinning vs. solution electrospinning: A comparative study of drug-loaded poly (ϵ -caprolactone) fibres. *Materials Science and Engineering C*, vol. 74, p. 117-123, 2017.

LIN, C. C.; LI, Y. Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics*, vol.113, p. 334–337, 2009.

LIN, T.; FANG, J. Fundamentals of Electrospinning & Electrospun Nanofibers. DEStech Publications, 2017. Cap. II: Electrospinning, p. 25-52.

LIU, H.; YANG, J.; LIANG, J.; HUANG, Y.; TANG, C. ZnO nanofiber and nanoparticle synthesized through electrospinning and their photocatalytic activity under visible light. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 4, p. 1287-1291, 2008.

LIU, H., HSIEH, Y.L. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, vol. 40, p. 2119–2129, 2002.

LIU, M.; DUAN, X.-P.; LI, Y.-M.; YANG, D.-P.; LONG, Y.-Z. Electrospun nanofibers for wound healing. *Materials Science and Engineering C*, vol. 76, p.1413–1423, 2017.

LIVERANI, L.; LACINA, J.; ROETHER, J. A.; BOCCARDI, E.; KILLIAN, M. S.; SCHMUKI, P.; SCHUBERT, D. W.; BOCCACCINI, A. R. Incorporation of bioactive glass nanoparticles in electrospun PCL/chitosan fibers by using benign solvents. *Bioactive Materials*, p. 1-9, 2017.

LIZUNDIA, E.; MATEOS, P.; VILAS, J. L. Tuneable hydrolytic degradation of poly (L-lactide) scaffolds triggered by ZnO nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, vol. 75, p. 714–720, 2017.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. *Química Nova*, vol. 33, p. 810 - 815, 2010.

MATYSIAK, W.; TANSKI, T.; ZABOROWSKA M. Manufacturing process, characterization and optical investigation of amorphous 1D zinc oxide nanostructures. *Applied Surface Science*, vol. 442, p. 382–389, 2018.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. *Revista Virtual de Química*, vol. 6, p. 1185-1204, 2014.

- MEDEIROS, A. R. B. *Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva*. Universidade de Brasília, Brasília, 2009, 76 p. Dissertação de Mestrado.
- MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F. Micro and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, vol. 35, p. 8456-8466, 2002.
- MIRZAEI, H; DARROUDI, M. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. *Ceramics International*, vol. 43, p. 907–914, 2017.
- MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, vol. 185– 186, p. 1– 22, 2012.
- MOLAEIPOUR, Y.; GHAREHAGHAJI, A.A.; BAHRAMI, H. Filtration performance of cigarette filter tip containing electrospun nanofibrous filter. *Journal of Industrial Textil*, vol. 45, p. 187–198, 2015.
- MONACA, A. L.; PAOLELLA, A.; GUERFI, A.; ROSEI, F.; ZAGHIB, K. Electrospun ceramic nanofibers as 1D solid electrolytes for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, vol. 104, p. 1-6, 2019.
- MUNCHOW, E. A.; ALBUQUERQUE, M. T. P.; ZERO, B.; KAMOCKI, K.; PIVA, E.; GREGORY, R. L.; BOTTINO, M. C. Development and characterization of novel ZnO-loaded electrospun membranes for periodontal regeneration. *Dental Materials*, v. 31, p. 1038-1051, 2015.
- NAGARUND, V. S.; PANDA, P. K. Electrospinning of cellulose acetate nanofiber membrane using methyl ethyl ketone and N, N-Dimethylacetamide as solvents. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 240, p. 122-147, 2020.
- NASIR, M.; SUBHAN, A., PRIHANDOKO, B.; LESTARININGSIH, T. Nanostructure and Property of Electrospun SiO₂-Cellulose Acetate Nanofiber Composite by Electrospinning. *Energy Procedia*, vol. 107, p. 227 – 231, 2017.

NEVES, D. A. *Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco produzidas via electrospinning*. Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2014, 116 p. Dissertação de Mestrado.

NISTA, S. V. G. *Desenvolvimento e Caracterização de Nanofibras de Acetato de Celulose para Liberação Controlada de Fármacos*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012, 127 p. Dissertação de Mestrado.

NONATO, R.; MORALES, A. R.; ROCHA, M. C.; NISTA, S. V. G. Process parameters in the manufacture of ceramic ZnO nanofibers made by electrospinning. *Applied Physics A*, vol. 123, 2017.

NONATO, R. C.; MORALES, A. R.; VIEIRA, A. F.; NISTA, S. V. G.; MEI, L. H. I.; BONSE, B. C. Solution parameters in the manufacture of ceramic ZnO nanofibers made by electrospinning. *Applied Physics A*, vol. 122, 2016.

OKUTAN, N.; TERZI, P.; ALTAY, F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*, vol. 39, p. 19-26, Agosto 2014.

PANDA, P. K. Ceramic Nanofibers by Electrospinning Technique - A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 66:2, p. 65-76, 2007.

PARK, J.-A.; MOON, J.; LEE, S.-J.; LIM, S.-C.; ZYUNG, T. Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electrospinning. *Current Applied Physics*, vol. 9 p. S210–S212, 2009.

PARK, J. Y.; KIM, S. S. Growth of Nanograins in Electrospun ZnO Nanofibers. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, n. 8, p. 1691-1694, 2009.

PASCARIU, P. HOMOCIANU, M. ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications. *Ceramics International*, vol. 45, p. 11158–11173, 2019.

PEREIRA, T. M. M. *Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013, 104 p. Dissertação de Mestrado.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K. TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing, Cingapura, 2005.

RAMASESHAN, R.; SUBRAMANIAN, S.; RAJAN, J.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured Ceramics by Electrospinning. *Journal of Applied Physics*, vol. 102, 2007.

RENEKER, D. H.; CHUN, L. Nanometre diameters of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, vol. 7:2, p. 16–23, 1996.

RODRÍGUEZ, K.; GATENHOLM, P.; RENNECKA, S. Electrospinning cellulosic nanofibers for biomedical applications: structure and in vitro biocompatibility. *Cellulose*, vol. 19, p. 1583–1598, 2012.

SALLES, T. H. C.; SENDYK, D. I.; OLIVEIRA, N. K.; MACHADO, D.; LANCELLOTTI, M.; DEBONI, M. C. Z.; KIANG, C. T.; D'ÁVILA, M. A. In vitro and in vivo evaluation of electrospun membranes of poly (ϵ -caprolactone) and poly (rotaxane). *Materials Science and Engineering C*, vol. 77, p. 912–919, 2017.

SENTHIL, T.; ANANDHAN, S. Structure–property relationship of sol–gel electrospun ZnO nanofibers developed for ammonia gas sensing. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 432, p. 285–296, 2014.

SHALUMON, K. T.; ANULEKHA, K. H.; NAIR, S. V.; CHENNAZHI, K. P.; JAYAKUMAR, R. Sodium alginate/poly(vinyl alcohol)/nano ZnO composite nanofibers for antibacterial wound dressings. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 49, p. 247–254, 2011.

SIGMUND, W.; YAUH, J.; PARK, H.; MANEERATANA, V.; PYRGIOTAKIS, G.; DAGA, A.; TAYLOR, J.; NINO, J. C. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, p. 395–407, 2006.

SOMESWARARAOA, M. V.; DUBEY, R. S.; SUBBARAO, P. S. V.; SINGH, S. Electrospinning process parameters dependent investigation of TiO₂ nanofibers. *Results in Physics*, vol. 11, p. 223–231, 2018.

TÁNSKI, T.; MATYSIAK, W.; KRZEMINSKI, L.; JARKA, P.; GOLOMBEK, K. Optical properties of thin fibrous PVP/SiO₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods. *Applied Surface Science*, 6 p., 2017.

TUNGPRAPA, S.; PUANGPARN, T.; WEERASOMBUT, M.; JANGCHUD, I.; FAKUM, P.; SEMONGKHOL, S.; MEECHAISUE, C.; SUPAPHOL, P. Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter. *Cellulose*, vol. 14, p. 563–575, 2007.

ULLAH, S.; ZAINOL, I.; IDRUS, R. H. Incorporation of zinc oxide nanoparticles into chitosan-collagen 3D porous scaffolds: Effect on morphology, mechanical properties and cytocompatibility of 3D porous scaffolds. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 104, p. 1020–1029, 2017.

WANG, W.; HUANG, H.; LI, Z.; ZHANG, H.; WANG, Y.; ZENHG, W.; WANG, C. Zinc Oxide Nanofiber Gas Sensors Via Electrospinning. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n. 11, p. 3817-3819, 2008.

WEI, Q.; TAO, D.; XU, Y. Functional Nanofibers and Their Applications. Woodhead Publishing, 2012. Capitulo I: Nanofibers: principles and manufacture, p. 3-21.

WU, H.; PAN, W.; LIN, D.; LI, H. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 1, p. 2-23, 2012.

XI, Z.; TAN, C.; XU, L.; MENG, Y.; ZHANG, C.; YANG, N.; LI, Q. A novel functional HPPS/PCL/ZnO composite layer on AZ91 for anticorrosion. *Material Letters*, vol. 148, p. 134-137, 2015.

YAN, H.; MA, S.Y.; LI, W.Q.; XU, X.L.; CHENG, L.; SONG, H.S.; LIANG, X. Y. Synthesis of SnO₂-ZnO heterostructured nanofibers for enhanced ethanol gas-sensing performance. *Sensors and Actuators B*, vol. 221, p. 88–95, 2015.

ZHANG, C.; YUAN, X.; HAN, Y.; SHENG, J. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, vol. 41, p. 423-432, 2005.