

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE SAIS E VARIAÇÃO DA UMIDADE NA  
OBTENÇÃO DE FIBRAS DE ECOVIO<sup>®</sup> POR ELETROFIAÇÃO**

**Ana Caroline Reis Meira**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE SAIS E VARIAÇÃO DA UMIDADE NA  
OBTENÇÃO DE FIBRAS DE ECOVIO<sup>®</sup> POR ELETROFIAÇÃO**

**Ana Caroline Reis Meira**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* de Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes**  
**Coorientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Meira, Ana Caroline Reis

Estudo da adição de sais e variação da umidade relativa na obtenção de fibras de ecovio® por eletrofição / Ana Caroline Reis Meira; orientador(a), Aparecido Nivaldo Módenes; coorientador(a), Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, 2019.

75 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

1. Eletrofição. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Fibras porosas. 4. Ácido polilático. I. Módenes, Aparecido Nivaldo. II. Bittencourt, Paulo Rodrigo Stival. III. Título.

**ANA CAROLINE REIS MEIRA**

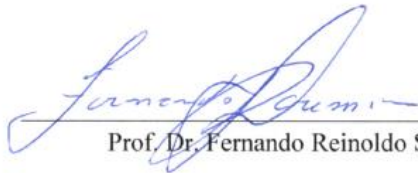
**Estudo da adição de sais e variação da umidade na obtenção de fibras de ecovio® por eletrofição**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química, área de concentração Química, linha de pesquisa Obtenção e Aplicação de Materiais (OAMat), APROVADA pela seguinte banca examinadora:



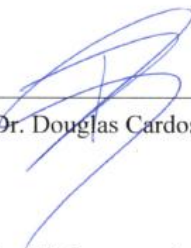
---

Orientador – Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes



---

Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin



---

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

Toledo, 20 de março de 2019

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, namorado, amigos e principalmente aos professores que, com sabedoria e carinho, dedicam seu tempo para a formação dos homens do amanhã.

## AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço a Deus por me permitir seguir esse caminho de conhecimento e aprendizado, dando forças para continuar todos os dias apesar das dificuldades encontradas.

Agradeço ao meu orientador Prof<sup>o</sup>. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória, por todas as orientações e conselhos. E um agradecimento especial também ao meu co-orientador Prof<sup>o</sup>. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, pelo tempo dedicado em me auxiliar durante todo o trabalho.

Aos meus colegas de sala, pelo apoio, pela confiança, por sempre tornar as aulas mais alegres apesar das dificuldades.

A Unioeste, UTFPR *Campus* Medianeira e UEM, por fornecerem os recursos necessários para a realização da pesquisa. A todos os professores do programa de pós-graduação pelas explicações e conhecimentos transmitidos e a coordenação do curso por cooperar com o desenvolvimento de trabalhos como este.

A Capes pelo apoio financeiro.

E um agradecimento mais que especial, meu reconhecimento à minha família, namorado e amigos, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio, ao mesmo tempo em que me desculpo pelos momentos de ausência, mau humor e estresse, obrigado pela paciência e confiança.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1 ELETROFIAÇÃO .....	17
3.1.1 Parâmetros de eletrofiação.....	19
3.2 POLÍMEROS .....	20
3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS .....	21
3.3.1 Ácido polilático (PLA).....	23
3.3.2 Poli[adipato-co-tereftalato de butileno] (PBAT).....	24
3.4 BLENDA POLIMÉRICAS .....	24
3.4.1 Ecovio® .....	25
3.5 TRATAMENTOS DAS FIBRAS POLIMÉRICAS OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO ....	26
3.5.1 Adição de sais às soluções poliméricas para eletrofiação .....	27
3.5.2 Interferência da umidade no processo de eletrofiação .....	28
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>30</b>
4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA.....	30
4.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO .....	30
4.3 CARACTERIZAÇÕES .....	31
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA) .....	32
4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	31
4.3.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	32
4.3.4 Difratomia de Raios-X (DRX) .....	33
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.3.6 Ângulo de Contato .....	32
4.3.7 Análise Mecânica .....	33
4.3.8 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>34</b>
5.1 Determinação dos parâmetros de eletrofiação .....	34
5.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS NA PRODUÇÃO DE FIBRAS DE ECOVIO® POR ELETROFIAÇÃO.....	35
5.2.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	35

5.2.2 Análises termogravimétricas (TGA/DTGA) .....	37
5.2.3 Difração de raios X (DRX) .....	42
5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	44
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	47
5.3 EFEITO DA UMIDADE NAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGIAS E MECÂNICAS DAS FIBRAS DE ECOVIO® .....	49
5.3.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	50
5.3.2 Análises termogravimétricas (TGA/DTGA) .....	51
5.3.3 Difração de raios X (DRX) .....	53
5.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	55
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
5.3.6 Ângulo de contato.....	61
5.3.7 Análise mecânica .....	64
5.3.8 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	66
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>67</b>



## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 3.1:</b> Requisitos da norma norte-americanada ASTM D6400 [3, 4, 33].....	22
<b>Quadro 3.2:</b> Definições de acordo com a ISO/DIS 17088 [33]. .....	22

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Propriedades do PLA [34].	23
<b>Tabela 3.2:</b> Propriedades do PBAT [36].	24
<b>Tabela 3.3:</b> Comparativo das propriedades do Ecovio <sup>®</sup> [40-42].	26
<b>Tabela 5.1:</b> Diâmetro médio das fibras com variação de parâmetros de eletrofição.	34
<b>Tabela 5.2:</b> Temperatura e calor de fusão e cristalização das fibras lavadas.	46
<b>Tabela 5.3:</b> Porcentagens de cristalinidade calculada para o pico referente à fusão do PLA, monômero da blenda polimérica Ecovio <sup>®</sup> .	46
<b>Tabela 5.4:</b> Temperaturas máximas de degradação dos filmes tratados com sais e variação de U.R.	53
<b>Tabela 5.5:</b> Temperatura e calor de fusão e cristalização das fibras obtidas com variação da U.R, 30 e 80%.	58
<b>Tabela 5.6:</b> Análise de ângulo de contato do Ecovio <sup>®</sup> com U.R. de 30 e 80%.	61
<b>Tabela 5.7:</b> Análise de ângulo de contato das fibras de Ecovio <sup>®</sup> tratados com adição de Met, CaCl <sub>2</sub> e NaCl, e U.R. de 30 e 80%.	62
<b>Tabela 5.8:</b> Análise de ângulo de contato das fibras de Ecovio <sup>®</sup> tratados com adição de Met, CaCl <sub>2</sub> e NaCl, U.R. de 30% e 80%, lavadas.	63
<b>Tabela 5.9:</b> Módulo elástico, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de Ecovio <sup>®</sup> eletrofiadas com variação da U.R.	65
<b>Tabela 5.10:</b> Módulo elástico, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de Ecovio <sup>®</sup> eletrofiadas com adição de sais e variação da U.R.	65
<b>Tabela 5.11:</b> Área superficial, tamanho médio e volume dos poros para fibras Ecovio <sup>®</sup> obtidas com variação de umidade.	66

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1:</b> Representação esquemática da montagem típica na técnica de eletrofiação: a) ejeção da solução polimérica provocada por forças gravitacionais; b) ejeção da solução polimérica por uma bomba de infusão. Adaptado [9].....	18
<b>Figura 3.2:</b> Ilustração esquemática da formação do cone de Taylor: a) as cargas superficiais são induzidas na solução do polímero devido ao campo elétrico; b) alongamento da gota pendente; c) deformação da gota forma o cone de Taylor devido à repulsão das cargas e um jato fino inicia a partir do cone. Adaptado [18]. .....	19
<b>Figura 3.3:</b> Estrutura do PLA. Adaptado [33]. .....	23
<b>Figura 3.4:</b> Estrutura do PBAT. Adaptado [4]. .....	24
<b>Figura 3.5:</b> Esquema de formação de poros em fibras poliméricas eletrofiadas. Adaptado [21]. .....	27
<b>Figura 5.1:</b> Espectros vibracionais do filme de (a) Ecovio <sup>®</sup> ; (b) Ecovio <sup>®</sup> com Met 30% m/m; (c) Ecovio <sup>®</sup> com CaCl <sub>2</sub> e do filme de (d) Ecovio <sup>®</sup> com NaCl utilizando o módulo ATR e espectro vibracional do sal feito com pastilha de KBr, na faixa de 500 cm <sup>-1</sup> à 4000 cm <sup>-1</sup> .....	36
<b>Figura 5.2:</b> Curva termogravimétrica do filme de Ecovio <sup>®</sup> obtido com U.R. < 40% e a 23 °C ± 3.....	38
<b>Figura 5.3:</b> Curvas termogravimétrica dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> tratados com Met (30% m/m). .....	38
<b>Figura 5.4:</b> Curva termogravimétrica e derivada do (a) cloridrato de metformina; (b) do filme de Ecovio <sup>®</sup> na presença de Met (30% m/m); (c) do filme de Ecovio <sup>®</sup> tratado com Met (30% m/m) e lavado.....	39
<b>Figura 5.5:</b> Curvas termogravimétrica dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> tratados com CaCl <sub>2</sub> (30% m/m). .....	40
<b>Figura 5.6:</b> Curva termogravimétrica e derivada do (a) CaCl <sub>2</sub> ; (b) do filme de Ecovio <sup>®</sup> na presença de CaCl <sub>2</sub> (30% m/m); (c) do filme de Ecovio <sup>®</sup> tratado com CaCl <sub>2</sub> (30% m/m) e lavado.....	41
<b>Figura 5.7:</b> Curvas termogravimétricas dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> tratados com NaCl (30% m/m). .....	41
<b>Figura 5.8:</b> Curva termogravimétrica e derivada do (a) filme de Ecovio <sup>®</sup> na presença de NaCl (30% m/m); (b) do filme de Ecovio <sup>®</sup> tratado com NaCl (30% m/m) e lavado. ....	42

<b>Figura 5.9:</b> Difractogramas de raio-X para o (a) Cloridrato de Metformina e para os filmes de (b) Ecovio <sup>®</sup> ; (c) Ecovio <sup>®</sup> com Met e (d) Ecovio <sup>®</sup> tratado com Met e lavado, obtidos na faixa de valores de $2\theta$ entre $7,5^\circ$ e $60^\circ$ , com incremento de $0,01^\circ$ .....	43
<b>Figura 5.10:</b> Difractogramas de raio-X para o (a) $\text{CaCl}_2$ e para os filmes de (b) Ecovio <sup>®</sup> ; (c) Ecovio <sup>®</sup> com $\text{CaCl}_2$ e d) Ecovio <sup>®</sup> tratado com $\text{CaCl}_2$ e lavado, obtidos na faixa de valores de $2\theta$ entre $7,5^\circ$ e $60^\circ$ , com incremento de $0,01^\circ$ .....	43
<b>Figura 5.11:</b> Difractogramas de raio-X para os filmes de (a) Ecovio <sup>®</sup> ; (b) Ecovio <sup>®</sup> com NaCl e (c) Ecovio <sup>®</sup> tratado com NaCl e lavado, obtidos na faixa de valores de $2\theta$ entre $7,5^\circ$ e $60^\circ$ , com incremento de $0,01^\circ$ .....	43
<b>Figura 5.12:</b> Termograma de aquecimento e resfriamento do filme de Ecovio <sup>®</sup> .....	44
<b>Figura 5.13:</b> Termogramas de aquecimento e resfriamento dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> com adição de (a) Met; (b) $\text{CaCl}_2$ e (c) NaCl, antes e após a lavagem. ....	45
<b>Figura 5.14:</b> Imagens de MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> .....	47
<b>Figura 5.15:</b> Imagens de MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> (a) contendo Met; e (b) após a lavagem das fibras. ....	48
<b>Figura 5.16:</b> Imagens MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> (a) contendo $\text{CaCl}_2$ ; e (b) após a lavagem das fibras. ....	48
<b>Figura 5.17:</b> Imagens de MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> (a) contendo NaCl; e (b) após a lavagem das fibras. ....	49
<b>Figura 5.18:</b> Espectros vibracionais dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> obtidos com umidade relativa de 30 e 80% utilizando o módulo na faixa de $500\text{ cm}^{-1}$ à $4000\text{ cm}^{-1}$ .....	50
<b>Figura 5.19:</b> Espectros vibracionais dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> obtidos com 30 e 80% de U.R. tratados com (a) Met; (b) $\text{CaCl}_2$ e (c) NaCl utilizando o módulo ATR na faixa de $500\text{ cm}^{-1}$ à $4000\text{ cm}^{-1}$ .....	51
<b>Figura 5.20:</b> Curva termogravimétrica e derivada dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> obtidos com (a) U.R. 30% e (b) U.R. 80%. ....	52
<b>Figura 5.21:</b> Curvas termogravimétricas das fibras de Ecovio <sup>®</sup> tratadas com Met, $\text{CaCl}_2$ e NaCl antes e após a lavagem, e U.R. (a) 30% e (b) 80%. ....	52
<b>Figura 5.22:</b> Difractogramas de raio-X para os filmes de Ecovio <sup>®</sup> obtidos com U.R. de (a) 30% e (b) 80%; obtidos na faixa de valores de $2\theta$ entre $7,5^\circ$ e $60^\circ$ , com incremento de $0,01^\circ$ .....	53

<b>Figura 5.23:</b> Difratoformas de raio-X para os filmes de Ecovio <sup>®</sup> tratados com Met, antes e após lavados, obtidos com U.R. de (a) 30% e (b) 80%; obtidos na faixa de valores de $2\theta$ entre $7,5^\circ$ e $60^\circ$ , com incremento de $0,01^\circ$ .....	54
<b>Figura 5.24:</b> Difratoformas de raio-X para os filmes de Ecovio <sup>®</sup> tratados com $\text{CaCl}_2$ , antes e após lavados, obtidos com U.R. de (a) 30% e (b) 80%; obtidos na faixa de valores de $2\theta$ entre $7,5^\circ$ e $60^\circ$ , com incremento de $0,01^\circ$ .....	54
<b>Figura 5.25:</b> Difratoformas de raio-X para os filmes de Ecovio <sup>®</sup> tratados com NaCl, antes e após lavados, obtidos com U.R. de (a) 30% e (b) 80%; obtidos na faixa de valores de $2\theta$ entre $7,5^\circ$ e $60^\circ$ , com incremento de $0,01^\circ$ .....	55
<b>Figura 5.26:</b> Termograma de aquecimento do Ecovio <sup>®</sup> com U.R. de 30% e 80%, realizado em dois ciclos de aquecimento-resfriamento. ....	56
<b>Figura 5.27:</b> Termograma de resfriamento do Ecovio <sup>®</sup> com U.R. de 30% e 80%, realizado em dois ciclos de aquecimento-resfriamento. ....	56
<b>Figura 5.28:</b> Termograma de aquecimento e resfriamento dos filmes de Ecovio <sup>®</sup> obtidos com U.R. de 30% e 80%, e adição de (a) Met; (b) $\text{CaCl}_2$ e (c) NaCl. ....	57
<b>Figura 5.29:</b> Imagens de MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> com U.R. de (a) 30% e (b) 80%. ....	58
<b>Figura 5.30:</b> Imagens de MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> com Met eletrofiadas, antes e após a lavagem (a) e (c) U.R. 30%; (b) e (d) U.R. 80%. ....	59
<b>Figura 5.31:</b> Imagens de MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> com $\text{CaCl}_2$ eletrofiadas, antes e após a lavagem (a) e (c) U.R. 30%; (b) e (d) U.R. 80%. ....	59
<b>Figura 5.32:</b> Imagens de MEV das fibras de Ecovio <sup>®</sup> com NaCl eletrofiadas, antes e após a lavagem (a) e (c) U.R. 30%; (b) e (d) U.R. 80%. ....	60
<b>Figura 5.33:</b> Diâmetro dos fio de Ecovio <sup>®</sup> .....	61
<b>Figura 5.34:</b> Curvas representativas do comportamento de tensão versus deformação das fibras de Ecovio <sup>®</sup> com variação da U.R. ....	64

# **Estudo da adição de sais e variação da umidade na obtenção de fibras de Ecovio® por eletrofiação**

Ana Caroline Reis Meira

## **RESUMO**

Este trabalho teve por objetivo avaliar características mecânicas e morfológicas das fibras de Ecovio® obtidas por eletrofiação alterando parâmetros como a umidade relativa do ar (U.R.) e adicionando sais à solução polimérica. Para tanto, foram determinadas, de maneira exploratória, as condições para obtenção de fibras do polímero puro, alterando parâmetros como a concentração do polímero na solução, distância entre a ponta da agulha e o coletor, tensão aplicada e o fluxo de ejeção da solução, sendo as condições ideais obtidas com 15% (m.v<sup>-1</sup>) de Ecovio® em solução de clorofórmio/dimetilformamida 85/15 (v/v), 12 cm a distância entre a ponta da agulha e o coletor, 14 kV a tensão aplicada e fluxo de 1 mL.h<sup>-1</sup>. O estudo da adição de sais à solução polimérica foi realizado por meio da adição de 0,225 g de cloridrato de metformina (Met), CaCl<sub>2</sub> ou NaCl e os efeitos provocados pelo aumento da umidade relativa do ar foi avaliado utilizando 30% e 80% de umidade. As fibras contendo sais foram lavadas e secas em temperatura ambiente e os filmes analisados por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análises Termogravimétricas (TGA/DTGA), Difractometria de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ângulo de Contato, Análise Mecânica e Fisissorção de N<sub>2</sub>, permitindo observar a presença e ausência do sal, antes e após a lavagem dos filmes, mudanças nas interações entre os monômeros da blenda e a diminuição do diâmetro das fibras devido à presença do sal na solução polimérica. O efeito da umidade provocou um aumento significativo na porosidade do Ecovio® obtido com U.R. 80%, reduzindo a resistência do material e conferindo um aumento de 250% na área de superfície do mesmo, comportamento semelhante não foi observado para as fibras tratadas com os sais, onde o aumento da umidade aumentou também a resistência das fibras que apresentaram um diâmetro maior. De acordo com as análises realizadas foram observadas alterações nas características mecânicas e morfológicas das fibras de Ecovio® obtidas por eletrofiação provocadas pela variação da U.R. e adição de sais à solução polimérica.

**Palavras-chave:** Eletrofiação. Polímeros biodegradáveis. Fibras porosas. Ácido polilático.

# Study of the addition of salts and moisture variation in the production of Ecovio<sup>®</sup> fibers by electrospinning

Ana Caroline Reis Meira

## ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the mechanical and morphological characteristics of the Ecovio<sup>®</sup> fibers obtained by electrospinning, altering parameters such as relative humidity (U.R.) and adding salts to the polymer solution. In order to do so, was determined, in an exploratory approach, the conditions to obtain pure polymer fibers, changing parameters, for instance, the concentration of the polymer in the solution, distance between the needle tip and the collector, applied voltage and solution ejection flow, being the ideal conditions reached with 15% (m.v<sup>-1</sup>) of Ecovio<sup>®</sup> in chloroform/dimethylformamide solution 85/15 (v/v), 12 cm the distance between the needle tip and the collector, 14 kV applied voltage and flow rate of 1 mL.h<sup>-1</sup>. The study of the addition of salts to the polymer solution was accomplished through the addition of 0.225 g metformin hydrochloride (Met), CaCl<sub>2</sub> or NaCl and the effects caused by the increase of the relative air humidity was evaluated using 30% and 80% moisture content. The fibers containing salts were washed and dried at room temperature and the films analyzed by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analyzes (TGA / DTGA), X-ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Contact Angle, Mechanical Analysis and the porosity and mean interfiber pore size were measured with method Brunauer–Emmett–Teller (BET), enabling to observe the salt presence and absence, before and after the films washing, changes in the interactions between the monomers of the blend and decrease of the diameter of the fibers due to the presence of the salt in the polymer solution. The effect of moisture caused a significant increase in the porosity of the Ecovio<sup>®</sup> obtained with UR 80%, reducing the material resistance and giving a 250% increase in the surface area of the same, similar behavior was not observed for the fibers treated with the salts, where the increase in moisture also enhanced the strength of fibers which presented a larger diameter. In accordance with the analyzes, changes were observed in the mechanical and morphological characteristics of the Ecovio<sup>®</sup> fibers obtained by electrospinning caused by U.R. variation and addition of salts to the polymer solution.

**Keywords:** Electrospinning. Biodegradable polymers. Porous fibers. Polylactic acid.

## 1 INTRODUÇÃO

O ser humano busca, constantemente, melhores condições de vida, para isso, desenvolveu ao longo dos anos produtos que facilitassem seu cotidiano, seja na indústria automobilística, alimentícia, agrícola ou doméstica, tornando necessária a obtenção de novos tipos de materiais, que atendessem as condições exigidas para que fossem aplicados na indústria.

Os polímeros surgiram então como um material de grande potencial para diversos setores da economia, ganhando destaque nos últimos cinquenta anos por possuir características como baixa densidade, fácil moldagem, boa processabilidade, resistência à corrosão, resistência a ataques biológicos e intempéries, proporcionando ao produto final, menor preço e maior durabilidade. Por outro lado, características como estas podem se tornar um grande problema quando se pensa no descarte final desse material [1].

Até os dias atuais a maioria dos produtos é constituída por polímeros não biodegradáveis e/ou compostáveis, o que vêm aumentando a preocupação com o meio ambiente devido ao acúmulo desse tipo de material, intensificando então as pesquisas no desenvolvimento de novos polímeros ou a combinação de alguns polímeros, que aumentem a sua degradabilidade e ao mesmo tempo introduzam nesse material, características específicas que cada polímero possuía individualmente, como é o caso das blendas poliméricas [2]. Assim, as pesquisas buscam obter novos materiais poliméricos biodegradáveis a partir de novas fontes de matéria prima e/ou modificações das rotas sintéticas. Como exemplo de polímero biodegradável temos o Ecovio<sup>®</sup>, uma blenda polimérica composta por PLA (ácido polilático – derivado do milho) e PBAT (poli[adipato-co-tereftalato de butileno] – o Ecoflex<sup>®</sup>), foi desenvolvido pela BASF como parte de uma nova linha de produtos biodegradáveis e compostáveis, assim como o Ecoflex<sup>®</sup> [3, 4].

Filmes finos produzidos a partir de polímeros possuem características importantes devido às propriedades de superfície conferidas a eles, dependendo da matéria prima utilizada e da forma de obtenção do filme, sendo que a eletrofiliação é uma



dessas técnicas que permite a obtenção de fibras poliméricas de diâmetro reduzido, conferindo ao material uma elevada área superficial, sendo destinado principalmente para na remoção de poluentes, desenvolvimento de têxteis, liberação controlada de fármacos, suporte para proliferação celular [5-7].

A eletrofiação é uma técnica que consiste na formação de fibras polimérica a partir de uma solução polimérica, ou polímero fundido, contida em uma seringa devido ao fluxo da bomba e à ação do campo elétrico aplicado. Diversos parâmetros, da solução, do processo e do ambiente, devem ser determinados para a produção das fibras, dentre eles, podemos citar a concentração da solução polimérica, viscosidade, condutividade, distância entre a ponta da agulha e o coletor, fluxo de ejeção da solução, temperatura e umidade relativa do ar.

Neste trabalho a eletrofiação foi utilizada para obtenção de fibras de Ecovio<sup>®</sup>, um material considerado novo, disponível no mercado, e talvez por esse motivo poucas pesquisas são encontrados na literatura sobre eletrofiação e o estudo dos parâmetros aplicados a ele. Por ser um material biodegradável e biocompatível é de grande importância avaliar também possíveis aplicações do mesmo conhecendo melhor sobre seu comportamento com as possibilidades oferecidas pela eletrofiação.

O presente estudo buscou então, avaliar as modificações mecânicas e morfológicas ocorridas nas fibras obtidas com a variação de alguns parâmetros quando adicionados sais de cloridrato de metformina (Met), cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e cloreto de sódio (NaCl) à solução polimérica, além da variação de umidade relativa do ar (30% e 80%). Para tanto, os materiais obtidos foram analisados por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), difração de raio X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato, análise mecânica e fisissorção de  $\text{N}_2$ .

Com isso, este trabalho apresenta os objetivos da pesquisa, uma revisão bibliográfica sobre eletrofiação, materiais poliméricos, materiais biodegradáveis, características das blendas, Ecovio<sup>®</sup> e estudos relacionados à adição de sais à solução polimérica e variação da umidade relativa durante o processo de eletrofiação, seguida do procedimento experimental adotado e os resultados e discussões, por fim as conclusões sobre as características mecânicas e morfológicas das fibras de Ecovio<sup>®</sup> obtidas com as variações dos parâmetros estudados.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos provocados na morfologia e resistência das fibras de Ecovio<sup>®</sup> eletrofiadas submetidas à alteração de parâmetros como a variação da umidade e a adição de sais (Met, NaCl e CaCl<sub>2</sub>) à solução polimérica.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros de eletrofiação do Ecovio<sup>®</sup> puro.
- Avaliar o efeito da adição de Met, NaCl ou CaCl<sub>2</sub> às fibras de Ecovio<sup>®</sup> eletrofiadas.
- Avaliar as características morfológicas e mecânicas das fibras de Ecovio<sup>®</sup> obtidas sob variação da umidade relativa do ar.
- Caracterizar os materiais obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ângulo de contato e análise mecânica e fisissorção de N<sub>2</sub>.
- Analisar as alterações provocadas na morfologia das fibras.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a técnica de eletrofiação utilizada para a produção das fibras poliméricas e a importância da determinação dos parâmetros de eletrofiação, além de um estudo sobre polímeros, polímeros biodegradáveis, blendas poliméricas e o Ecovio<sup>®</sup>, blenda biodegradável utilizada nesta pesquisa, por fim, são relatados trabalhos da literatura que avaliaram características mecânicas e morfológicas de diversos materiais obtidos por eletrofiação quando submetidos à variação de umidade ou adicionados sais à solução polimérica.

#### 3.1 ELETROFIAÇÃO

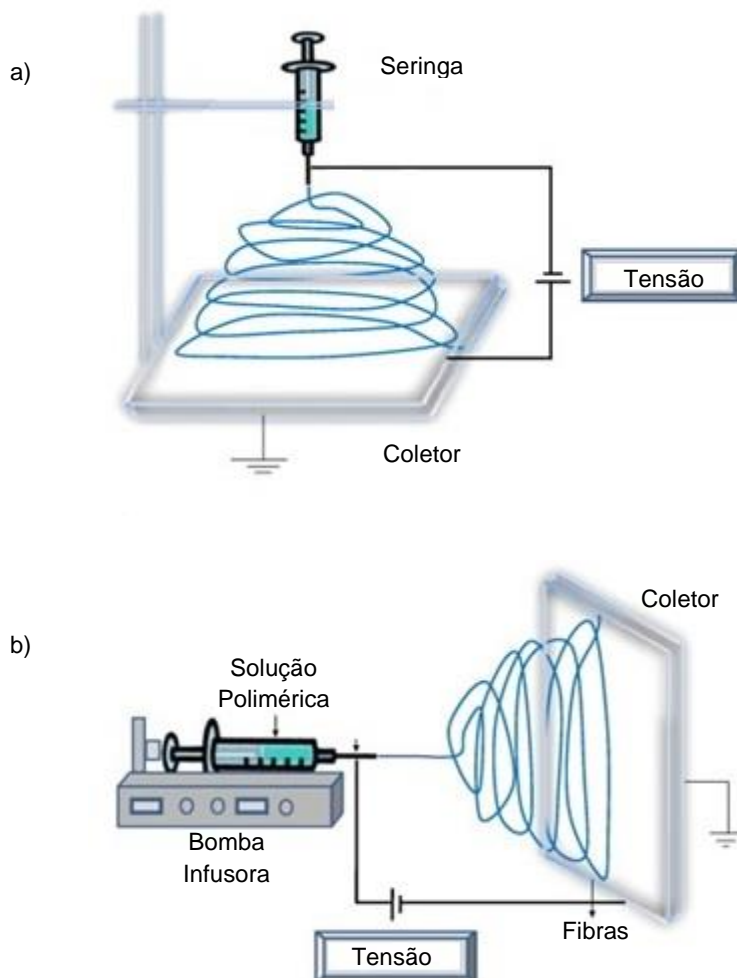
Os polímeros têm alcançado grande destaque nas pesquisas científicas tratando principalmente sobre a obtenção de moléculas, estrutura, arranjos moleculares, etapas de síntese e formas de processamento, permitindo a obtenção de filmes finos poliméricos destinados a aplicações como adsorventes, desenvolvimento de têxteis de alto desempenho, sensores eletroquímicos, biomedicina: curativo de feridas, liberação de fármacos, engenharia de tecidos [8-11].

Existem diferentes formas de obtenção de filmes finos, auto-montagem, separação de fases e eletrofiação [12-15], desses, a eletrofiação permite a obtenção de filmes finos fibrosos, com fios que podem chegar a escala nanométrica, constituindo um material de elevada área superficial e conferindo a ele características importantes, principalmente quando obtidos a partir de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis [10, 16].

A eletrofiação consiste na utilização de campo elétrico de alta tensão e baixa corrente para ejetar o material líquido formando fibras de escala reduzida, com diâmetros em escala manométrica. A técnica é realizada com a utilização de uma seringa, com uma agulha metálica, contendo a solução polimérica, a agulha é conectada ao eletrodo negativo do dispositivo de alta tensão e a solução polimérica é atraída por forças eletrostáticas para o coletor que está conectado ao eletrodo positivo e ao fio terra, a

condução das fibras até o coletor ocorre no momento em que a tensão superficial da solução polimérica é superada pelas forças eletrostáticas aplicadas, formando o cone de Taylor [18]. A ejeção da solução pode ocorrer por ação de forças gravitacionais, Figura 3.2-a, ou mesmo por uma bomba de infusão, Figura 3.2-b, permitindo melhor controle do fluxo de solução a ser ejetada [16, 19].

São encontradas na literatura pesquisas envolvendo a obtenção de fibras poliméricas a partir da eletrofiação, utilizando diferentes tipos de coletores, podendo ser, além de estáticos como nas Figuras 3.2a e 3.2b, rotativos, permitindo um alto fluxo de solução polimérica [20]; utilizando várias seringas simultaneamente [21]; formando fibras coaxiais, permitindo eletrofiar duas soluções poliméricas distintas, uma envolvendo a outra, formando uma estrutura *core-shell* [22]. Estas e outras diferentes técnicas de eletrofiação permitem a obtenção de fibras específicas com as características necessárias para sua aplicação final.



**Figura 3.1:** Representação esquemática da montagem típica na técnica de eletrofiação: a) ejeção da solução polimérica provocada por forças gravitacionais; b) ejeção da solução polimérica por uma bomba de infusão. Adaptado [9].

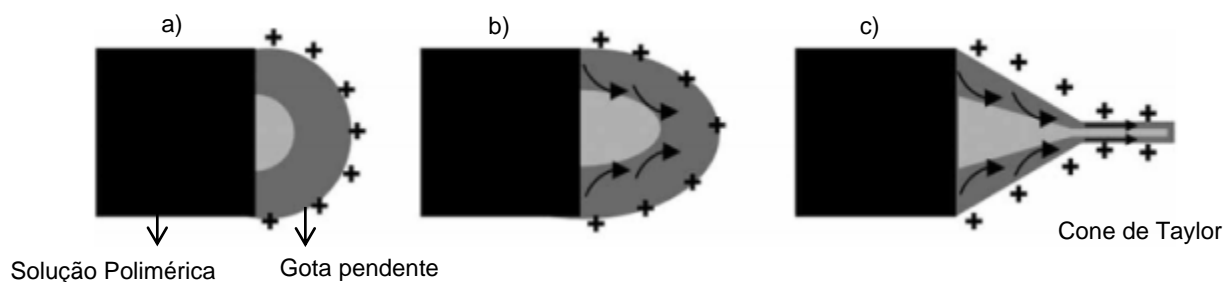
A formação das fibras a partir da eletrospiação depende de fatores das propriedades da solução polimérica, controle do processo de eletrospiação e condições ambientais, para que se tenha reprodutibilidade do processo é necessário controlar todos esses fatores definindo os parâmetros de eletrospiação.

### 3.1.1 Parâmetros de eletrospiação

A determinação dos parâmetros de eletrospiação permite controlar o processo a fim de obter o produto com morfologia e diâmetro desejados.

Os parâmetros da solução polímero/solvente estão relacionados às propriedades físico-químicas destes compostos, como viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica [12]. A concentração do polímero e a viscosidade da solução interferem diretamente no diâmetro e continuidade da fibra. Se a solução polimérica for de baixa viscosidade, podem ocorrer interrupções ao longo da fibra, ou mesmo a formação de pontos isolados no coletor. Ao contrário, se a viscosidade da solução for alta, as fibras formadas possuirão maior diâmetro [23, 24].

A tensão superficial é a responsável pela formação do cone de Taylor, Figura 3.2, a diferença de potencial aplicada, entre a placa coletora e a agulha metálica contendo a solução, faz com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota ocorrendo a deformação da gota, formando o cone de Taylor e liberando o jato de fibras [25].



**Figura 3.2:** Ilustração esquemática da formação do cone de Taylor: a) as cargas superficiais são induzidas na solução do polímero devido ao campo elétrico; b) alongamento da gota pendente; c) deformação da gota forma o cone de Taylor devido à repulsão das cargas e um jato fino inicia a partir do cone. Adaptado [18].

A influência da tensão superficial e da condutividade elétrica relaciona-se com a formação da gota, interferindo na formação de fibras mais uniformes e com diâmetro menor. O aumento da condutividade da solução permite a orientação e alongamento da gota devido à aplicação de um campo elétrico externo. Algumas substâncias podem ser adicionadas à solução polimérica de modo a torná-la mais condutora, por exemplo, sais, nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono [24, 26].

Outros parâmetros do processo de eletrofiação estão relacionados com o campo elétrico aplicado, responsável por formar jatos estáveis; distância da ponta da agulha até o coletor, devendo ser uma distância que permita a evaporação do solvente e a formação do cone de Taylor; e também o fluxo com que a solução é ejetada pela seringa, capaz de permitir a formação da primeira gota e o fluxo contínuo da solução [12].

Alguns fatores ambientais também são fundamentais para o processo, a temperatura e a umidade, ambos interferem significativamente no momento da evaporação do solvente utilizado no preparo da solução polimérica durante a formação das fibras, provocando variações no diâmetro e na porosidade. Baixas temperaturas e/ou umidade elevada fazem com que o solvente não evapore de modo uniforme, podendo ficar aglomerado em determinados lugares da fibra formando *beads* ou provocando a coalescência das fibras. Já em altas temperaturas e/ou baixa umidade o solvente evapora com maior facilidade, necessitando de atenção, pois as fibras podem ser formadas e aglomeradas antes mesmo de chegar até o coletor metálico [27, 28].

### 3.2 POLÍMEROS

Os polímeros, popularmente conhecidos como plásticos, passaram a ser fortemente introduzidos no cotidiano a partir do século XX, suas propriedades químicas e físicas, como resistência elevada, elasticidade e leveza proporcionaram substituir materiais feitos a partir do metal e da madeira, ganhando inúmeras aplicações em produtos destinados à utilidades domésticas, brinquedos, indústria de alimentos, indústria automobilística, agricultura, embalagens, medicina, engenharia de materiais [1, 29].

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores denominadas monômeros, moléculas de baixa massa molecular que, a partir das reações de polimerização, vêm a gerar a macromolécula polimérica [2]. As principais matérias-primas para a obtenção dos monômeros são de fontes renováveis ou não-renováveis, com isso, o custo do polímero vai depender da disponibilidade do monômero e do processo de polimerização envolvido

As primeiras fontes de matéria-prima encontradas na natureza foram de origem vegetal e animal, onde foi possível obter polímeros biodegradáveis e que vêm atraindo muita atenção em decorrência de todos os problemas ambientais que estão surgindo devido ao acúmulo de lixo e exploração de fontes não renováveis como o petróleo e carvão mineral. A partir de fontes vegetais e animais é possível encontrar celulose, borracha natural, hemicelulose, quitina, alginato [2, 29-31].

A destilação seca do carvão mineral permite produzir gases de hulha, amônio, alcatrão da hulha e o coque, a partir deles é obtido os monômeros necessários para

produção polietileno (PE), resina epóxi, poliuretano (PU), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e vários outros polímeros [2, 29].

O petróleo é uma das fontes mais importantes, por meio da destilação fracionada do petróleo tem-se o nafta, do qual são extraídas diversas moléculas saturadas e insaturadas, que são utilizadas para a síntese de polímeros como PE, PVC, PS, poliéteres, poliésteres, polipropileno (PP), polibutadieno (PB), poliamida (PA6,6), neopreno e borracha de estireno-butadieno (SBR) [29]. Todos os polímeros provenientes de fontes não-renováveis são sintéticos.

A grande demanda de polímeros, para as mais diversas aplicações, fez com que aumentasse a preocupação com o meio ambiente, uma vez que, esses materiais podem levar centenas de anos para se decompor e começaram a se aglomerar, poluindo o solo e a água, além de causar a morte de muitos animais. Muitas alternativas para evitar tais prejuízos vêm sendo adotadas, dentre elas podemos citar a reciclagem, incineração e a utilização de polímeros biodegradáveis. Tanto a reciclagem quanto a incineração são fundamentais para o controle da quantidade de resíduos gerados pela população, porém, podem produzir em sua decomposição substâncias tóxicas e ainda mais prejudiciais ao meio ambiente e aos animais. Os polímeros biodegradáveis surgem como uma forma de saciar essa grande demanda de produtos sem causar danos ao meio ambiente.

### 3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O desenvolvimento e a utilização de polímeros biodegradáveis vêm sendo amplamente discutida em diversas áreas de pesquisa, buscando desenvolver materiais e tecnologias “verdes”, principalmente, no caso dos polímeros, devido à escassez dos recursos fósseis e lenta decomposição dos produtos obtidos [30, 32].

Os biopolímeros apresentam algumas vantagens e desvantagens que permitem direcionar suas aplicações. As principais vantagens estão associadas à biodegradabilidade, biocompatibilidade, compostável, não gerar produtos indesejáveis durante a sua decomposição, maior disponibilidade, podendo ser produzido em maiores escalas. As desvantagens estão relacionadas com possíveis contaminações quando expostos ao ambiente; produção lenta, pois depende de fatores ambientais; variações de um lote para outro, devido a fatores físicos e ambientais [31]. Além dos biopolímeros, existem também polímeros sintéticos formado de monômeros obtidos de fonte vegetal ou animal, um exemplo é o ácido polilático (PLA), derivado do ácido lático encontrado no milho, esses polímeros sintéticos apresentam característica muito semelhantes aos biopolímeros.

A introdução desse conceito de biodegradabilidade provocou grande agitação na indústria dos plásticos, fazendo com que órgãos regulamentadores do mundo inteiro estabelecessem critérios para o que era ou não biodegradável. A *International Organization for Standardization* (ISO) e a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) definem de maneira muito semelhante alguns termos para resolver o dilema levantado sobre biodegradabilidade (Quadro 1 e 2).

**Quadro 3.1:** Requisitos da norma norte-americada ASTM D6400 [3, 4, 33].

<b>Biodegradável</b>
Um material que sofre degradação por processos biológicos para produzir CO <sub>2</sub> , água, compostos inorgânicos e húmus em um curto intervalo de tempo, sem deixar resíduos visualmente distinguíveis ou tóxicos.
<b>Compostagem</b>
Um processo gerenciado que controla a decomposição e transformação biológica de materiais biodegradáveis em húmus, composto rico em matéria orgânica.
<b>Plástico degradável</b>
Projetado para sofrer uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais especificadas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por meio de teste padrão apropriado ao plástico.

**Quadro 3.2:** Definições de acordo com a ISO/DIS 17088 [33].

<b>Biodegradável</b>
Um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem para produzir CO <sub>2</sub> , água, compostos inorgânicos e húmus em um curto intervalo de tempo, sem deixar resíduos visualmente distinguíveis ou tóxicos.
<b>Compostagem</b>
Decomposição biológica autotérmica e termofílica de resíduos na presença oxigênio e sob condições controladas pela ação de micro e macroorganismos, a fim de produzir composto.
<b>Composto</b>
Material orgânico do solo obtido por biodegradação de uma mistura composta principalmente por resíduos, ocasionalmente com outro material orgânico e com um conteúdo mineral limitado.
<b>Desintegração</b>
A decomposição física de um material em fragmentos muito pequenos.

Devido ao grande problema ambiental envolvido no acúmulo de polímeros não-biodegradáveis/não-compostáveis no ambiente e as possibilidades de utilização de polímeros biodegradáveis em diversos setores da economia neste trabalho foi utilizada uma blenda polimérica composta de dois polímeros biodegradáveis, o PLA e o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).



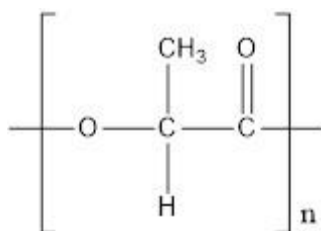
### 3.3.1 Ácido polilático (PLA)

O PLA é um termoplástico obtido a partir da polimerização do ácido láctico, de forma sintética química ou biológica. Sintetizado quimicamente são produzidos dois enantiômeros (L e D), a mistura racêmica resulta em diversas modificações no comportamento do material, alterando temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), fusão ( $T_m$ ), transparência, cristalinidade e resistência. O PLA sintetizado biologicamente a partir de produtos agrícolas, por meio da fermentação de carboidratos e açúcares presente no milho, beterraba, trigo e cana-de-açúcar, produzem apenas o enantiômero L [33], conferindo ao material, propriedades químicas e físicas específicas resumidas na Tabela 3.1 conforme valores informados por fabricantes do polímero [34].

**Tabela 3.1:** Propriedades do PLA [34].

Propriedade	Valor
Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1,24-1,25
Índice de fluidez (g/10 min)	2-3,7
Massa molar ponderada média $M_w$ (g/mol)	300.000
Temperatura de transição vítrea $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	55-65
Temperatura de fusão $T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	160-180
Módulo de Elasticidade (MPa)	598-950
Alongamento na ruptura (%)	1,5-4

Com uma cadeia com alto peso molecular, o PLA é um material apolar constituído de poliésteres alifáticos conforme observado no monômero (Figura 3.3), possui elasticidade elevada, rigidez, transparência, biocompatibilidade, biodegradabilidade, facilidade de moldagem e hidrofobicidade [4, 33, 34].

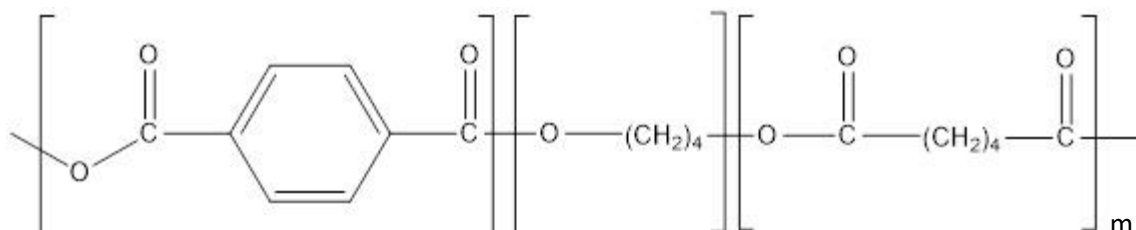


**Figura 3.3:** Estrutura do PLA. Adaptado [33].

As principais aplicações do material incluem embalagens, papel revestimento, fibras, filmes e uma série de artigos moldado [34].

### 3.3.2 Poli[adipato-co-tereftalato de butileno] (PBAT)

O PBAT é um copolímero alifático/aromático aleatório de origem fóssil, também biodegradável, devido à presença do grupo adipato de butileno, com estabilidades e propriedades mecânicas definidas pela presença do grupo tereftalato, Figura 3.4, devido à estrutura aleatória do copolímero, o PBAT é um material menos rígido [35], as propriedades do PBAT estão descritas na Tabela 3.2.



**Figura 3.4:** Estrutura do PBAT. Adaptado [4].

O PBAT é produzido pela BASF, comercializado como Ecoflex<sup>®</sup>, é considerado biodegradável e compostável de acordo das normas estabelecidas pela União Européia, DIN EN 13432, a norma norte americana ASTM D6400 e a japonesa GreenPla [36].

**Tabela 3.2:** Propriedades do PBAT [36].

Propriedade	Valor
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	1,25-1,27
Índice de fluidez (g/10 min)	2,7-4,9
Massa molar ponderada média M <sub>w</sub> (g/mol)	65.000
Temperatura de fusão T <sub>m</sub> (°C)	110-120
Módulo de Elasticidade (N/mm <sup>2</sup> )	35-44
Alongamento na ruptura (%)	560-710

### 3.4 BLENDA POLIMÉRICAS

A fim de obter materiais com características desejadas para aplicações específicas, são desenvolvidos produtos a partir de blendas poliméricas, mistura de dois ou mais polímeros, matéria-prima mais barata e disponível. A mistura de polímeros permite melhorar propriedades químicas, físicas e mecânicas do material, influenciando na capacidade de reciclagem e biodegradação quando comparado ao polímero puro, podendo também aumentar a durabilidade do polímero original [37]. Desse modo, as propriedades de uma blenda estão diretamente relacionadas à sua morfologia, que por sua vez, é determinada por fatores como [37, 38]:

- Propriedades reológicas dos polímeros formadores da blenda;
- Compatibilidade e miscibilidade dos componentes;
- Tensão interfacial entre os polímeros constituintes da blenda;
- Condições de processamento;
- Composição da mistura.

As blendas poliméricas podem ser classificadas em homogêneas (miscíveis) e heterogêneas (imiscíveis), em blendas miscíveis ocorre o surgimento de uma nova  $T_g$ , única e diferente da  $T_g$  dos polímeros da mistura, as blendas imiscíveis irão apresentar os valores de  $T_g$  característico de cada polímero componente da blenda [39]. O Ecovio<sup>®</sup> é um exemplo de blenda polimérica imiscível.

#### 3.4.1 Ecovio<sup>®</sup>

O Ecovio<sup>®</sup> é uma blenda polimérica biodegradável desenvolvida pela BASF, composta por matéria prima renovável. É mais resistente ao estresse mecânico e à umidade do que outros polímeros biodegradáveis, constituído pela união do ácido polilático (PLA), derivado do milho, e Ecoflex<sup>®</sup>, primeiro produto da linha de materiais biodegradáveis da BASF, [3, 4].

Existem três tipos de Ecovio<sup>®</sup> comerciais e a diferença entre eles se deve à composição da blenda, variando a proporção de polímero de fonte renovável, ou seja, variando a proporção de PLA na mistura de polímeros [40-42], sendo eles:

- Ecovio<sup>®</sup> F blend C2224: contém 45% de recursos renováveis (PLA);
- Ecovio<sup>®</sup> F film C2203: contém 32% de recursos renováveis (PLA);
- Ecovio<sup>®</sup> F film C2332: contém 18% de recursos renováveis (PLA).

Essas variações na composição da blenda acarretam mudanças nas características de cada material conforme descrito na Tabela 3.3, onde são observadas variações, principalmente, na rigidez e elasticidade dos materiais.

O Ecovio<sup>®</sup> ganhou logo grande aplicação na indústria de polímeros pelas suas propriedades químicas, físicas, mecânicas, mas principalmente por ser biodegradável e compostável, atendendo a todas as normas regulamentadoras exigidas por órgãos americanos e europeus. Sendo utilizado principalmente na produção de sacos compostáveis para resíduos orgânicos, sacolas plásticas, embalagens diversas, filme esticável, copos de papel revestidos de plástico, embalagens e bandejas termoformadas,

cápsulas de café expresso, filme *mulch* [4].

**Tabela 3.3:** Comparativo das propriedades do Ecovio® [40-42].

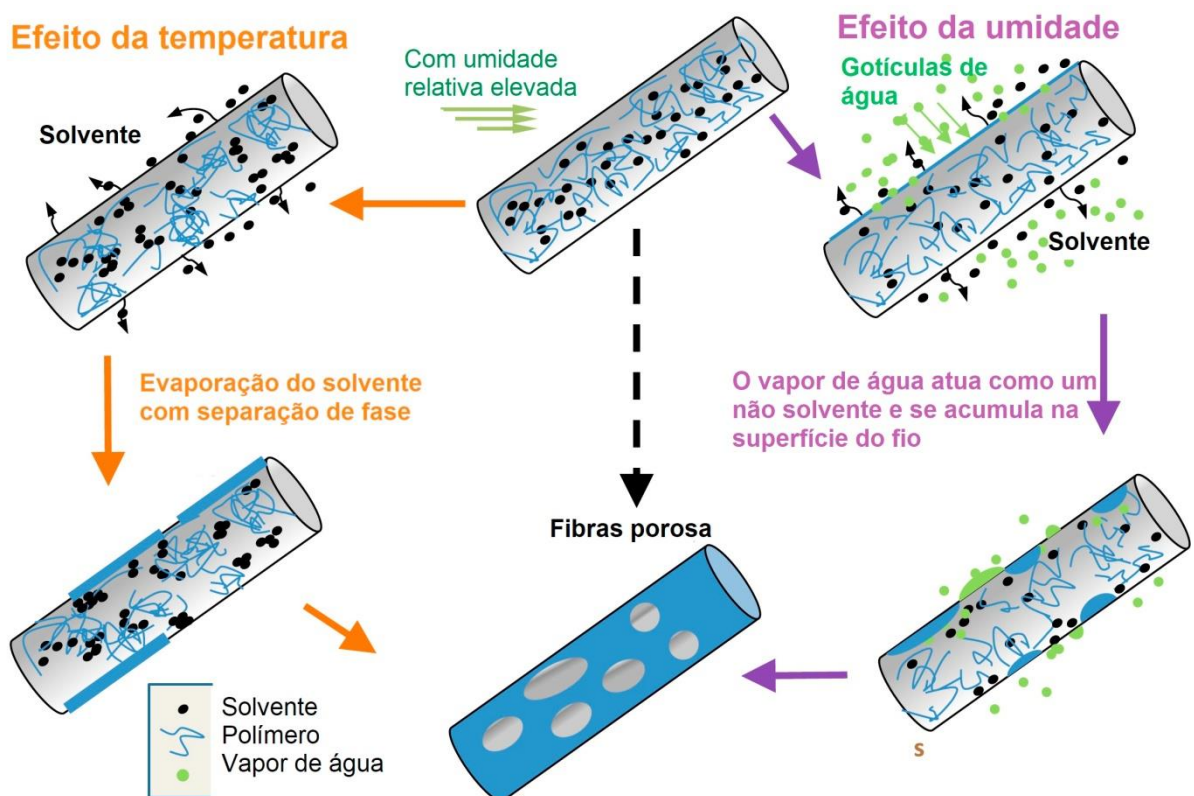
Propriedades	Ecovio® F blend	Ecovio® F film	Ecovio® F film
	C2224	C2203	C2332
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	1,25-1,27	1,24-1,26	1,24-1,26
Índice de fluidez (g/10 min)	2,7-4,9	<2	7,0-11,0
Temperatura de fusão T <sub>m</sub> (°C)	110-120	110-120	110-120
	140-155	140-155	140-155
Módulo de Elasticidade (MPa)	520-750	280-840	180-300
Resistência à Tração (MPa)	27-35	30-39	15-30
Alongamento na ruptura (%)	250-320	330-430	420-480

### 3.5 TRATAMENTOS DAS FIBRAS POLIMÉRICAS OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO

As fibras poliméricas obtidas por eletrofiação proporcionam ao material uma elevada área superficial, porém existem técnicas que permitem diminuir o diâmetro das fibras, aumentar a porosidade e ainda controlar o diâmetro dos poros, tornando a superfície de contato do material maior e, com isso, torná-lo mais atraente para o emprego na liberação controlada de fármacos ou como depósito de materiais nanoparticulados [6, 11, 43].

As técnicas mais empregadas para formação de poros nas fibras poliméricas relacionam-se diretamente com a capacidade de evaporação do solvente que depende de propriedades como ponto de ebulição, temperatura e umidade relativa (UR) do ambiente. Durante a formação do fio ocorre a separação de fase termicamente induzida, ou seja, a diminuição da temperatura causada pela rápida evaporação do solvente, após a separação de fase, as porções ricas em solvente evaporam deixando para trás o polímero e formando poros em sua superfície. No processo de formação de poros em sistemas com umidade relativa elevada as moléculas de vapor de água agem como não solvente que leva à separação de fases induzida por vapor e também formam poros na superfície do fio. O vapor de água se condensa sobre o jato polimérico diminuindo a temperatura da superfície e deixando impressões no material após a evaporação da água tornando o material poroso [20, 21, 44, 45], estas duas formas de obtenção de poros estão representadas pelo esquema da Figura 3.5.

O aumento da rugosidade, ou porosidade, das fibras pode ser obtido com o controle da temperatura, umidade do ambiente e da distância da ponta da agulha ao coletor metálico. Outras formas que vêm sendo empregadas para essa modificação morfológica é a utilização de solventes com menor ponto de ebulição (P.E.), por exemplo, o diclorometano (P.E. 39,6 °C) em substituição ao clorofórmio (P.E. 61,2 °C), produzindo fibras de PLA porosas [43, 46]. A mistura de solventes foi avaliada para a eletrofiação do PLA utilizando sistemas binário entre acetona (AC) e outros solventes, 1,4-dioxano (DX), tetrahidrofurano (THF), diclorometano (DCM), dimetilformamida (DMF), clorofórmio (CHL) e dimetilacetamida (DMAc), permitindo a formação de fibras em todas as misturas de solventes utilizadas, com diâmetros variados e superfícies modificadas, resultado da diferenças entre os pontos de ebulição dos solventes, viscosidade e condutividade da solução [47]. A incorporação de sais solúveis em água à solução polimérica, foram abordados utilizando  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  [48],  $\text{NaCl}$  e  $\text{CaCl}_2$  [32], ou ainda com variações de umidade no processo de eletrofiação [44, 49, 50].



**Figura 3.5:** Esquema de formação de poros em fibras poliméricas eletrofiadas. Adaptado [21].

### 3.5.1 Adição de sais às soluções poliméricas para eletrofiação

Muitas pesquisas adicionaram sais à solução polimérica para obtenção de fibras por eletrofiação com a finalidade de modificar sua morfologia, alterando seu

diâmetro ou a porosidade das mesmas. Fibras porosas de nylon-6 foram produzidas utilizando  $\text{GaCl}_3$  em nitrometano, após a imersão do filme em água houve a formação de poros tanto dentro como na superfície das fibras, conforme SEM, TEM e análise de BET [51]. Técnicas como essa utilizam a remoção seletiva de um dos componentes da fibra para se obter o material desejado. Efeitos no tamanho e na distribuição dos poros foram observados nas fibras de poli( $\epsilon$ -caprolactona) com adição de NaCl e  $\text{CaCO}_3$  à solução polimérica e posterior lixiviação do sal em solvente adequado [52].

O efeito da concentração de LiBr na solução de fiação modificou o diâmetro e as propriedades mecânicas das fibras de estireno-butadieno-estireno (SBS), aumentando a resistência mecânica com a diminuição da porosidade das fibras em decorrência do aumento da condutividade da solução devido à adição de LiBr [53].

Com o intuito de diminuir o diâmetro das fibras de polivinilpirrolidona (PVP) foram avaliadas a adição de NaCl,  $\text{MgCl}_2$  e LiCl à solução polimérica em etanol/água, alterando a morfologia das fibras devido às alterações da viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica da solução polimérica [54]. A adição de NaCl à solução de PVP provocou a diminuição do diâmetro das fibras devido ao aumento da condutividade da solução polimérica [55].

Alterações morfológicas foram observadas em fibras de poli(vinil álcool) (PVA) com a utilização de NaCl e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , facilitando a formação do fio e diminuindo a presença de *beads*, contas formadas devido ao acúmulo de solvente na fibra [56].

### 3.5.2 Interferência da umidade no processo de eletrofiação

A umidade relativa (UR) está relacionada aos parâmetros do ambiente da eletrofiação e afeta diretamente a obtenção e morfologia das fibras, alterações do diâmetro e porosidade, devido às interferências provocadas na evaporação do solvente [9, 20, 21, 44].

O efeito da U.R. durante a eletrofiação de PVA e poli(óxido de etileno) (PEO) mostrou que o diâmetro das fibras pode ser regulado pelo controle da U.R. durante a eletrofiação assim como as propriedades mecânicas do material [57].

As fibras de PS produzidas com baixa umidade (2%) ocorreram somente devido à separação de fase induzida termicamente, a partir do aumento da UR foi possível observar a presença de poros nas fibras, evidenciando que a separação de fases induzida por vapor começou a desempenhar um papel importante [58].

Soluções poliméricas de PLA em solventes simples, binários e ternários com diferentes propriedades foram estudadas para entender os mecanismos de formação de

poros com a U.R. Em todos os testes realizados observou-se o aumento da porosidade com o aumento da UR, mas com níveis de UR abaixo de 30% nenhum poro foi observado em todos os sistemas testados [50].

Foram obtidas fibras de polietersulfona (PES) porosas com adição de sais num ambiente com elevada UR. Os sais solúveis em água,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NaCl}$ , produziram uma estrutura porosa, diferentemente do  $\text{CaCO}_3$ , não solúvel em água, indicando a importância da solubilidade do sal e do ambiente úmido [59].

Como abordado neste capítulo, é de grande interesse a utilização de materiais biodegradáveis e compostáveis nas mais diversas áreas da economia, o que intensificou o desenvolvimento de pesquisas com polímeros obtidos de fontes renováveis ou não, a fim de conhecer melhor suas propriedades e desenvolver novos produtos.

A eletrofiação é uma técnica que permite obter fibras poliméricas muito utilizadas no desenvolvimento de têxteis, materiais adsorventes, liberação controlada de fármacos, entre outros. Dessa forma as propriedades mecânicas, químicas e físicas do material é de grande importância para direcionar as aplicações do mesmo.

Tendo em vista a problemática ambiental e as possibilidades oferecidas pela eletrofiação este trabalho teve como objetivo a obtenção de fibras de Ecovio<sup>®</sup> F C2224 submetidas ao tratamento de adição de sais e a avaliação dos efeitos da U.R. na morfologia das fibras. Poucos trabalhos relatam na literatura estudos do comportamento do Ecovio<sup>®</sup> frente aos diversos tratamentos que são possibilitados pela eletrofiação, provavelmente por se tratar de um novo material inserido no mercado, com isso, esta pesquisa poderá servir para diversas pesquisas futuras sobre o comportamento das características mecânicas e morfológicas das fibras de Ecovio<sup>®</sup> quando submetidos à adição de sais e/ou variação da umidade relativa do ambiente.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este procedimento experimental descreve os materiais e métodos utilizados para avaliação das fibras de Ecovio<sup>®</sup> obtidas por eletrofiação quando submetidas ao tratamento pela adição de sais e variação da U.R., partindo da obtenção das fibras contendo apenas Ecovio<sup>®</sup> por meio das análises necessárias para determinação dos parâmetros, descrição dos tratamentos realizados (adição de sais e variação da U.R.), até os métodos utilizados para avaliar as propriedades adquiridas pelo material após os tratamentos.

### 4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA

As soluções poliméricas foram preparadas utilizando clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) como solvente e dimetilformamida (DMF) para aumentar a constante dielétrica da solução, ambos com pureza P.A. (Neon). De acordo com modificações do procedimento descrito por Goes [60], 0,75 g de Ecovio<sup>®</sup> F C2224, fornecido pela BASF, foi primeiramente dissolvido em 4,25 mL de  $\text{CHCl}_3$  e depois acrescentado 0,75 mL DMF permanecendo sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente.

Os sais adicionados às soluções poliméricas foram cloridrato de metformina (Met) com grau de pureza >99%, fornecida pela Prati-Donaduzzi,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  diidratado P.A. (Nuclear) e NaCl com pureza 99,5% (Alphatec).

### 4.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO

As soluções foram eletrofiadas por meio de um sistema composto por uma fonte de alta tensão, uma bomba injetora, um coletor estático aterrado e uma seringa de vidro com agulha metálica com diâmetro de 0,7 mm.

Inicialmente, foram verificados os parâmetros de eletrofiação para a solução contendo apenas o polímero, a fim de obter fibras contínuas e homogêneas, sendo eles, a concentração do polímero na solução (10%, 15% e 20%), a diferença de potencial aplicada (14 kV, 18 kV e 22 kV) e a distância da ponta da agulha até o coletor (12 cm e 15



cm). Todos os procedimentos foram realizados em temperatura ambiente ( $24\pm 3$  °C) e umidade relativa ( $35\pm 5\%$ ). Para observar a formação de fibras fixou-se no coletor uma lâmina de microscópio e após a ejeção de 0,10 mL de solução, a lâmina foi retirada e observada utilizando um microscópio óptico.

Após encontrar as melhores condições para formação das fibras, foram adicionados NaCl,  $\text{CaCl}_2$  ou Met, à solução polimérica para posterior eletrofiação, obtendo-se, portanto, uma fibra composta de um sal disperso no polímero, para isso, foram adicionados diferentes quantidades de sal à solução (20, 30 e 40% m/m), sendo possível a obtenção de fibras contínuas, homogêneas e ausente de *beads* utilizando 30% m/m, 0,225 g de sal para uma solução de 5 mL.

Para a avaliação da adição de sais à solução polimérica os experimentos de eletrofiação foram realizados em temperatura ambiente  $23\pm 3^\circ\text{C}$  e umidade abaixo de 40%. Para observar efeito provocado nas fibras pela variação da umidade foi utilizada umidade de  $34\pm 3\%$  e  $80\pm 5\%$  e temperatura ambiente.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES

Foram caracterizados os sais de Met, NaCl e  $\text{CaCl}_2$ , assim o filme de Ecovio<sup>®</sup> puro, os filmes de Ecovio<sup>®</sup> contendo cada um dos sais e também desses mesmos filmes após serem lavados com água ultrapura e secos em temperatura ambiente.

O infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise mecânica foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus* Medianeira.

As análises termogravimétricas (TGA/DTGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raios-X (DRX) foram feitas na Central Analítica da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) e a fisissorção de  $\text{N}_2$  foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

#### 4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das fibras foi observado usando DSC no intervalo de 20 °C a 200 °C, com razão de aquecimento e de resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando-se o equipamento Shimadzu DSC60, com painéis de alumínio fechadas, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As fibras foram analisadas antes e após a lavagem das mesmas. A partir do DSC e com auxílio do software TA60, foram

determinadas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), fusão ( $T_m$ ) e recristalização à frio ( $T_{cc}$ ), além dos calores envolvidos no processo [37].

#### 4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA)

As curvas TGA/DTGA foram obtidas na faixa de 20 a 600 °C, com um analisador térmico da Pelkin Elmer, modelo STA 6000, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (10 mL.min<sup>-1</sup>), em cadinho de porcelana [38].

#### 4.3.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de FTIR foi utilizado o equipamento da marca Pelkin Elmer, modelo Frontier. Os espectros dos filmes foram obtidos no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), enquanto que as amostras sólidas (pó), foram analisadas com a utilização de pastilhas de KBr, todos os espectros foram realizados com número de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, 8 acumulações e número de varreduras igual a 8. Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas da UTFPR.

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das nanofibras foram investigadas usando um microscópio eletrônico de varredura em um equipamento FEI da linha QUANTA 250 para que fosse possível avaliar visualmente a morfologia das fibras. Para esse processo, uma pequena seção da membrana foi expelida com uma fina camada de ouro, até a espessura de 30 nm, antes da observação no MEV. As imagens foram obtidas aplicando uma tensão de aceleração de elétrons variando de 12 a 20 kV em ampliações diferentes e por meio dessas imagens, também foi possível determinar o diâmetro médio das fibras obtidas utilizando o software de processamento de imagem Quantikov Image Analyzer. O MEV foi realizado pelo Comcap, na UEM.

#### 4.3.5 Ângulo de Contato

O método utilizado para as medidas de ângulo de contato é o de “gota do sêssil”. Uma gota de 7 µL foi depositada sobre a superfície dos filmes, ampliada com a lente de uma câmera que capturou sequencialmente imagens do comportamento da gota sobre o material. A partir das imagens, o ângulo de contato foi determinado através do princípio de gôniometria, definido como o ângulo entre a tangente da interface líquida/ar e a tangente entre a interface do sólido/ar, utilizando para isto o software AmScope 3.7. Quando as forças adesivas com a superfície do material são muito grandes em relação às

forças coesivas, o ângulo de contato é menor que  $90^\circ$ , tendo como resultado que o líquido molha a superfície, ou seja, o material é hidrofílico, se o ângulo de contato for superior a  $90^\circ$ , o material é considerado higroscópico .

#### 4.3.6 Análise Mecânica

As análises mecânicas foram realizadas no Laboratório de Alimentos da UTFPR. As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando um texturômetro (Stable Micro Systems, TA.HDplus) com célula de carga de 5 kg. Amostras retangulares dos filmes poliméricos foram cortadas, com 40 mm de comprimento e 10 mm de largura. A espessura de cada filme foi medida usando um micrômetro de alta precisão (limite de detecção = 0,001mm) por mais de 4 vezes realizadas em diferentes locais da amostra e valor médio foi calculado. Para execução dos ensaios, a distância inicial entre as garras foi 25,4 mm e uma velocidade de  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 4.3.7 Fisissorção de $\text{N}_2$

Para avaliar a área superficial do material um método bastante empregado é desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET que fornece como resultado a área superficial específica.

A área superficial, volume de poro e tamanho do poro foram determinadas pela fisissorção de  $\text{N}_2$  no equipamento Quanta Chrome - Surface area and pore size analyzer 1200e, foram utilizadas 0,2 g de filme e a ativação da amostra foi feita em  $30^\circ\text{C}$  por 4h sob vácuo. Volume de microporo, volume de mesoporos e distribuição de tamanho de poros foram calculados a partir de dados de isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  usando a teoria de densidade funcional (DFT) com auxílio do software Quantachrome – NovaWin. As análises foram realizadas pelo Grupo Agroquímica da UEM.

A partir da realização das análises conforme descrito anteriormente foi possível observar os efeitos provocados nas fibras de Ecovio<sup>®</sup> eletrofiadas quando produzidas com umidade elevada e adição de sais à solução polimérica.

#### 4.3.8 Difratomia de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina das fibras foram determinadas por difratometria de raios-X, no difratômetro D2 Phaser da Bruker, com difração em ângulo  $2\theta$ , variando de  $5^\circ$  e  $60^\circ$ , incremento 0,01, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ , com monocromador de grafite [37].

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo descreve os resultados obtidos que permitiram avaliar as modificações ocorridas na mecânica e morfologia das fibras de Ecovio<sup>®</sup> obtidas por eletrofiação com variação de umidade de adição de sais à solução polimérica. Inicialmente estão apresentadas as análises realizadas para a determinação dos parâmetros do processo de eletrofiação e que foram utilizados para a obtenção de todas as fibras, na sequência, os resultados e discussões das análises descritas nos procedimentos experimentais aplicadas aos materiais produzidos.

### 5.1 Determinação dos parâmetros de eletrofiação

De acordo com a microscopia óptica foi possível determinar o diâmetro médio das fibras, Tabela 5.1. Fibras de menor diâmetro foram obtidas com soluções de Ecovio<sup>®</sup> 10% m.v<sup>-1</sup>, a partir das concentrações de 15 e 20% m.v<sup>-1</sup> de Ecovio<sup>®</sup> os diâmetros permaneceram praticamente constantes. Como observado na Tabela 5.1, as fibras contendo 15% de Ecovio<sup>®</sup> produzidas com uma distância de 12 cm formaram fibras com diâmetros aproximados independente da tensão aplicada.

**Tabela 5.1:** Diâmetro médio das fibras com variação de parâmetros de eletrofiação.

Concentração de Ecovio <sup>®</sup> (% m.v <sup>-1</sup> )	Distância (cm)	Tensão (kV)	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )
10%	12 cm	14	1,40 $\pm$ 0,10
		18	1,36 $\pm$ 0,09
		22	1,30 $\pm$ 0,30
	15 cm	14	1,09 $\pm$ 0,16
		18	1,01 $\pm$ 0,17
		22	1,28 $\pm$ 0,09
15%	12 cm	14	1,60 $\pm$ 0,20
		18	1,60 $\pm$ 0,20
		22	1,60 $\pm$ 0,30
	15 cm	14	1,60 $\pm$ 0,15
		18	1,80 $\pm$ 0,20
		22	1,70 $\pm$ 0,20

20%	12 cm	14	1,64±0,25
		18	*
		22	1,80±0,80
	15 cm	14	1,60±0,40
		18	1,50±0,35
		22	*

Continuação Tabela 5.1.

\* Utilizando estes parâmetros de eletrofiação não foram obtidas fibras de Ecovio®.

De acordo com análise de variância e teste de Tukey, concluiu-se que não houveram variações significativas no diâmetro das fibras para cada parâmetro aplicado, sendo os parâmetros definidos a partir da formação de fibras contínuas e com ausência de *beads*, contas formadas devido ao acúmulo de solvente durante a formação da fibra, com isso, verificou-se que os melhores parâmetros a ser utilizados eram: concentração de Ecovio® 15% m.v<sup>-1</sup>, diferença de potencial 14 kV e distância entre a ponta da agulha e o coletor 12 cm, que produziram fibras contínuas e homogêneas.

## 5.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS NA PRODUÇÃO DE FIBRAS DE ECOVIO® POR ELETROFIAÇÃO

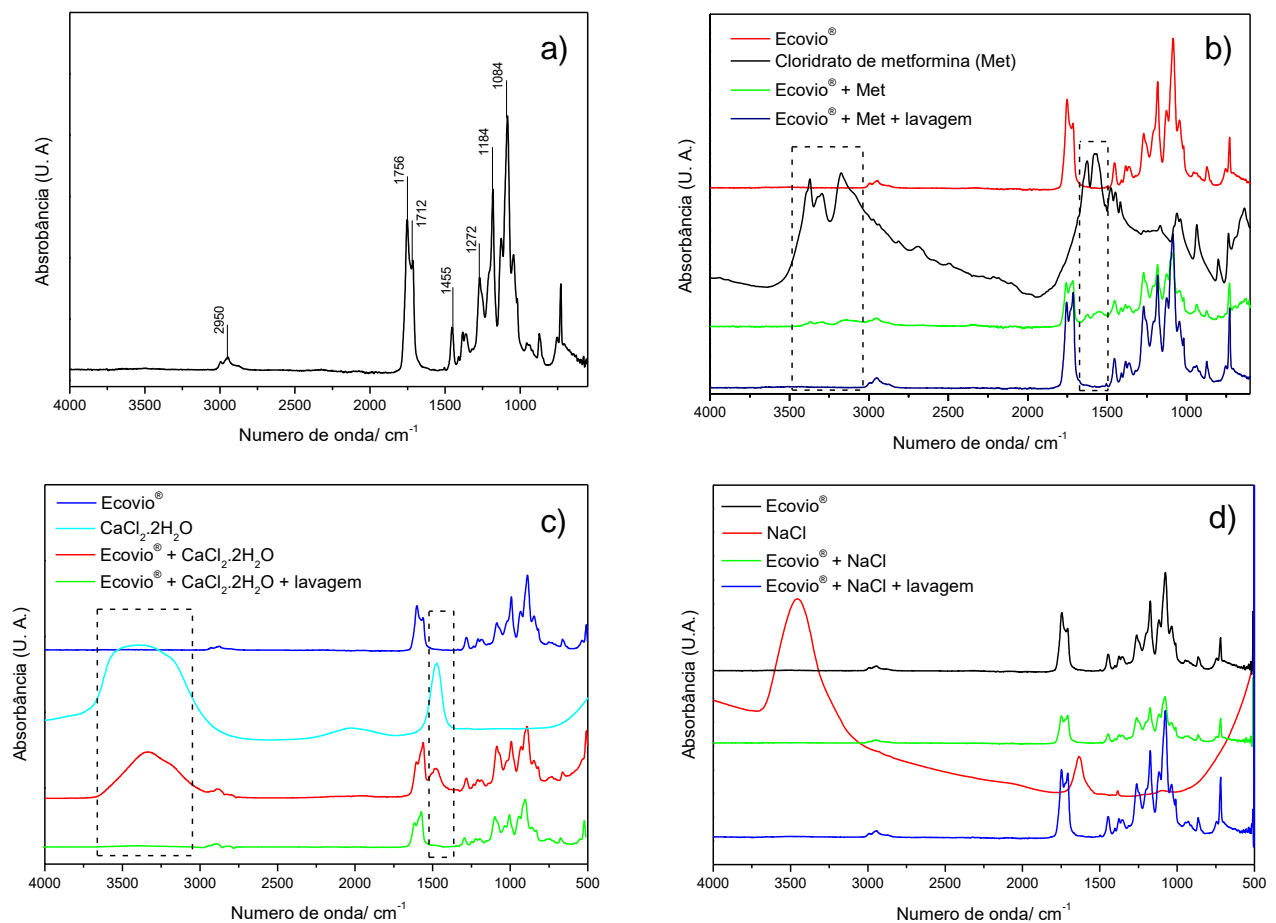
Como descrito na revisão bibliográfica deste trabalho, a adição de sais à solução polimérica pode provocar alterações, principalmente, na morfologia das fibras obtidas por eletrofiação. Assim, após encontrar as melhores condições para formação das fibras, foram adicionados NaCl, CaCl<sub>2</sub> ou Met, 30% m/m, à solução polimérica para posterior eletrofiação, obtendo-se, portanto, uma fibra composta de um sal disperso no polímero, estas mesmas fibras foram lavadas com água ultrapura até a condutividade da água de lavagem permanecer constante e depois secas em temperatura ambiente, na sequência foram caracterizadas conforme o procedimento experimental estabelecido e os resultados estão discutidos abaixo.

### 5.2.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas para verificar a presença de grupos químicos característicos do Ecovio®, uma blenda polimérica PLA/PBAT, e também dos sais incorporados aos filmes, Met, NaCl e CaCl<sub>2</sub>, Figura 5.1. O espectro de infravermelho do Ecovio®, Figura 5.1a, apresenta duas bandas atribuídas à vibração assimétrica do grupo éster (1084 e 1184 cm<sup>-1</sup>). Por se tratar de uma blenda polimérica têm-se picos característicos dos grupos carbonila do PBAT e do PLA, pois esses são bons indicadores dos processos de degradação de ambos os polímeros, sendo apresentadas num

comprimento de onda de  $1712\text{ cm}^{-1}$  e  $1756\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [61, 62]. Bandas correspondentes ao estiramento C-H são observadas em  $2950\text{ cm}^{-1}$ , a deformação  $\text{CH}_2$  é usada como banda de padrão interno em  $1455\text{ cm}^{-1}$  do PLA, assim como a banda característica do grupo éster, formada em  $1272\text{ cm}^{-1}$  [62].

Após a obtenção das fibras contendo o sal, as mesmas foram lavadas com água ultra pura até que a condutividade da mesma entrasse em equilíbrio e, no caso da Met, até que a concentração de Met liberada na solução se mantivesse constante, de acordo com análise espectrométrica. A presença ou ausência de Met nas fibras, antes e após a lavagem, foi verificada a partir da análise dos espectros de FTIR, Figura 5.1b.



**Figura 5.1:** Espectros vibracionais do filme de (a) Ecovio<sup>®</sup>; (b) Ecovio<sup>®</sup> com Met 30% m/m; (c) Ecovio<sup>®</sup> com  $\text{CaCl}_2$  e do filme de (d) Ecovio<sup>®</sup> com NaCl utilizando o módulo ATR e espectro vibracional do sal feito com pastilha de KBr, na faixa de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

No espectro da Met são observadas duas bandas características em  $3375\text{ cm}^{-1}$  e  $3296\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de amina primária N-H. Enquanto um banda a  $3176\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido ao alongamento de amina secundária N-H, e bandas características a  $1628\text{ cm}^{-1}$  e  $1584\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao alongamento C-N [63]. Com isso, a presença de Met é verificada com a presença das bandas características entre

3000  $\text{cm}^{-1}$  e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , e entre 1500  $\text{cm}^{-1}$  e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , após a lavagem nota-se o desaparecimento destas bandas, indicando que a Met foi removidas das fibras, uma vez que é muito solúvel em água. A presença, ou ausência, do  $\text{CaCl}_2$  foi verificada pela comparação dos espectros de infravermelho, Figura 5.1c, devido a bandas localizadas em 1634  $\text{cm}^{-1}$  e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , essa última característica da água de hidratação do sal. Após lavar as fibras, nota-se o desaparecimento dessas bandas, resultando num espectro característico como de houvesse apenas o Ecovio<sup>®</sup> presente.

A avaliação das fibras quanto a presença de  $\text{NaCl}$ , Figura 5.1d, não apresentou picos característicos do sal, evidenciando apenas a presença do polímero nas fibras, com isso, conclui-se que possivelmente o sal permaneceu dentro das fibras.

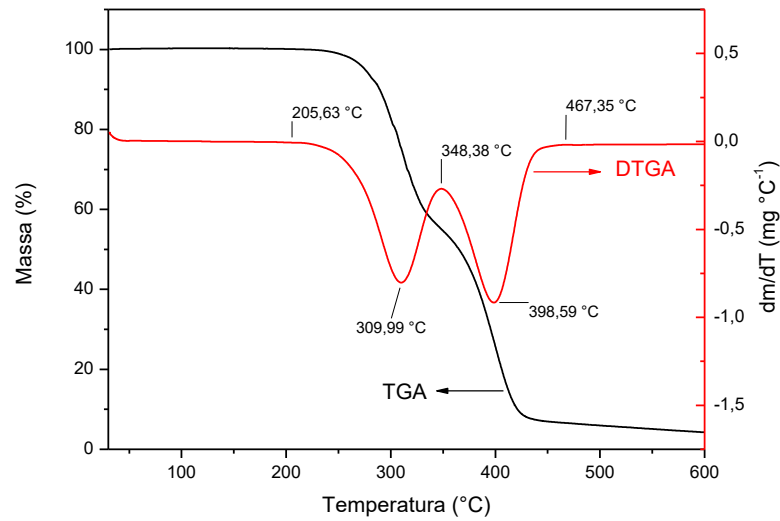
Em todas as fibras tratadas com a adição dos sais, observou-se uma inversão na intensidade dos picos localizados em 1756 e 1712  $\text{cm}^{-1}$ , característicos do PLA e do PBAT, o que pode ter ocorrido pelas alterações que a presença do sal provocou nas interações entre as moléculas do polímero.

### 5.2.2 Análises termogravimétricas (TGA/DTGA)

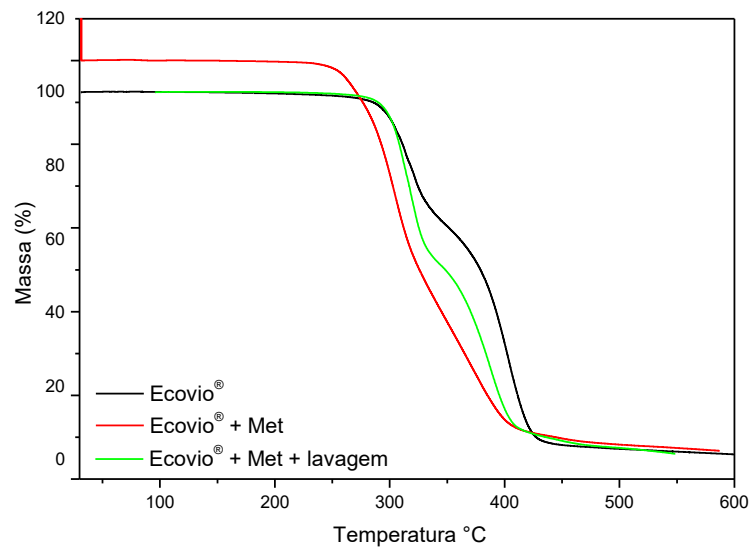
O perfil termogravimétrico fornece informações sobre decomposição térmica do material pelas etapas de perda de massa. O Ecovio<sup>®</sup> eletrofiado apresentou dois eventos térmicos entre 200 °C e 467 °C, Figura 5.2, a primeira delas refere-se à degradação do PLA enquanto a segunda à degradação do PBAT [64], dois polímeros constituintes da blenda. A temperatura máxima de degradação do PLA ( $T_{\text{máx}}$ ) foi à 309,99 °C, menor que a  $T_{\text{máx}}$  do PLA puro, 324 °C, conforme descrito por Silverajah, et al. (2012), o que é justificado pela interação com o PBAT, que apresentou perda de massa característica em 398,59 °C [65]. A análise termogravimétrica do filme de Ecovio<sup>®</sup> corrobora com as análises de infravermelho, que apresentou também em seu espectro vibracional a presença de grupos químicos característicos do PLA e do PBAT.

As curvas termogravimétricas e suas derivadas, Figura 5.3 e Figura 5.4 respectivamente, obtidas dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> tratados com o Cloridrato de Metformina, evidenciaram a presença e ausência do sal, assim como observado nas análises de espectroscopia de infravermelho. As fibras passaram pelo processo de lavagem, com isso, a comparação entre os termogramas das fibras apresenta as modificações das fibras com Ecovio<sup>®</sup> puro e do Ecovio<sup>®</sup> com Met, antes e após a lavagem. É possível observar que na presença de Met há uma diferença na porcentagem de perda de massa dos filmes se comparado ao Ecovio<sup>®</sup> puro ou após a lavagem do filme, à 450 °C o polímero puro decompôs aproximadamente 95,8% da sua massa inicial, próximo a perda de massa do

polímero com Met após a lavagem, 93,8%, enquanto que na presença de Met a decomposição foi 90%, o que já era esperado, tendo em vista que a Met pura decompõe 86,2% nesta mesma temperatura.



**Figura 5.2:** Curva termogravimétrica do filme de Ecovio<sup>®</sup> obtido com U.R. < 40% e a 23 °C ± 3.

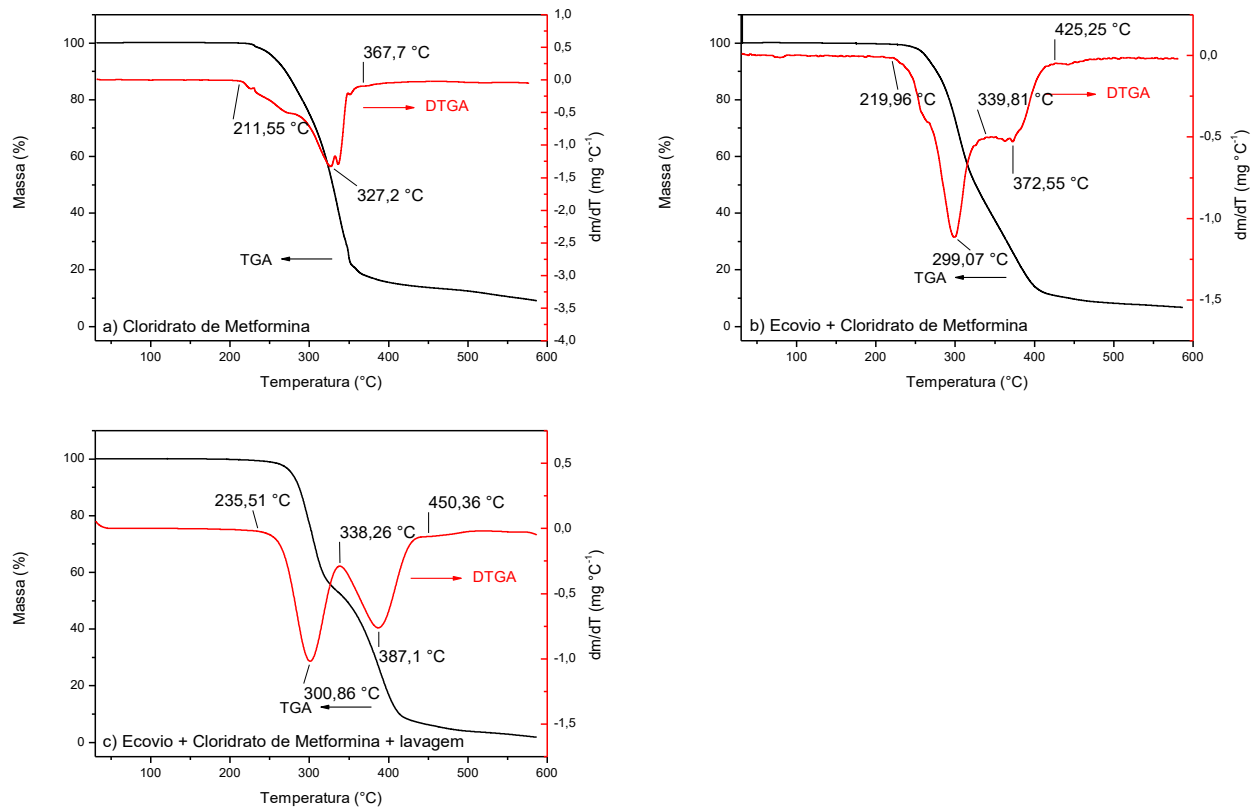


**Figura 5.3:** Curvas termogravimétrica dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> tratados com Met (30% m/m).

As derivadas das curvas termogravimétricas, Figura 5.4, demonstraram as alterações nas temperaturas dos eventos térmicos observados. A Met apresentou perda de massa característica do fármaco com elevada pureza, com estabilidade térmica até 210 °C, se decompondo entre 211 °C e 367 °C, Figura 5.4a, corroborando com Storpirtis,

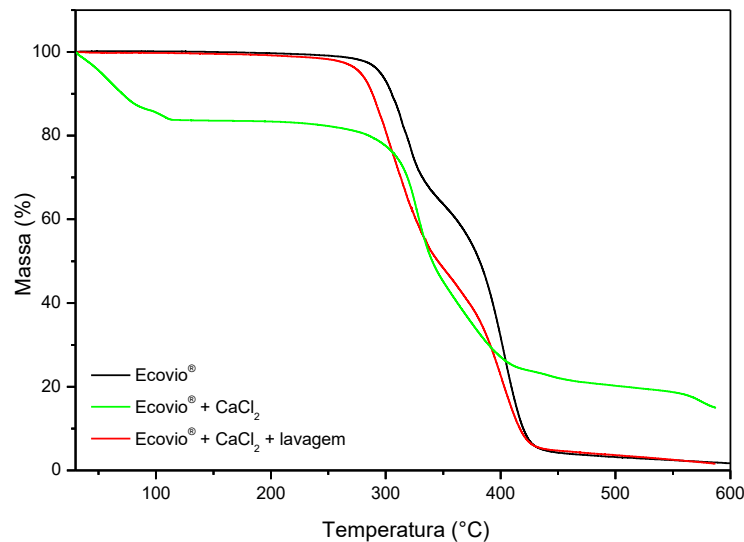


S, et al. (2009). Quando incorporada a Met ao polímero houve modificações no comportamento térmico do material, com a sobreposição da degradação térmica da Met e do PBAT, que ocorrem entre 220 °C e 425°C, Figura 5.4b, além da alteração na  $T_{máx}$  de degradação do PLA, de 309,99 °C no Ecovio<sup>®</sup> pura para 300 °C nos filmes tratados com Met, antes e após a lavagem, Figura 5.4c. Verificando-se que a presença de Met na solução polimérica foi capaz de promover modificações no comportamento térmico das fibras provocado por mudanças nas interações do polímero devido à presença do sal e que se mantiveram após sua remoção durante a lavagem.



**Figura 5.4:** Curva termogravimétrica e derivada do (a) cloridrato de metformina; (b) do filme de Ecovio<sup>®</sup> na presença de Met (30% m/m); (c) do filme de Ecovio<sup>®</sup> tratado com Met (30% m/m) e lavado.

Um comportamento semelhante ao da Met foi observado quando utilizado o  $\text{CaCl}_2$  na formação das fibras, observa-se no termograma, Figura 5.5, que o filme contendo o sal, após ser submetido ao processo de lavagem, apresentou uma perda de massa muito próxima ao do Ecovio<sup>®</sup> puro, indicando que o  $\text{CaCl}_2$  foi removido, à temperatura de 550 °C, o resíduo foi de aproximadamente 18,9% para o Ecovio<sup>®</sup> com  $\text{CaCl}_2$  e de cerca de 2,8% para o Ecovio<sup>®</sup> puro, esta diferença no percentual de resíduo está relacionada a decomposição do  $\text{CaCl}_2$ , até a formação do óxido de cálcio [66].



**Figura 5.5:** Curvas termogravimétrica dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> tratados com CaCl<sub>2</sub> (30% m/m).

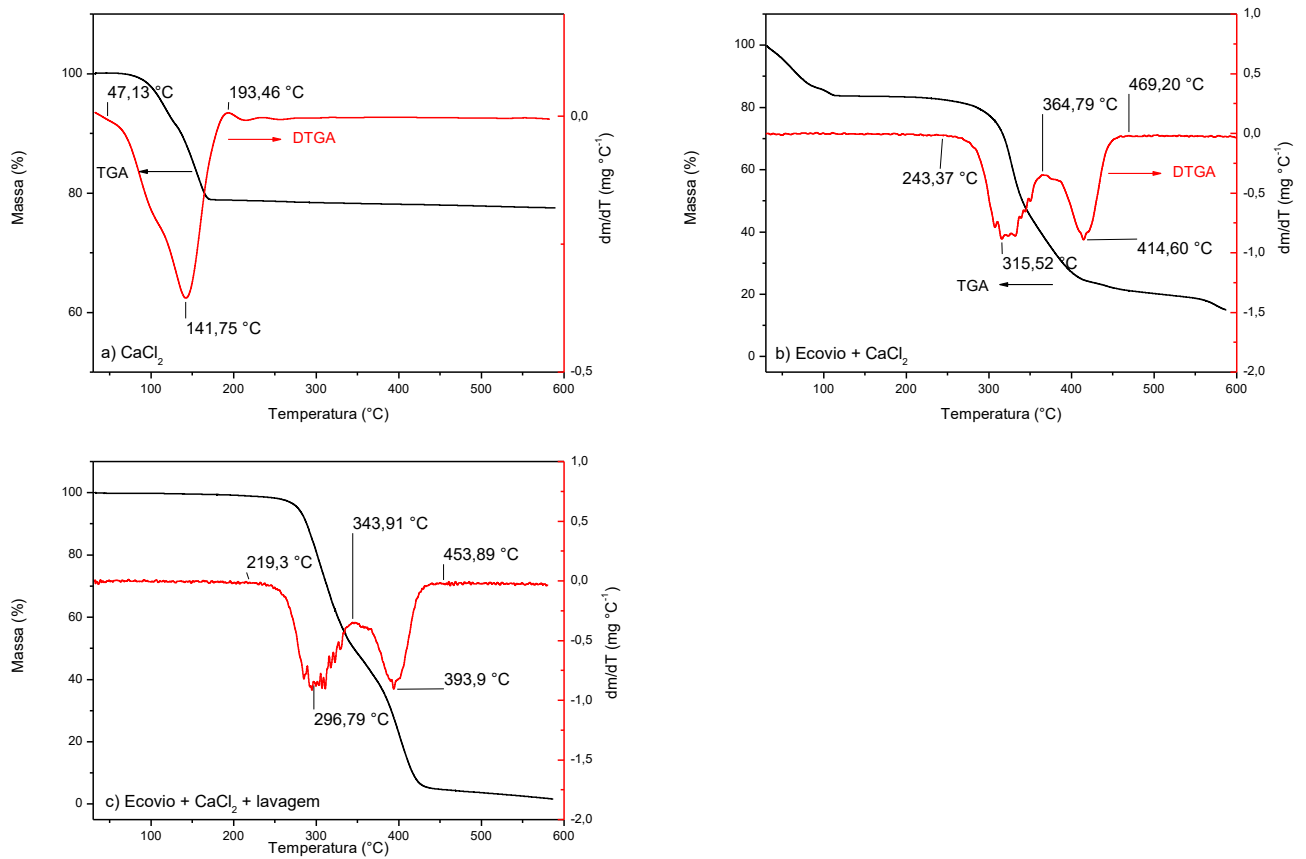
A presença e ausência do sal, antes e após a lavagem, observadas nas curvas termogravimétricas corroboram com as análises de infravermelho, assim como observado para as fibras tratadas com Met, evidenciando a presença do sal nas fibras com o surgimento de bandas características dos sais quando adicionados às fibras e o desaparecimento das mesmas após a lavagem dos filmes.

As derivadas das curvas termogravimétricas dos filmes tratados com CaCl<sub>2</sub>, Figura 5.6, permitem observar algumas modificações estruturais nas fibras, com alterações nos eventos térmicos presentes.

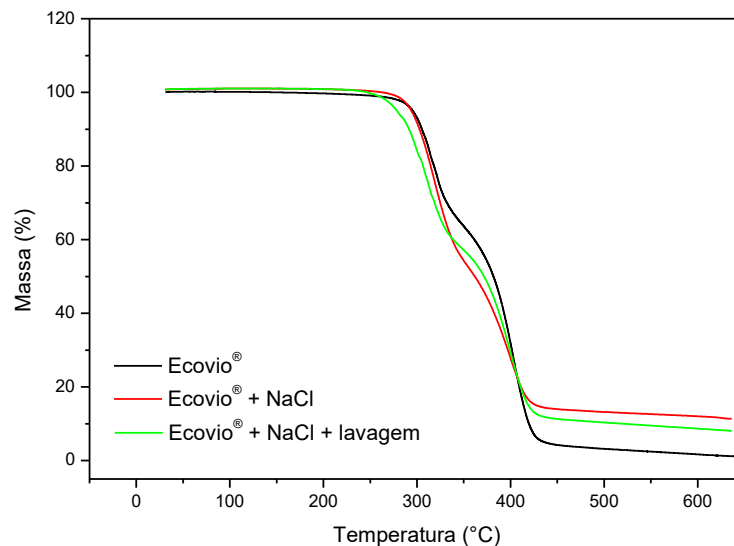
O CaCl<sub>2</sub> é um sal hidratado e que apresenta grande afinidade com água, por isso, são observadas nas Figuras 5.6a-b, eventos térmicos referente a perda de água abaixo de 140 °C. Ainda na Figura 5.6b, verificou-se alterações nas temperaturas máximas de degradação (315 e 414 °C) se comparados ao polímero puro (310 e 396°C). Após a lavagem dos filmes para remoção do CaCl<sub>2</sub>, Figura 5.6c, observou-se que a presença do sal na fibra foi responsável por alterações no comportamento térmico das mesmas, e mesmo após a lavagem algumas mudanças permanecem.

O Ecovio<sup>®</sup> contendo NaCl apresentou em seu termograma um perda de massa inicial referente a saída de água, seguidamente, de duas perdas de massa referentes à degradação térmica dos constituintes da blenda, PLA/PBAT. Comparando os termogramas do Ecovio<sup>®</sup>, na presença de NaCl e após a lavagem das fibras, Figura 5.7, verificou-se que podem ter ocorrido algumas alterações estruturais devido as interações do sal com o polímero. Em 550 °C, o resíduo foi de aproximadamente 8,33% para o Ecovio<sup>®</sup> contendo NaCl, 5,09% para o filme após a lavagem e 2,8% para o Ecovio<sup>®</sup>, esta

diferença no percentual de resíduo evidencia a presença de sódio nas fibras mesmo após a lavagem.

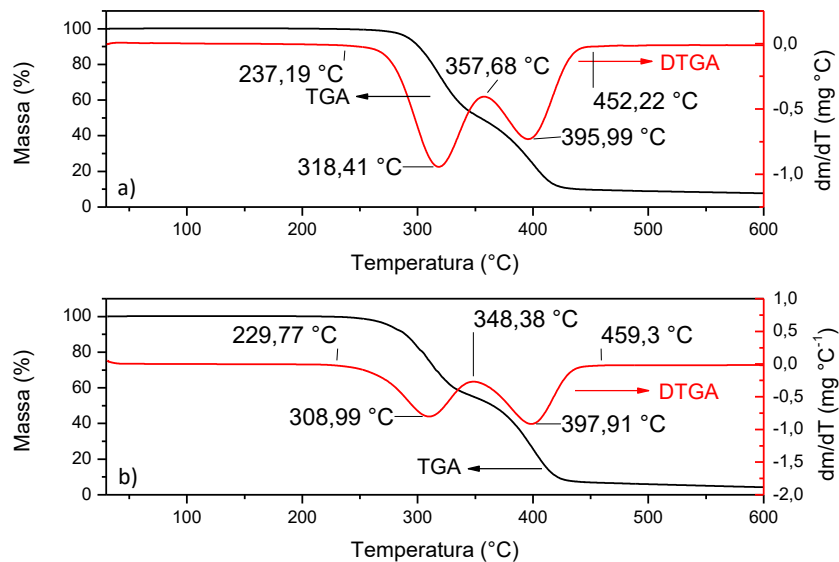


**Figura 5.6:** Curva termogravimétrica e derivada do (a) CaCl<sub>2</sub>; (b) do filme de Ecovio<sup>®</sup> na presença de CaCl<sub>2</sub> (30% m/m); (c) do filme de Ecovio<sup>®</sup> tratado com CaCl<sub>2</sub> (30% m/m) e lavado.



**Figura 5.7:** Curvas termogravimétricas dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> tratados com NaCl (30% m/m).

As mudanças nos intervalos de temperatura dos eventos térmicos, observados por meio das derivadas das curvas termogravimétricas, Figura 5.8, demonstram que na presença do NaCl, Figura 5.8a, o intervalo foi de 237 a 452 °C, aproximadamente, enquanto que este intervalo para o Ecovio® puro, foi 205 a 467 °C, após a lavagem dos filmes, os valores observados por meio da derivada, Figura 5.8b, demonstraram que estas modificações foram persistentes, sendo os eventos térmicos observados entre 230 e 460 °C, porém um pouco mais próximas as do Ecovio® puro.

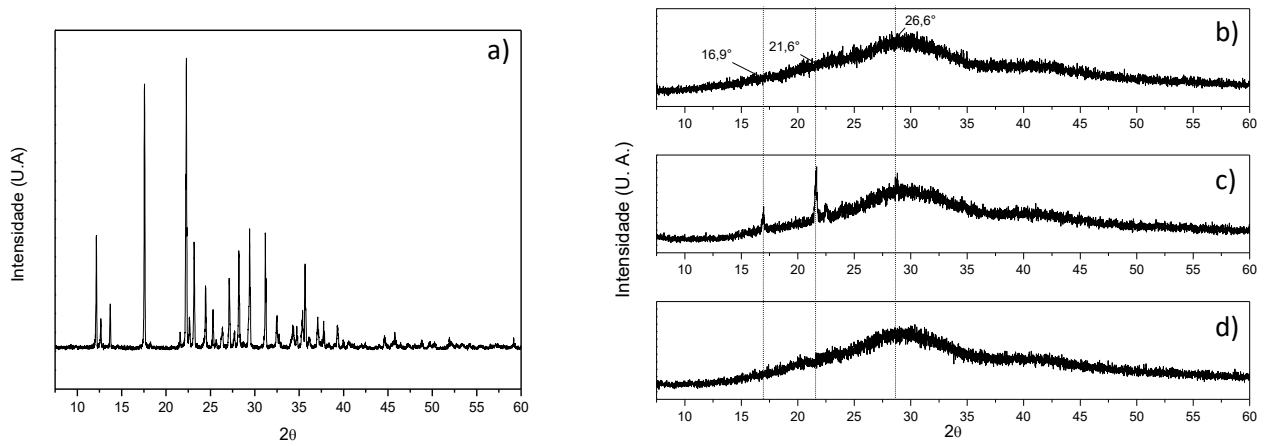


**Figura 5.8:** Curva termogravimétrica e derivada do (a) filme de Ecovio® na presença de NaCl (30% m/m); (b) do filme de Ecovio® tratado com NaCl (30% m/m) e lavado.

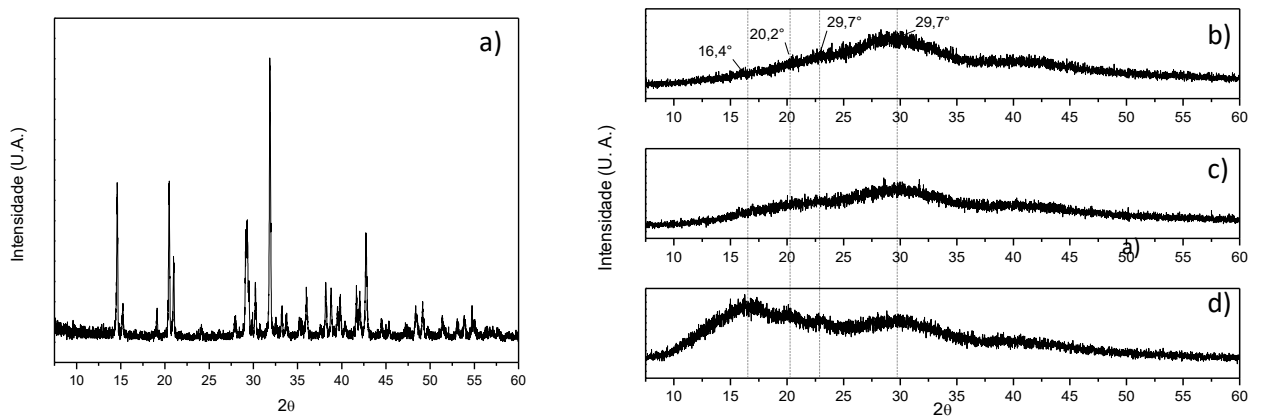
### 5.2.3 Difração de raios X (DRX)

Os polímeros apresentam caráter predominantemente amorfo, conforme pode ser observado nos difratogramas, Figura 5.9b. O Ecovio® apresenta um pico mais pronunciado em 29,42 °, que é característico da fase cristalina do PBAT, Figura 5.9b. Com a incorporação da Met, nota-se que picos característicos da sua cristalinidade foram observados, Figura 5.9c, em 16,9 °, 21,6 ° e 26,6 °, após a lavagem, Figura 5.9d, verificou-se o desaparecimento destes picos e o surgimento do perfil amorfo semelhante ao polímero puro.

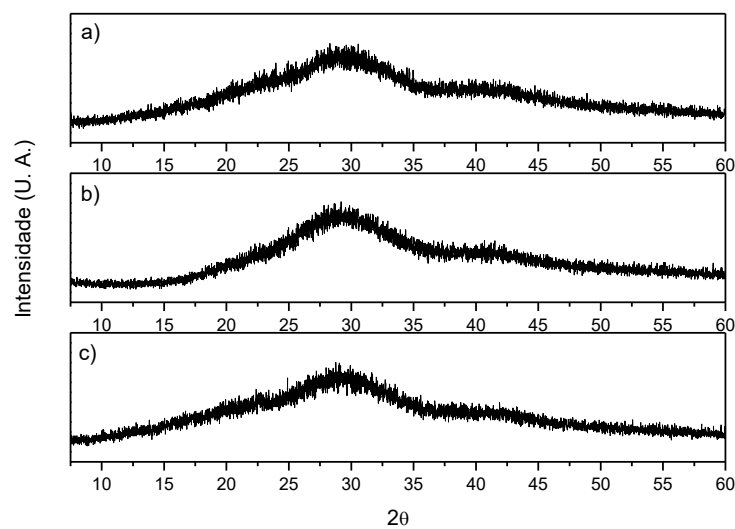
Quando incorporado o CaCl<sub>2</sub> verificou-se alterações nos difratogramas dos filmes entre 12,5 ° e 25 °, Figura 5.10-c, e mesmo após a lavagem para retirada do sal observou-se que houve uma alteração no aspecto cristalográfico do filme, com o surgimento de picos em 16,44 °, 20,14 ° e 22,84 °. Os difratogramas das fibras contendo NaCl não apresentaram significativas alterações na cristalinidade do material, Figura 5.11.



**Figura 5.9:** Difratomogramas de raio-X para o (a) Cloridrato de Metformina e para os filmes de (b) Ecovio<sup>®</sup>; (c) Ecovio<sup>®</sup> com Met e (d) Ecovio<sup>®</sup> tratado com Met e lavado, obtidos na faixa de valores de  $2\theta$  entre  $7,5^\circ$  e  $60^\circ$ , com incremento de  $0,01^\circ$ .



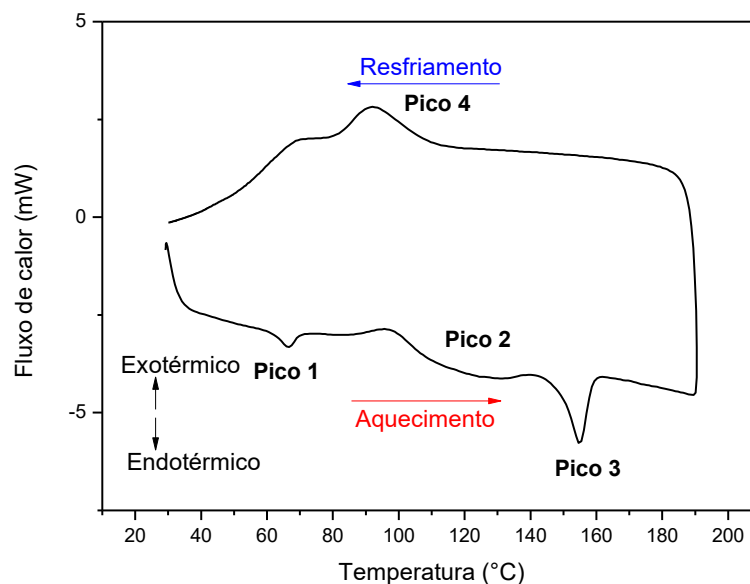
**Figura 5.10:** Difratomogramas de raio-X para o (a)  $\text{CaCl}_2$  e para os filmes de (b) Ecovio<sup>®</sup>; (c) Ecovio<sup>®</sup> com  $\text{CaCl}_2$  e d) Ecovio<sup>®</sup> tratado com  $\text{CaCl}_2$  e lavado, obtidos na faixa de valores de  $2\theta$  entre  $7,5^\circ$  e  $60^\circ$ , com incremento de  $0,01^\circ$ .



**Figura 5.11:** Difratomogramas de raio-X para os filmes de (a) Ecovio<sup>®</sup>; (b) Ecovio<sup>®</sup> com NaCl e (c) Ecovio<sup>®</sup> tratado com NaCl e lavado, obtidos na faixa de valores de  $2\theta$  entre  $7,5^\circ$  e  $60^\circ$ , com incremento de  $0,01^\circ$ .

### 5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das fibras também foi analisado por DSC, a fim de verificar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), fusão ( $T_m$ ) e recristalização ( $T_{cc}$ ). De acordo com o termograma do Ecovio<sup>®</sup>, Figura 5.12, foram identificados três picos endotérmicos referentes à blenda PBAT/PLA, por volta de 66,7 °C, 130,72 °C e 154,62 °C. O primeiro pico está associado à  $T_g$  e o terceiro pico a  $T_{m3}$  do PLA, tem-se o PLA puro com  $T_g$  por volta de 60 °C, e a  $T_{m3}$  de 155 °C, observa-se que esta  $T_g$ , tem o valor bem acima da temperatura ambiente, apresentando este material, comportamento frágil e vítreo nesta temperatura [64, 67, 68]. O segundo pico indica a  $T_{m2}$  do PBAT, sua região mais ampla e de menor intensidade que o pico da  $T_{m3}$  do PLA é característico de um material de maior maciez e resistente ao impacto [67], é possível verificar a  $T_{cc}$  a 92 °C característica do PLA. Algumas pesquisas relatam que o PBAT possui duas temperaturas de fusão, a primeira delas, referente à fusão da parte alifática, em uma temperatura próxima à  $T_g$  do PLA, e a segunda temperatura de fusão, próxima a 130 °C, característica da fusão da parte aromática do PBAT, com isso, devido à interação entre os dois constituintes do Ecovio<sup>®</sup> pode ter ocorrido uma sobreposição do comportamento térmico do PLA e do PBAT no pico em 66,7 °C, devido ao perfil obtido no termograma e aos valores de calor envolvidos, atribuiu-se ao pico 1 a fusão da parte alifática do PBAT,  $T_{m1}$ .

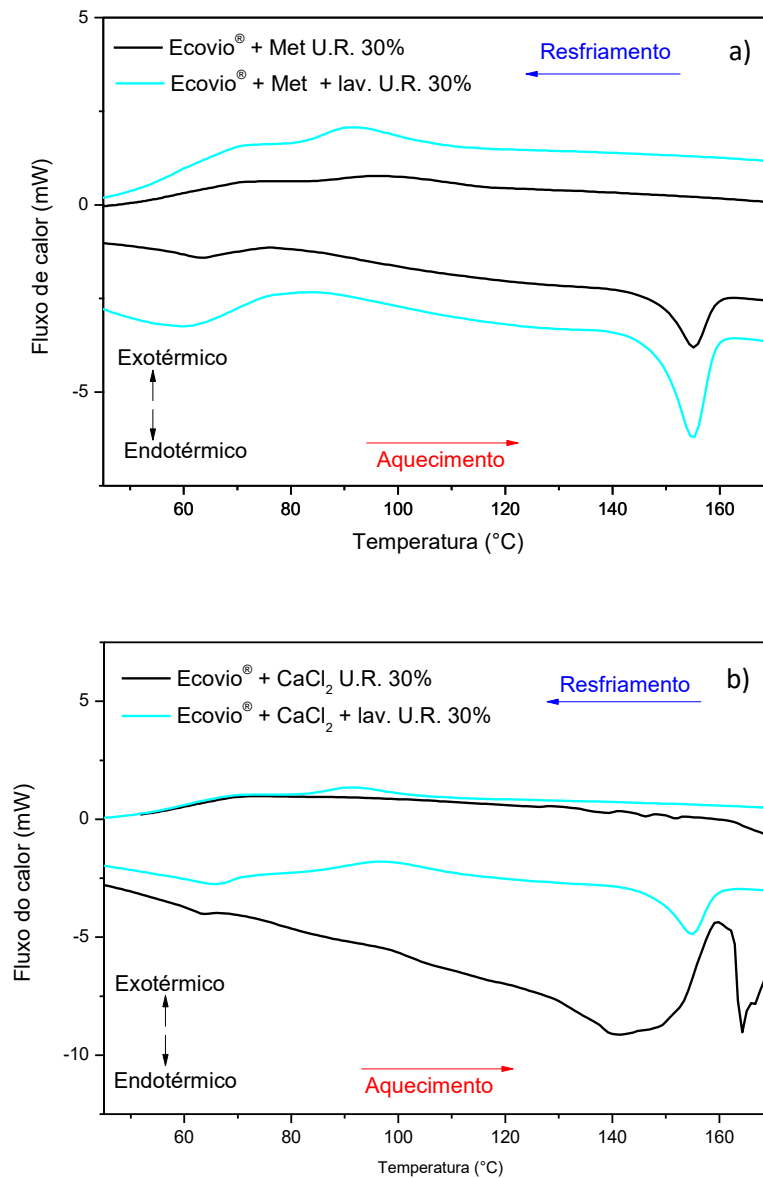


**Figura 5.12:** Termograma de aquecimento e resfriamento do filme de Ecovio<sup>®</sup>.

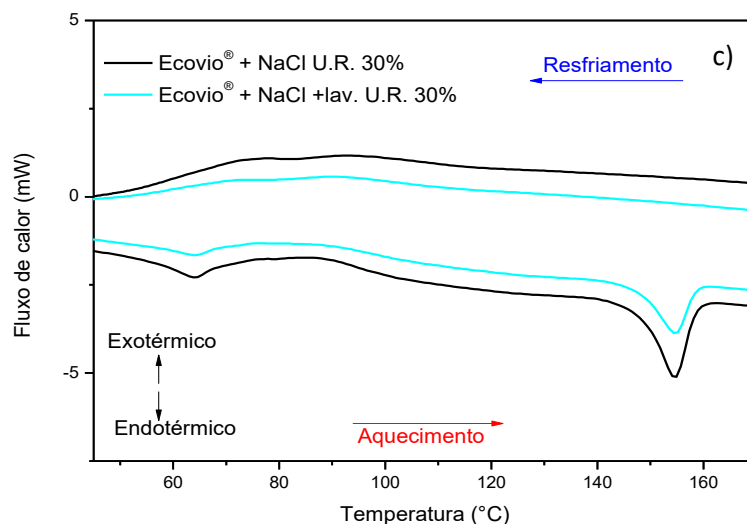
A presença dos sais nas fibras pode ser observada por meio das alterações nos termogramas, Figura 5.13, se comparadas ao do Ecovio<sup>®</sup> puro e mesmo após a lavagem, algumas modificações permanecem nos picos de fusão do material, é possível

notar que depois da lavagem grande parte dos sais foi removida pela água, como já foi observado nas análises de FTIR, TGA e DRX.

A presença do  $\text{CaCl}_2$  nas fibras também interferiu o comportamento térmico e na cristalinidade dos filmes, devido a sobreposição dos picos de  $T_{m1}$  da blenda PBAT/PLA e do  $\text{CaCl}_2$ , principalmente devido a presença de água por se tratar de um sal hidratado e muito higroscópico. O efeito da adição do  $\text{CaCl}_2$  às fibras pode ser observado com os valores da porcentagem de cristalinidade, Tabela 5.3.



**Figura 5.13:** Termogramas de aquecimento e resfriamento dos filmes de Ecovio® com adição de (a) Met; (b)  $\text{CaCl}_2$  e (c)  $\text{NaCl}$ , antes e após a lavagem.



Continuação: Figura 5.13.

Os calores envolvidos nos processos para todas as amostras, Tabela 5.2, permitiram observar a interferência causada pela presença do sal nas fibras, provocando a diminuição das temperaturas de transição vítrea e fusão do polímero. O filme ao qual houve adição de Met, após a lavagem, observa-se que foi mantida a  $T_{m1}$  e a  $T_{m3}$  do PLA por volta de 60 °C e 155 °C, respectivamente, e verificou-se a  $T_{cc}$  em torno de 91,99 °C, Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Temperatura e calor de fusão e cristalização das fibras lavadas.

Amostra	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	$T_{m1}$ (°C)	Calor (J/g)	$T_{m2}$ (°C)	Calor (J/g)	$T_{m3}$ (°C)	Calor (J/g)	$T_{cc}$ (°C)	Calor (J/g)
Ecovio®	66,7	4,25	130,7	9,57	154,9	18,4	92	-3,71
Ecovio®/ Met lav.	60,21	16,25	91,77	4,40	155,3	14,41	91,99	-4,96
Ecovio®/ CaCl <sub>2</sub> lav.	65,33	11,48	96,66	4,17	155,0	14,37	91,09	-3,75
Ecovio®/ NaCl lav.	63,94	5,87	88,92	9,55	154,4	13,96	90,19	-4,00

A cristalinidade pode ser observada na Tabela 5.3, onde estão apresentados o valores da porcentagem de cristalinidade ( $x_c$ ), calculados a partir da equação 1, em que  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra,  $\Delta H_{cc}$ , a temperatura de recristalização a frio da amostra e  $\Delta H_m^\circ$  a entalpia de fusão teórica da amostra 100% cristalina, para o PBAT a  $\Delta H_m^\circ$  é 14 J.g<sup>-1</sup> e para o PLA a  $\Delta H_m^\circ$  é 93 J.g<sup>-1</sup>.



$$x_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m} \times 100 \quad (1)$$

Os cálculos foram realizados para o pico da  $T_{m3}$  do PLA (pico 3), por ser o pico com maior definição comparado ao pico da  $T_{m2}$  do PBAT (pico 2).

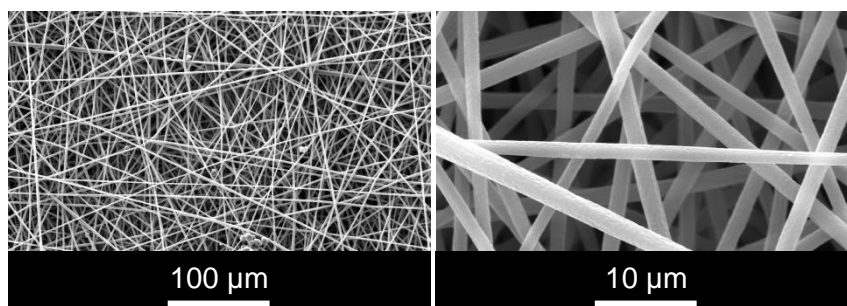
Percebe-se no termograma do Ecovio<sup>®</sup> com  $\text{CaCl}_2$  e lavado, Figura 5.13 e Tabela 5.3, que a incorporação do sal na blenda alterou o valor da cristalinidade do material com relação ao Ecovio<sup>®</sup> puro. Verificou-se que a cristalinidade do PLA é maior que a blenda PBAT/PLA do Ecovio<sup>®</sup>, esse fenômeno provavelmente é causado pelo aumento da viscosidade do polímero devido à adição do sal promovendo uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas, o mesmo foi observado para os filmes tratados com Met e NaCl.

**Tabela 5.3:** Porcentagens de cristalinidade calculada para o pico referente à fusão do PLA, monômero da blenda polimérica Ecovio<sup>®</sup>.

Amostra	Cristalinidade $3x_c$ (%)
Ecovio <sup>®</sup>	24,82
Ecovio <sup>®</sup> / Met lav.	20,82
Ecovio <sup>®</sup> / $\text{CaCl}_2$ lav.	19,48
Ecovio <sup>®</sup> / NaCl lav.	19,31

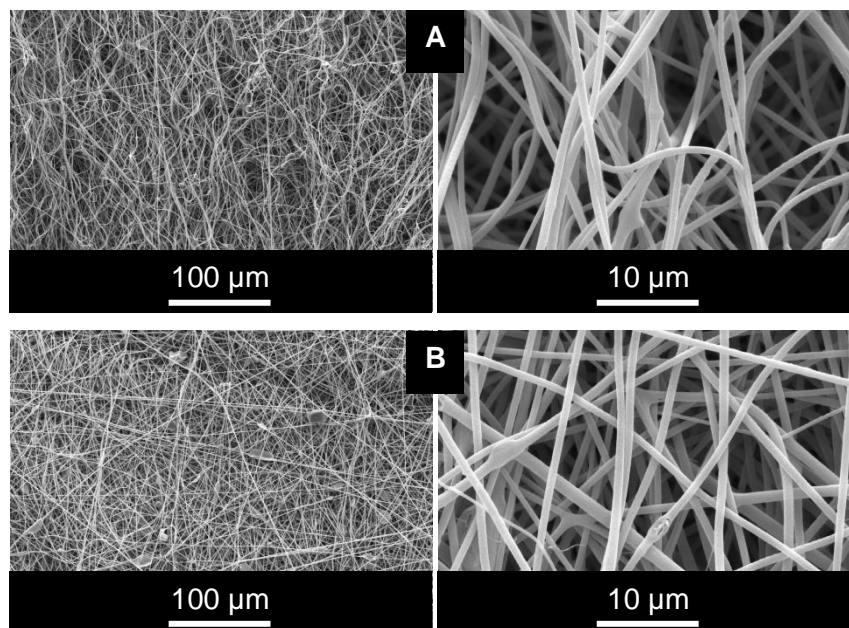
### 5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de investigar o efeito da presença dos sais na aparência morfológica das fibras de Ecovio<sup>®</sup> foram utilizadas imagens de MEV. Assim como verificado na microscopia óptica, os parâmetros de eletrofiação adotados para o Ecovio<sup>®</sup>, concentração de polímero 15% m.v<sup>-1</sup>, 12 cm a distância entre a agulha e o coletor, d.d.p de 14 kV e fluxo de 1mL.h<sup>-1</sup>, observa-se nas imagens de MEV a formação de fibras contínuas e homogêneas, com pouca ou total ausência de *beads*, Figura 5.14.



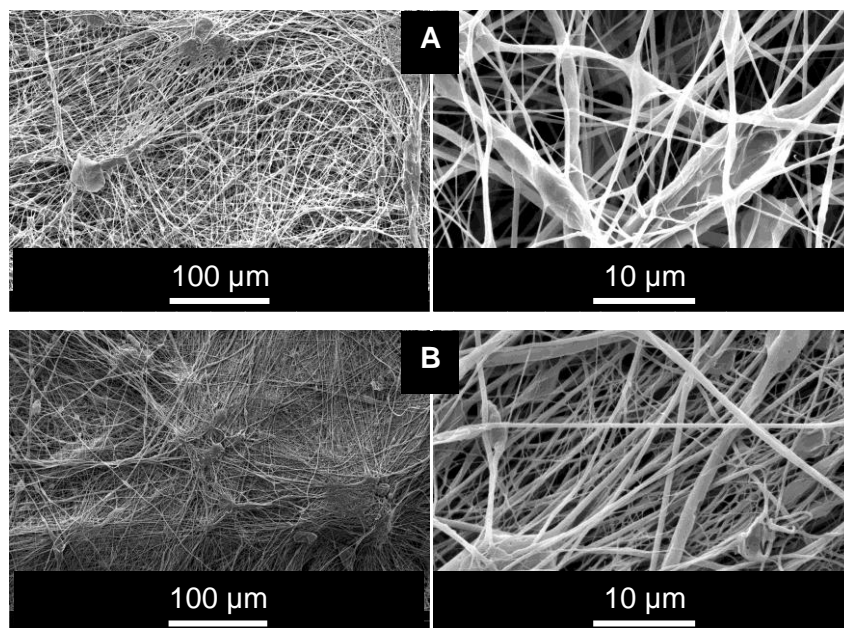
**Figura 5.14:** Imagens de MEV das fibras de Ecovio<sup>®</sup>.

As fibras tratadas com Met, Figura 5.15, não demonstram grandes modificações antes e após a lavagem, mas uma diminuição do diâmetro se comparado ao Ecovio<sup>®</sup> puro.



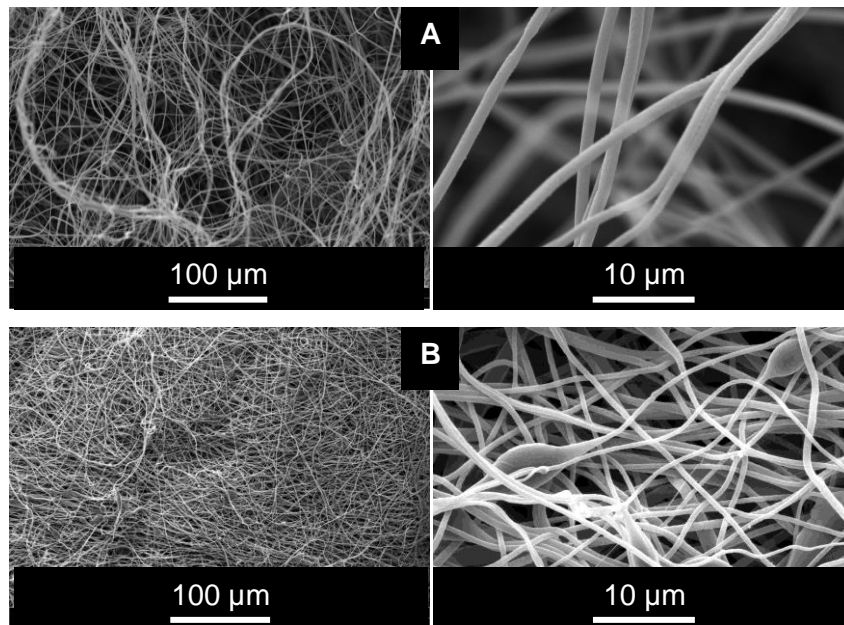
**Figura 5.15:** Imagens de MEV das fibras de Ecovio<sup>®</sup> (a) contendo Met; e (b) após a lavagem das fibras.

A adição de  $\text{CaCl}_2$ , além de diminuir o diâmetro da fibras, verificou-se que as mesmas não apresentam-se muito homogêneas, ou seja, tem diâmetros variados, Figura 5.16.



**Figura 5.16:** Imagens MEV das fibras de Ecovio<sup>®</sup> (a) contendo  $\text{CaCl}_2$ ; e (b) após a lavagem das fibras.

A mesma redução do diâmetro foi observada nas fibras tratadas com NaCl, Figura 5.17. Esse fato pode ser explicado pelo efeito da condutividade, a presença de sais na solução polimérica pode provocar interferências na constante dielétrica da solução e também aumentar a repulsão de cargas, com isso a formação irregular das fibras.



**Figura 5.17:** Imagens de MEV das fibras de Ecovio<sup>®</sup> (a) contendo NaCl; e (b) após a lavagem das fibras.

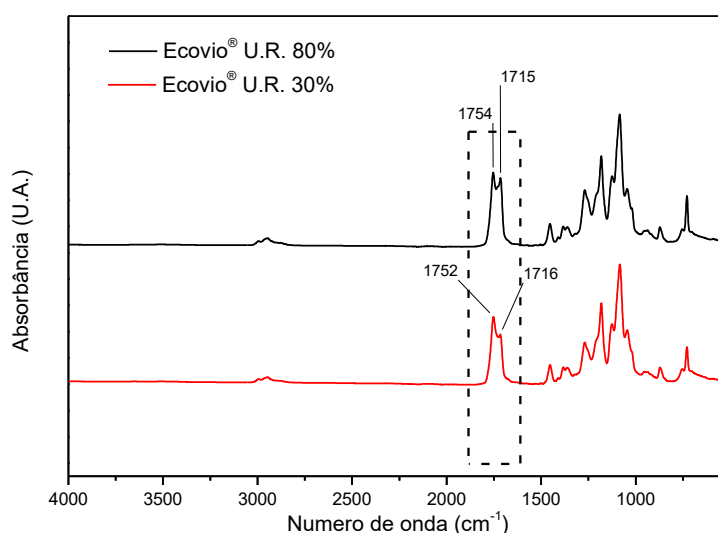
As análises realizadas permitiram avaliar o efeito da adição dos sais à solução polimérica de Ecovio<sup>®</sup>, provocando mudanças na interação entre os monômeros da blenda (PLA e PBAT) observadas por meio do FTIR, TGA/DTGA e DSC, e alterações na morfologia das fibras conforme discussão das imagens de MEV.

### 5.3 EFEITO DA UMIDADE NAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGIAS E MECÂNICAS DAS FIBRAS DE ECOVIO<sup>®</sup>

A umidade relativa do ar é um parâmetro ambiental importante da eletrofição pela interferência provocada na evaporação do solvente e/ou acúmulo de vapor d'água na superfície da fibra, os resultados das análises descritas nos procedimentos experimentais permitiram identificar o comportamento do Ecovio<sup>®</sup> frente a variação da U.R. de 30% e 80%. Os fibras foram obtidas também com a adição de sais, na proporção de 30% m/m de sal em relação a massa de Ecovio<sup>®</sup> utilizada no preparo da solução polimérica, proporção esta definida a partir dos resultados dos trabalhos anteriores descritos na seção 5.2.

### 5.3.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros vibracionais dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> obtidos com variação de umidade 30 e 80%, Figura 5.18, foi possível observar as alterações provocadas por essa variação de um parâmetro importante ao ambiente de eletrofiação. Os espectros indicam uma possível modificação na interação entre os monômeros da blenda PLA/PBAT, as bandas localizadas em 1752 e 1716  $\text{cm}^{-1}$ , características do grupo carbonila do PLA e do PBAT, respectivamente, apresentaram uma pequena modificação de intensidade, com 30% de U.R. a banda da carbonila do PLA apresentava-se mais intensa que a banda localizada em 1716  $\text{cm}^{-1}$ , após o aumento da U.R. para 80%, essa diferença não é mais tão pronunciada.

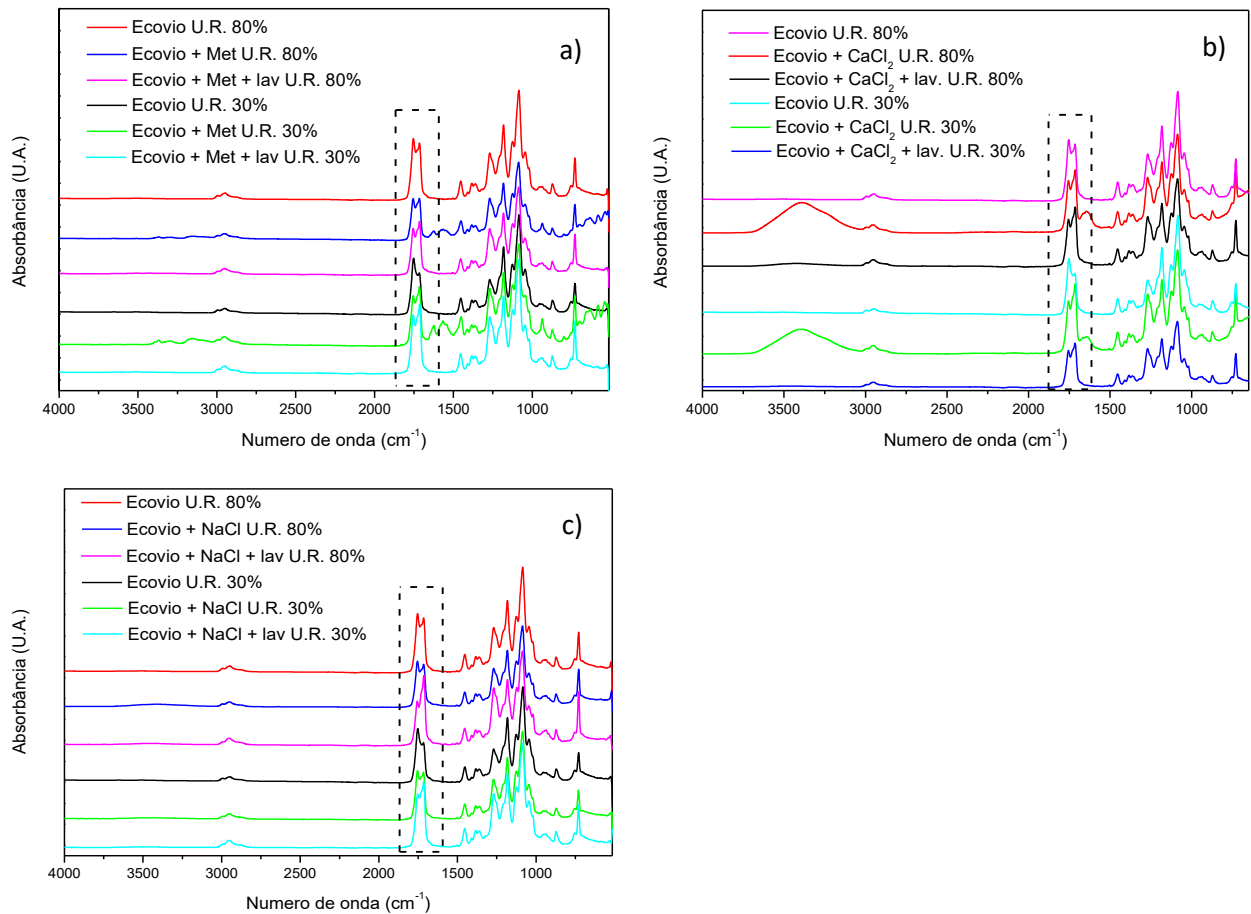


**Figura 5.18:** Espectros vibracionais dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> obtidos com umidade relativa de 30 e 80% utilizando o módulo na faixa de 500  $\text{cm}^{-1}$  à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Com a adição de Met,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaCl}$ , Figura 5.19, o aumento da intensidade da banda referente a carbonila do PBAT (1716  $\text{cm}^{-1}$ ) torna-se mais pronunciado, o que significa que isto não seja provocado apenas pela variação da umidade como também pela adição dos sais à solução polimérica.

É possível observar ainda que independente da variação da umidade verifica-se a presença dos sais nas fibras e a remoção dos mesmos após a lavagem, conforme discutido na subseção 5.2.1.

A partir desta análise conclui-se que a presença de água pode ter provocado mudanças nas interações das partes da blenda de Ecovio<sup>®</sup>, o que foi intensificado pela presença dos sais, que, por serem higroscópicos, podem ter aumentado o acúmulo de água nas fibras durante a sua formação.

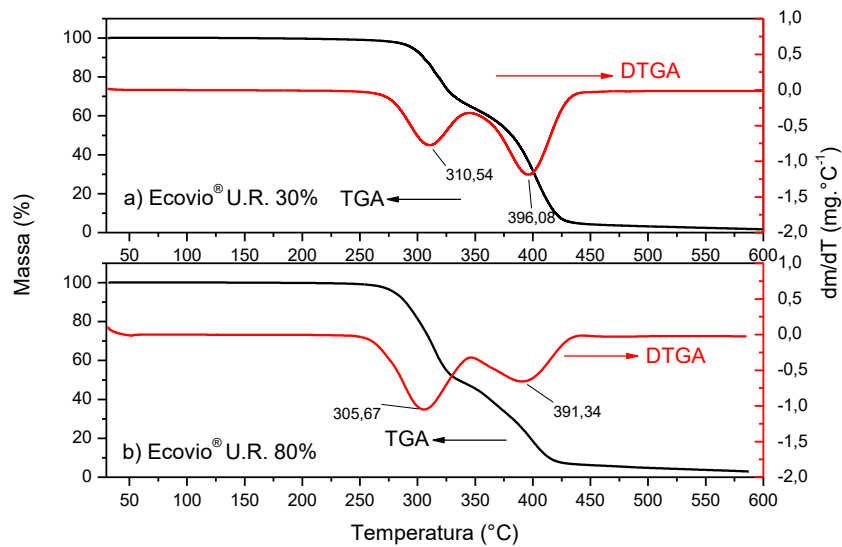


**Figura 5.19:** Espectros vibracionais dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> obtidos com 30 e 80% de U.R. tratados com (a) Met; (b)  $\text{CaCl}_2$  e (c) NaCl utilizando o módulo ATR na faixa de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.3.2 Análises termogravimétricas (TGA/DTGA)

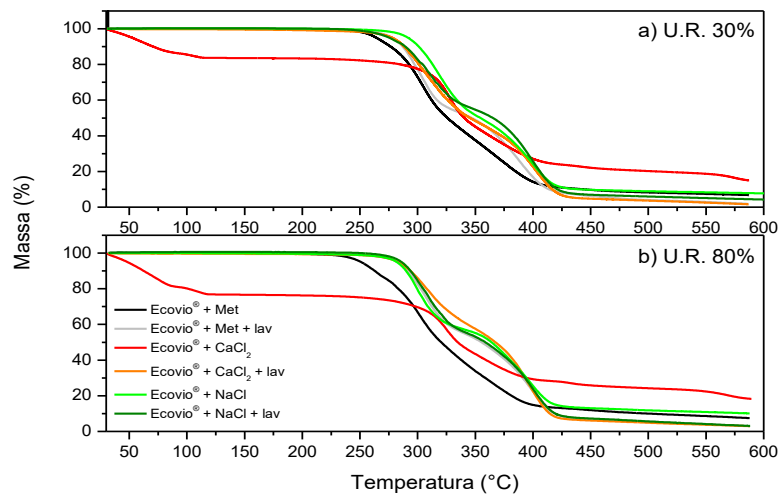
As análises termogravimétricas permitiram observar algumas mudanças nas temperaturas máximas de degradação dos polímeros constituintes da blenda, Figura 5.20, devido a interações provocadas pela água na superfície com os monômeros de PLA e PBAT durante a formação do fio.

A interferência da umidade pode ser observada com as temperaturas obtidas da derivada do gráfico de perda de massa, com umidade relativa de 30%, Figura 5.20-a, a primeira e a segunda perda de massa ocorreu em  $310,54\text{ }^\circ\text{C}$  e  $396,08\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, os fios formados com U.R. de 80%, Figura 5.20-b, apresentaram perda de massa em  $305,67\text{ }^\circ\text{C}$  e  $391,34\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, podemos afirmar que o efeito da variação da umidade interfere não somente na temperatura de degradação do PLA como também do PBAT, indicando possíveis mudanças na interação dos monômeros da blenda como observado também nos espectros vibracionais obtidos por FTIR.



**Figura 5.20:** Curva termogravimétrica e derivada dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> obtidos com (a) U.R. 30% e (b) U.R. 80%.

Na Figura 5.21, observamos maior perda de massa inicial para o filme contendo  $\text{CaCl}_2$ , esta perda de massa refere-se a perda de água, uma vez que o  $\text{CaCl}_2$  utilizado é um sal hidratado e muito higroscópico, as fibras obtidas com U.R. 30% perderam aproximadamente 16% em massa correspondente à água, enquanto que as fibras produzidas com 80% de U.R. perderam aproximadamente 24% de massa inicialmente, abaixo de 120 °C.



**Figura 5.21:** Curvas termogravimétricas das fibras de Ecovio<sup>®</sup> tratadas com Met,  $\text{CaCl}_2$  e NaCl antes e após a lavagem, e U.R. (a) 30% e (b) 80%.

Este comportamento pode ter ocorrido devido a grande afinidade entre o  $\text{CaCl}_2$  e o vapor d'água durante a formação das fibras, por ser mais hidrosfópico, o  $\text{CaCl}_2$  pode ter interagido mais fortemente com o vapor d'água acumulando-se na superfície da fibra e

com isso, deixando o sal na parte mais externa à fibra, sendo capaz de absorver água do ambiente mesmo após o processo de eletrofiação e demonstrando esta comportamento referente a perda de água do material nas análises térmicas realizadas.

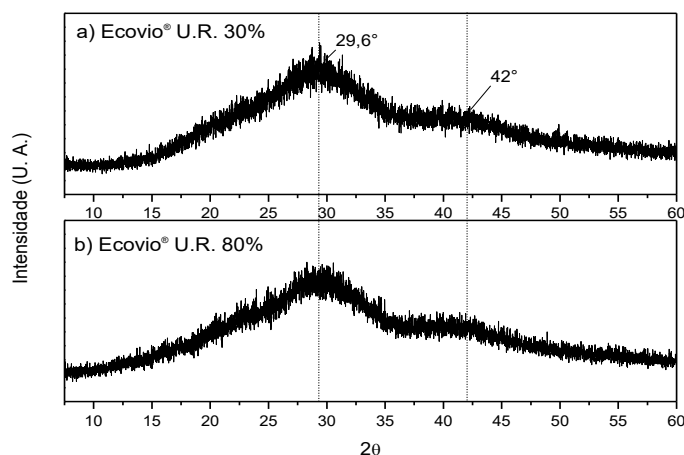
As temperaturas máximas de degradação também foram determinadas para os filmes tratados com adição dos sais e variação da umidade relativa, Figura 5.21. Por meio da derivada das curvas foram obtidas as temperaturas máximas de degradação, Tabela 5.4. É possível observar que, após a lavagem, os filmes apresentaram perdas de massa próximas às do material puro, principalmente para os filmes obtidos com U.R. de 80%.

**Tabela 5.4:** Temperaturas máximas de degradação dos filmes tratados com sais e variação de U.R..

Amostras	Fibras sem lavar		Fibras lavadas	
	1ª Perda de massa (°C)	2ª Perda de massa (°C)	1ª Perda de massa (°C)	2ª Perda de massa (°C)
Ecovio <sup>®</sup> + Met 30% U. R.	295,92	378,70	300,86	387,1
Ecovio <sup>®</sup> + Met 80% U. R.	300,84	370,20	305,15	394,07
Ecovio <sup>®</sup> + CaCl <sub>2</sub> 30% U. R.	315,54	414,60	299,92	393,90
Ecovio <sup>®</sup> + CaCl <sub>2</sub> 80% U. R.	325,28	365,83	305,28	391,22
Ecovio <sup>®</sup> + NaCl 30% U. R.	318,41	394,31	309,99	398,59
Ecovio <sup>®</sup> + NaCl 80% U. R.	298,63	386,60	307,36	394,64

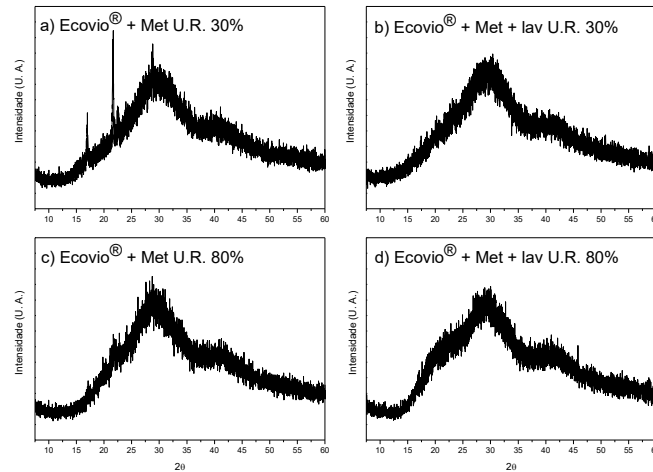
### 5.3.3 Difração de raios X (DRX)

O DRX das fibras de Ecovio<sup>®</sup> apresentaram-se predominantemente amorfos independente da variação da umidade, Figura 5.22, uma característica esperada para materiais poliméricos.



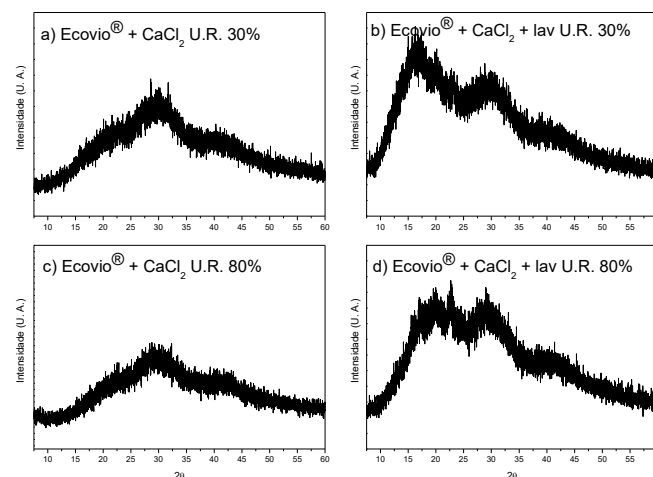
**Figura 5.22:** Difratogramas de raio-X para os filmes de Ecovio<sup>®</sup> obtidos com U.R. de (a) 30% e (b) 80%; obtidos na faixa de valores de 2θ entre 7,5° e 60°, com incremento de 0,01°.

De acordo com o DRX das fibras contendo Met, Figura 5.23, observa-se que com baixa umidade é possível identificar picos correspondente ao sal presente nas fibras, o que não é observado nas fibras obtidas com U.R. de 80%, porém, após a lavagem dos filmes, nota-se uma discreta modificação na cristalinidade do material.



**Figura 5.23:** Difratomogramas de raio-X para os filmes de Ecovio<sup>®</sup> tratados com Met, antes e após lavados, obtidos com U.R. de (a; b) 30% e (c; d) 80%; obtidos na faixa de valores de  $2\theta$  entre  $7,5^\circ$  e  $60^\circ$ , com incremento de  $0,01^\circ$ .

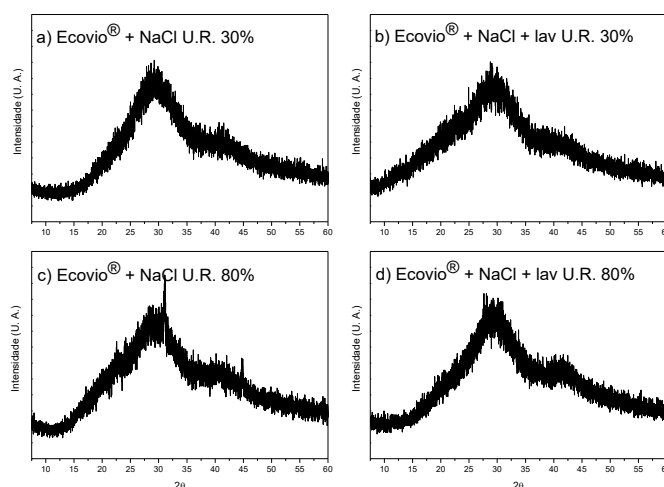
Quando adicionado às soluções poliméricas  $\text{CaCl}_2$ , observa-se no DRX das fibras, Figura 5.24, antes da lavagem o material apresenta características ainda mais amorfas, com a diminuição na intensidade dos picos apresentados, após a lavagem, tanto com U.R. de 30%, quando de 80%, há um aumento na cristalinidade, com o surgimento de picos intensos entre  $15$  e  $20^\circ$ .



**Figura 5.24:** Difratomogramas de raio-X para os filmes de Ecovio<sup>®</sup> tratados com  $\text{CaCl}_2$ , antes e após lavados, obtidos com U.R. de (a; b) 30% e (c; d) 80%; obtidos na faixa de valores de  $2\theta$  entre  $7,5^\circ$  e  $60^\circ$ , com incremento de  $0,01^\circ$ .



O DRX das fibras tratadas com NaCl, Figura 5.25, a presença do sal é observada com umidade de 80%, com picos intensos em 30 e 44°, após a lavagem dos filmes esses picos não permanecem com a mesma intensidade.

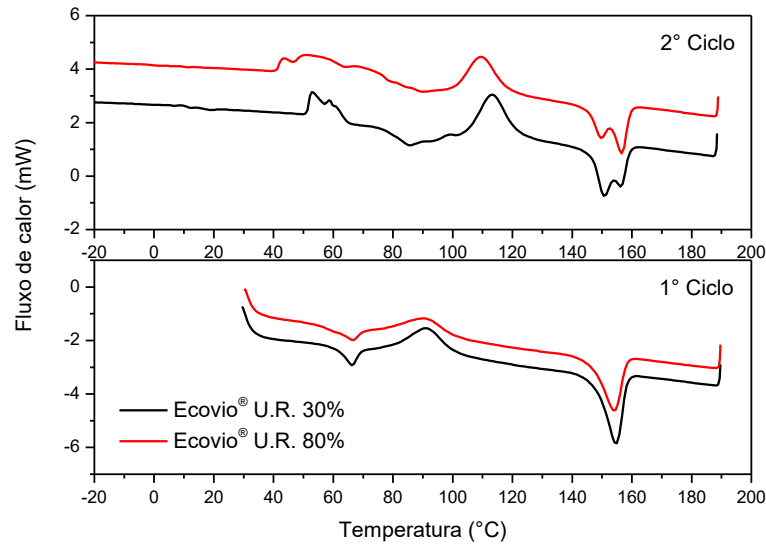


**Figura 5.25:** Difratomogramas de raio-X para os filmes de Ecovio® tratados com NaCl, antes e após lavados, obtidos com U.R. de (a; b) 30% e (c; d) 80%; obtidos na faixa de valores de  $2\theta$  entre  $7,5^\circ$  e  $60^\circ$ , com incremento de  $0,01^\circ$ .

Apesar da característica predominantemente amorfas dos materiais poliméricos, foi possível observar o efeito do aumento da cristalinidade das fibras tratadas com  $\text{CaCl}_2$ , porém não foram observadas modificações significativas no aspecto cristalográfico que possam ter sido provocadas pela variação da umidade durante a formação das fibras.

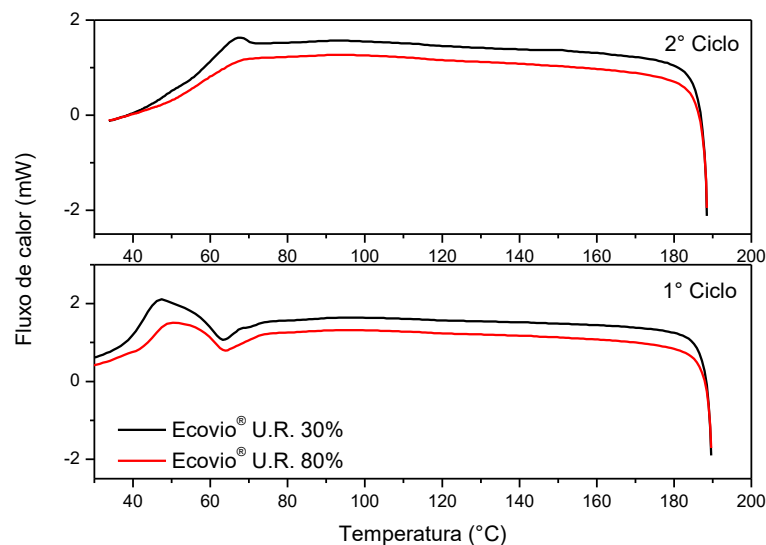
#### 5.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Esta análise térmica foi realizada em dois ciclos aquecimento-resfriamento para o Ecovio® puro com U.R. 30 e 80%, na figura 5.26 estão apresentadas as curvas de aquecimento do 1º e do 2º ciclo, na figura 5.27, as curvas de resfriamento. Os dois ciclos de aquecimento apresentaram perfis semelhantes independente da fibra tratada com 30 ou 80% de umidade, mas é possível notar que no segundo ciclo do DSC os picos apresentam-se mais definidos, indicando que foram removidas as impressões térmicas do material, além de permitir observar no termograma um perfil de transição vítrea em  $66,5^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  característica do PLA, mas que se sobrepõe a fusão do monômero alifático do PBAT no primeiro ciclo de aquecimento. No segundo ciclo de aquecimento é observado também um “desmembramento” do pico de fusão do PLA, formando dois picos subsequentes em  $150,59^\circ\text{C}$  e  $156,11^\circ\text{C}$  para U.R. 30%, e  $149,59^\circ\text{C}$  e  $159,59^\circ\text{C}$  para U.R. 80%.



**Figura 5.26:** Termograma de aquecimento do Ecovio<sup>®</sup> com U.R. de 30% e 80%, realizado em dois ciclos de aquecimento-resfriamento.

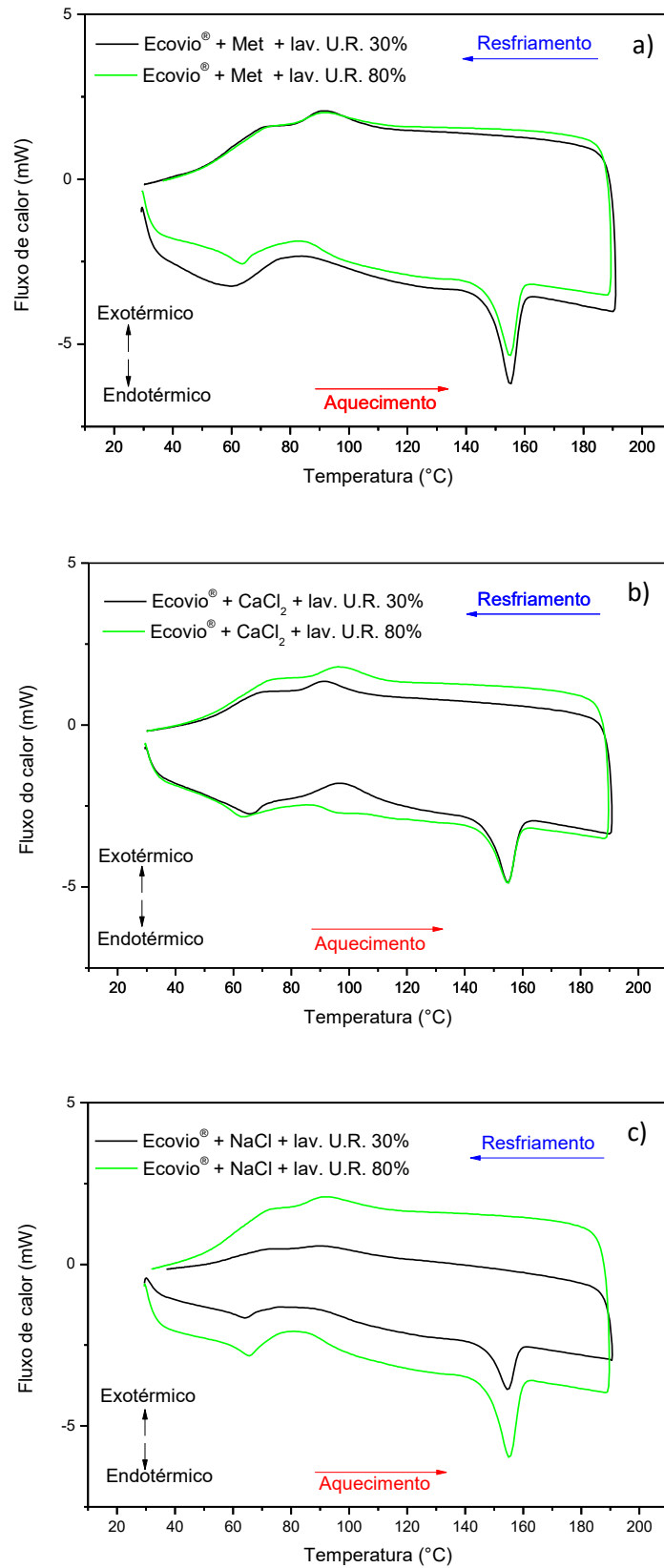
O DSC de resfriamento, Figura 5.27, demonstrou um perfil mais definido da  $T_{cc}$  para o Ecovio<sup>®</sup>, mas sem apresentar interferências devido ao aumento da umidade.



**Figura 5.27:** Termograma de resfriamento do Ecovio<sup>®</sup> com U.R. de 30% e 80%, realizado em dois ciclos de aquecimento-resfriamento.

A partir do termograma das fibras lavadas obtidas com variação de umidade, Figura 5.28, foi possível verificar picos mais bem definidos correspondentes a  $T_{m1}$  (pico 1),  $T_{m3}$  (pico 3) e  $T_{cc}$  (pico 4) característicos do PLA, monômero constituinte da blenda. Os valores encontrados com a análise térmica, Tabela 5.5, mostraram que, apesar dos tratamentos envolvidos, não houve modificações significativas nas temperaturas da  $T_{m1}$ ,  $T_{m3}$  e  $T_{cc}$ , mas alterações nos calores envolvidos, as variações de temperatura e calores se devem ao fato da presença dos sais e não ao efeito da variação da umidade, uma vez

que essas temperaturas são características dos componentes da blenda, com a variação da umidade não ocorreram mudanças na composição do polímero, mas sim modificações nas interações entre os monômeros da blenda.



**Figura 5.28:** Termograma de aquecimento e resfriamento dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> obtidos com U.R. de 30% e 80%, e adição de (a) Met; (b) CaCl<sub>2</sub> e (c) NaCl.

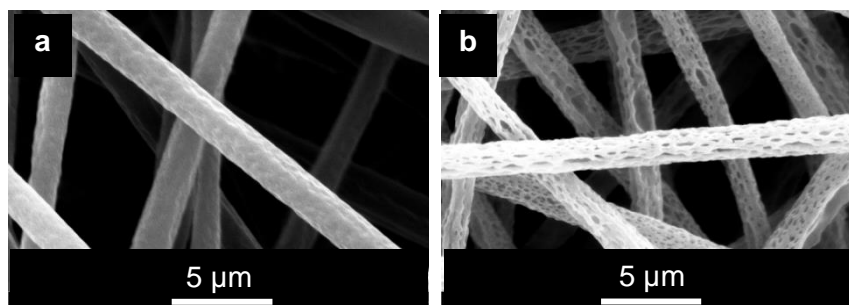
Assim como no DRX dos filmes, o DSC não apresentou efeitos provocados pela variação de umidade, mas manteve alterações devido à adição dos sais à solução polimérica como já discutido na subseção 5.2.4.

**Tabela 5.5:** Temperatura, calor de fusão e cristalização das fibras obtidas com variação da U.R, 30 e 80%.

Amostras	Pico 1		Pico 3		Pico 4	
	$T_{m1}$ (°C)	Calor (J/g)	$T_{m3}$ (°C)	Calor (J/g)	$T_{cc}$ (°C)	Calor (J/g)
Filmes lavados						
Ecovio® 30% U.R.	66,17	4,25	154,97	18,38	97,14	-3,71
Ecovio® 80% U.R.	66,23	4,02	153,72	19,06	94,50	-4,02
Ecovio® + Met 30% U. R.	60,21	16,25	155,31	14,41	91,99	-4,96
Ecovio® + Met 80% U. R.	63,72	6,23	155,20	15,99	91,97	-5,7
Ecovio® + CaCl <sub>2</sub> 30% U. R.	65,33	11,48	155,0	14,37	91,09	-3,75
Ecovio® + CaCl <sub>2</sub> 80% U. R.	63,42	5,44	155,15	13,66	96,19	-5,13
Ecovio® + NaCl 30% U. R.	63,94	5,87	154,41	13,96	90,19	-4,00
Ecovio® + NaCl 80% U. R.	65,58	4,38	154,94	14,91	92,48	-4,59

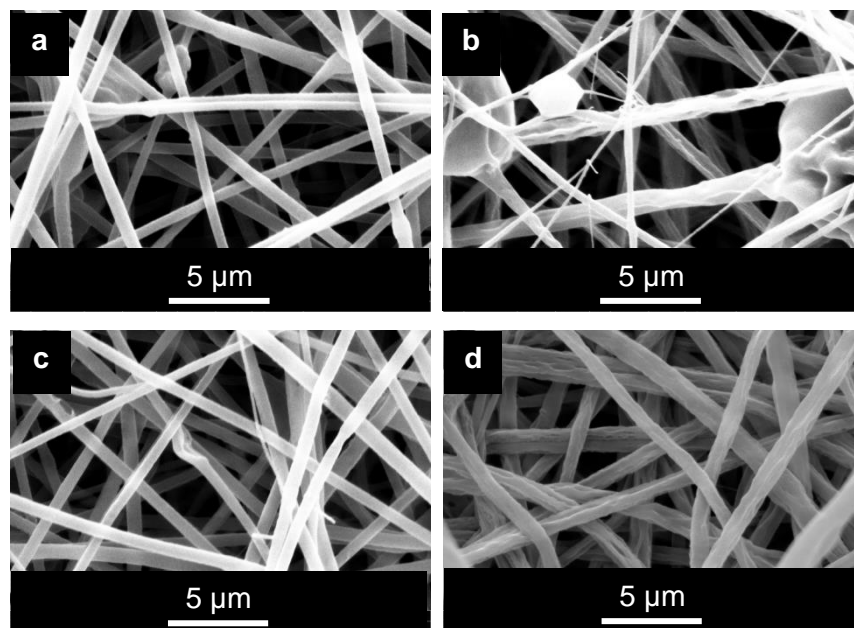
### 5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras observadas por meio do MEV mostraram as alterações provocadas pela variação da umidade relativa durante o processo de eletrofiação, Figura 5.29, observou-se que o aumento da umidade na eletrofiação do polímero puro provocou um aumento significativo na porosidade das fibras, esta porosidade se deve ao processo de acúmulo de vapor de água na superfície dos fios.



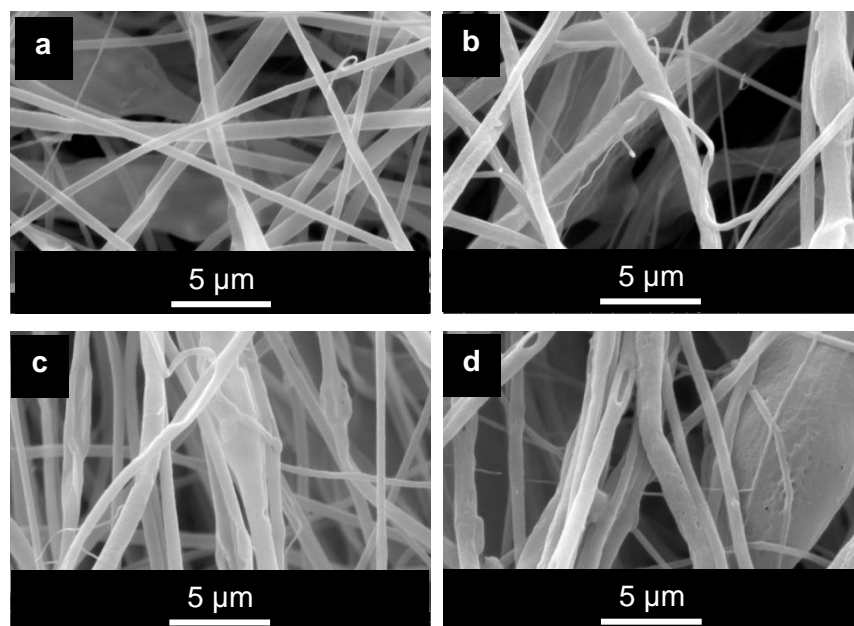
**Figura 5.29:** Imagens de MEV das fibras de Ecovio® com U.R.de (a) 30% e (b) 80%.

Os filmes de Ecovio<sup>®</sup> contendo Met, Figura 5.30, apresentaram fibras menos homogêneas quando eletrofiadas com 80% de U.R. (Figura 5.30-b), após a lavagem estas mesmas fibras coalesceram, aumentando o seu diâmetro (Figura 5.30-d).



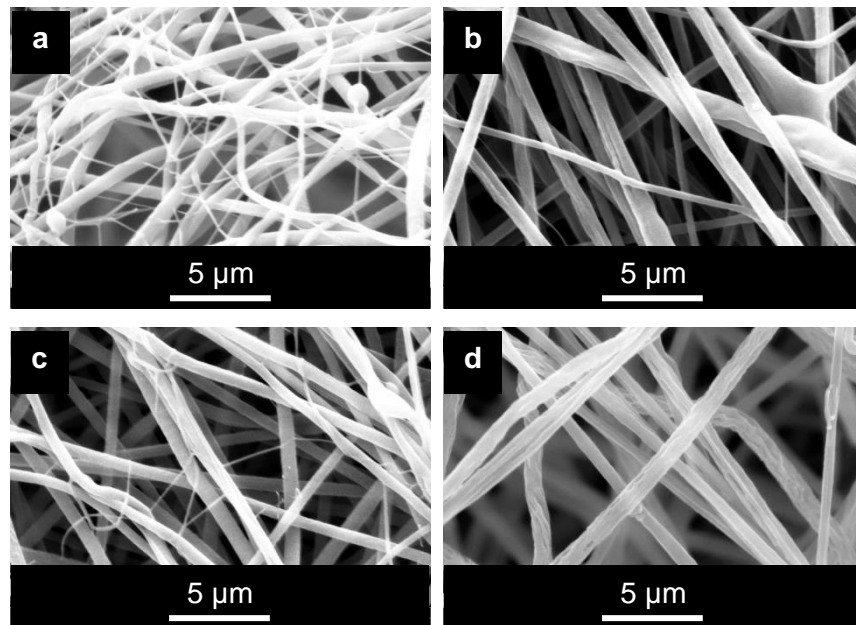
**Figura 5.30:** Imagens de MEV das fibras de Ecovio<sup>®</sup> com Met eletrofiadas, antes e após a lavagem (a) e (c) U.R. 30%; (b) e (d) U.R. 80%.

As fibras de Ecovio<sup>®</sup> contendo  $\text{CaCl}_2$ , Figura 5.31, não demonstraram modificações significativas com a variação de U.R.



**Figura 5.31:** Imagens de MEV das fibras de Ecovio<sup>®</sup> com  $\text{CaCl}_2$  eletrofiadas, antes e após a lavagem (a) e (c) U.R. 30%; (b) e (d) U.R. 80%.

De acordo com o MEV das fibras tratadas com NaCl, Figura 5.32, foi possível notar que o aumento da U.R. tornou as fibras mais homogêneas, ou seja, com diâmetros mais semelhantes.

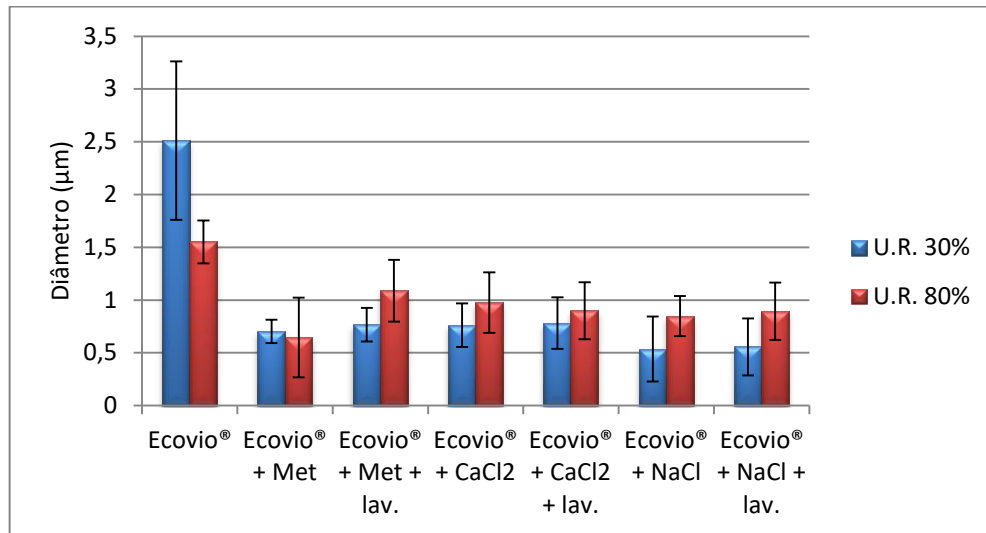


**Figura 5.32:** Imagens de MEV das fibras de Ecovio<sup>®</sup> com NaCl eletrofiadas, antes e após a lavagem (a) e (c) U.R. 30%; (b) e (d) U.R. 80%.

A partir das imagens obtidas verificou-se que as fibras tratadas com sal submetidas a U.R. de 80% apresentaram modificações superficiais tornando-se mais rugosas, mas não com a porosidade apresentada pela fibra de Ecovio<sup>®</sup> puro.

O efeito provocado na morfologia das fibras pela variação da umidade relativa (U.R.) pode ser verificado por meio do diâmetro das fibras, Figura 5.33. O Ecovio<sup>®</sup> puro apresentou diminuição do seu diâmetro, de 2,5 µm para 1,5 µm, o acúmulo de água na superfície do material durante a formação do fio pode ser provocado o aumento da condutividade do fio, aumentando seu estiramento e com isso diminuindo o diâmetro.

A adição de sal provocou uma diminuição significativa no diâmetro dos fios, principalmente quando a U.R. na formação dos fios era 30%. O efeito da adição dos sais quando a eletrofição foi realizada com U.R. de 80% não foi tão pronunciado, o que pode ter ocorrido devido ao sal ser muito higroscópico, acumulando mais água durante a formação do fio, dificultando a evaporação do solvente e deixando-o mais coalescido.

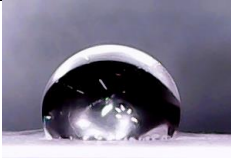


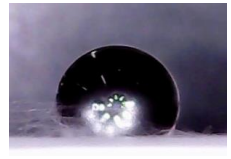
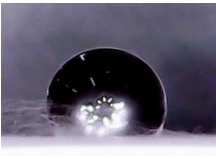
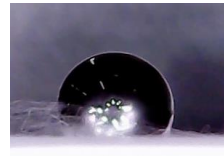


**Figura 5.33:** Diâmetro dos fio de Ecovio®.

### 5.3.6 Ângulo de contato

A partir das análises de ângulo de contato do Ecovio®, Tabela 5.6, foi observado que, apesar da porosidade apresentada pelo material obtido com U.R. 80%, não houve modificações significativas na característica hidrofóbica da blenda polimérica, uma vez que tanto o PLA quanto o PBAT são hidrofóbicos e a composição da blenda não foi modificada apenas pela presença de umidade.




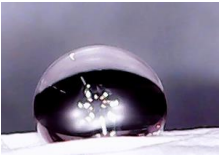
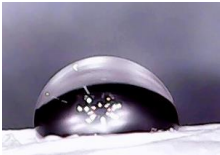
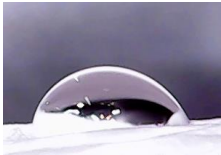
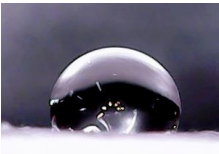
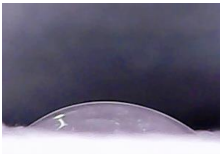

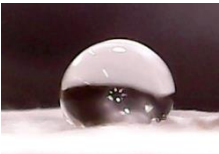
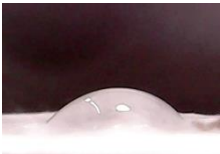
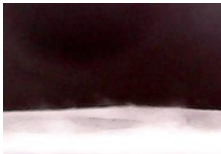

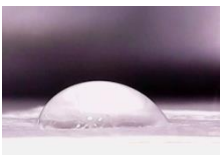
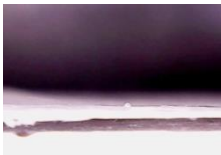
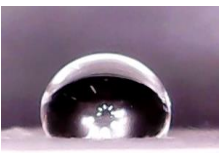
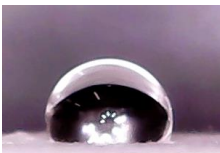

**Tabela 5.6:** Análise de ângulo de contato do Ecovio® com U.R. de 30 e 80%.

Amostras	6"	5'	10'
Ecovio® 30% U. R.	 $\theta = 102,53^\circ \pm 0,01$	 $\theta = 99,48^\circ \pm 1,57$	 $\theta = 96,71^\circ \pm 0,65$
Ecovio® 80% U. R.	 $\theta = 119^\circ \pm 0,70$	 $\theta = 110,32^\circ \pm 0,46$	 $\theta = 112,07^\circ \pm 4,87$

O ângulo de contato das fibras tratadas na presença de sais, Tabela 5.7, mostrou que os filmes obtidos com U.R. de 30% são hidrofílicos ( $\theta < 90^\circ$ ), principalmente o filme que foi tratado com  $\text{CaCl}_2$ , com total absorção da gota em 2 minutos. Os filmes obtidos com U.R. 80% demonstraram-se mais hidrofóbicos ( $\theta > 90^\circ$ ) quando tratados com Met e NaCl, já o filme contendo  $\text{CaCl}_2$  apresentou a mesma característica hidrofílica, independente da variação da umidade. Podemos concluir que o aumento da umidade fez

com que a Met e o NaCl permanecessem internamente as fibras, conferindo aos filmes uma superfície mais hidrofóbica.

**Tabela 5.7:** Análise de ângulo de contato das fibras de Ecovio® tratados com adição de Met, CaCl<sub>2</sub> e NaCl, e U.R. de 30 e 80%.

Amostras	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3
Ecovio® + Met 30% U. R.	36"  $\theta = 105,0^\circ \pm 0,96$	5'  $\theta = 24,44^\circ \pm 0,5$	8'  $\theta = 0^\circ$
Ecovio® + Met 80% U. R.	6"  $\theta = 113,13^\circ \pm 8,39$	5'  $\theta = 113,67^\circ \pm 2,05$	10'  $\theta = 61,23^\circ \pm 3,30$
Ecovio® + CaCl <sub>2</sub> 30% U. R.	6"  $\theta = 106,8^\circ \pm 1,63$	1'  $\theta = 36,57^\circ \pm 1,03$	2'  $\theta = 0^\circ$
Ecovio® + CaCl <sub>2</sub> 80% U. R.	6"  $\theta = 115,58^\circ \pm 3,36$	1'  $\theta = 44,30^\circ \pm 0,19$	2'  $\theta = 0^\circ\text{C}$
Ecovio® + NaCl 30% U. R.	6"  $\theta = 104,78^\circ \pm 0,1$	2'30"  $\theta = 65^\circ \pm 1,77$	5'  $\theta = 0^\circ$
Ecovio® + NaCl 80% U. R.	6"  $\theta=112,2^\circ \pm 0,99$	5'  $\theta=104,45^\circ \pm 1,15$	10'  $\theta=102,30^\circ \pm 0,82$

Depois de lavar e secar os filmes, as análises de ângulo de contato foram realizadas novamente, Tabela 5.8, mostrando que os filmes tornaram-se mais




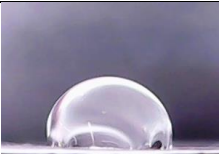
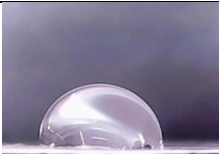






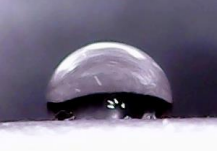
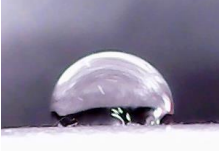

hidrofóbicos devido à remoção do sal na superfície, apresentando uma característica mais semelhante à blenda polimérica.

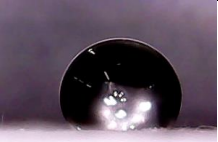
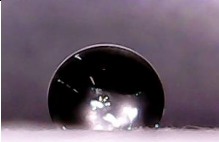




Os filmes tratados com Met e NaCl apresentaram maior molhabilidade quando obtidos com U.R. 80%, para os filmes tratados com CaCl<sub>2</sub> o efeito foi mais pronunciado quando a U.R. foi 30%.

Foi observado que os filmes contendo Met e NaCl, antes e após a lavagem não apresentaram mudanças expressivas no ângulo de contato, pois, de acordo com a tabela 5.7, foram observados indícios de que os sais estivessem dentro das fibras quando utilizada U.R. 80% e mesmo depois de lavadas os ângulos de contato permaneceram muito próximos, apesar da remoção do sal, como observado nas análises descritas anteriormente.

O comportamento dos filmes tratados com CaCl<sub>2</sub> foi bem semelhante ao que foi observado para o Ecovio<sup>®</sup> puro, ou seja, o aumento da umidade aumentou também a característica hidrofóbica da superfície, porém as alterações provocadas pela adição do sal podem ter colaborado com o leve aumento da molhabilidade das fibras.

**Tabela 5.8:** Análise de ângulo de contato das fibras de Ecovio<sup>®</sup> tratados com adição de Met, CaCl<sub>2</sub> e NaCl, U.R. de 30% e 80%, lavadas.

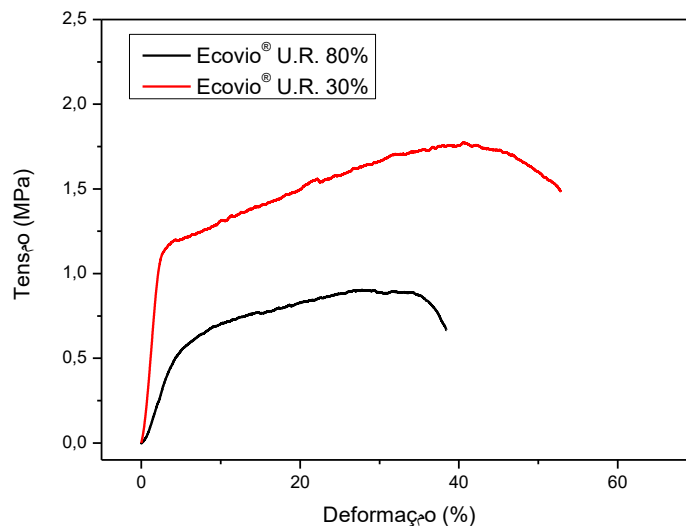
Amostras (lav.)	6"	5'	10'
Ecovio <sup>®</sup> + Met 30% U. R.	 $\theta = 105,95^\circ \pm 1,33$	 $\theta = 94,40^\circ \pm 0,77$	 $\theta = 88,62^\circ \pm 1,65$
Ecovio <sup>®</sup> + Met 80% U. R.	 $\theta = 79,08^\circ \pm 0,24$	 $\theta = 78,93^\circ \pm 0,24$	 $\theta = 67,29^\circ \pm 2,96$
Ecovio <sup>®</sup> + CaCl <sub>2</sub> 30% U. R.	 $\theta = 96,55^\circ \pm 0,05$	 $\theta = 89,13^\circ \pm 0,87$	 $\theta = 83,52^\circ \pm 0,50$
Ecovio <sup>®</sup> + CaCl <sub>2</sub> 80% U. R.	 $\theta = 103,94^\circ \pm 0,81$	 $\theta = 102,83^\circ \pm 0,39$	 $\theta = 100,27^\circ \pm 0,63$

Ecovio <sup>®</sup> + NaCl 30% U. R.			
	$\theta = 124,67^\circ \pm 4,18$	$\theta = 127,57^\circ \pm 5,96$	$\theta = 114,11^\circ \pm 4,13$
Ecovio <sup>®</sup> + NaCl 80% U. R.			
	$\theta = 107,02^\circ \pm 0,95$	$\theta = 92,51^\circ \pm 0,87$	$\theta = 91,64^\circ \pm 1,15$

Continuação: Tabela 5.8.

### 5.3.7 Análise mecânica

A resistência mecânica dos filmes de Ecovio<sup>®</sup> mostrou a interferência provocada pelo aumento da umidade no processo de eletrofiação, conforme pode ser observado na figura 5.34, verifica-se a modificação da resistência do material.



**Figura 5.34:** Curvas representativas do comportamento de tensão versus deformação das fibras de Ecovio<sup>®</sup> com variação da U.R.

Os valores de módulo de elasticidade ( $E$ ), limite de resistência elástica ( $\epsilon$ ) e tensão de ruptura ( $\sigma$ ), Tabela 5.9, demonstram que houve uma diminuição da elasticidade do material com o aumento da umidade relativa. De acordo com a tabela é possível observar que não houve alteração no módulo de elasticidade do material, mas por meio do limite de resistência elástica ( $\epsilon$ ) e da tensão de ruptura ( $\sigma$ ), podemos concluir que o aumento da umidade provocou a diminuição da resistência das fibras de Ecovio<sup>®</sup>, como observado nas imagens de MEV, as fibras obtidas com U.R. de 80% possuíam elevada porosidade, o que pode interferir diretamente na resistência do material.

**Tabela 5.9:** Módulo elástico, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de Ecovio<sup>®</sup> eletrofiadas com variação da U.R.

Amostras	Módulo de Elasticidade (E) MPa	Limite de Resistência Elástica ( $\epsilon$ )	Tensão de Ruptura ( $\sigma$ ) MPa
Ecovio <sup>®</sup> 30% U. R.	0,29±0,08	1,35±0,25	49±11
Ecovio <sup>®</sup> 80% U. R.	0,35±0,2	0,8±0,3	31±1

Os valor também foram obtidos para as fibras tratadas com Met, CaCl<sub>2</sub> e NaCl e variação de umidade, Tabela 5.10.

**Tabela 5.10:** Módulo elástico, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de Ecovio<sup>®</sup> eletrofiadas com adição de sais e variação da U.R.

Fibras lavadas		
Amostras (s/ lav.)	Limite de Resistência Elástica ( $\epsilon$ )	Tensão de Ruptura ( $\sigma$ ) MPa
Ecovio <sup>®</sup> + Met 30% U. R.	1,8 ± 0,2	48 ± 7
Ecovio <sup>®</sup> + Met 80% U. R.	1,30 ± 0,09	70 ± 10
Ecovio <sup>®</sup> + CaCl <sub>2</sub> 30% U. R.	1,95 ± 0,04	35,09 ± 3
Ecovio <sup>®</sup> + CaCl <sub>2</sub> 80% U. R.	2,3 ± 0,2	48,23 ± 7,09
Ecovio <sup>®</sup> + NaCl 30% U. R.	2,3 ± 0,7	34,02 ± 1,56
Ecovio <sup>®</sup> + NaCl 80% U. R.	2,6 ± 0,1	49,7 ± 1,4

De acordo com a Tabela 5.10, verificou-se que o comportamento da resistência e elasticidade das fibras tratadas com os sais não foi o mesmo que do Ecovio<sup>®</sup>, apesar de possuírem um diâmetro reduzido, a presença dos sais não provocou a mesma alteração na porosidade das fibras, deixando-as mais contínuas e com isso mais resistentes.

Todas as fibras obtidas com U.R. de 80% apresentaram maior resistência que as fibras obtidas com U.R. 30%, corroborando com as medidas do diâmetro das fibras, uma vez que foram obtidas fibras mais grossas com 80% de umidade relativa.

### 5.3.8 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Devido ao aumento expressivo da porosidade das fibras de Ecovio<sup>®</sup> obtidas com variação da umidade relativa de 30% para 80%, conforma imagens observadas nas imagens de MEV, foram realizadas análises de fisissorção da N<sub>2</sub> para verificar a contribuição desse efeito no aumento da área superficial do material por meio do método BET.

Como observado, na Tabela 5.11, a elevação da umidade provocou um aumento em aproximadamente 250% a área superficial do filme, assim como aumentou o diâmetro médio dos poros. Essa variação está associada diretamente ao efeito do acúmulo do vapor de água na superfície das fibras, formando poros após a evaporação da água, fenômeno também relatado em outras pesquisas que avaliaram a influência da U.R. no processo de eletrofiação [50, 69].

**Tabela 5.11:** Área superficial, tamanho médio e volume dos poros para fibras Ecovio<sup>®</sup> obtidas com variação de umidade.

Amostras	Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tamanho médio dos poros (nm)	Volume total dos poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Ecovio <sup>®</sup> U.R. 30%	3,71	2,91	2,70·10 <sup>-3</sup> (poros menores que 267,8 nm)
Ecovio <sup>®</sup> U.R. 80%	9,24	4,99	1,15·10 <sup>-2</sup> (poros menores que 573,4 nm)

De acordo com a IUPAC, os poros podem ser classificados em função do seu diâmetro, microporos possuem diâmetro inferiores à 2 nm, mesoporos têm diâmetro entre 2 e 50 nm, e macroporos são poros com diâmetro maior que 50 nm, a partir desta classificação é possível considerar que as fibras obtidas são mesoporosas devido ao tamanho médio apresentados pelos poros, independente de serem obtidas com U.R. 30% ou 80%.

Os resultados demonstraram então, que a umidade relativa do ambiente interfere na morfologia e características mecânicas das fibras de Ecovio<sup>®</sup> eletrofiadas puras ou quando adicionado sais à solução polimérica, resultado do acúmulo de vapor d'água nas fibras durante a formação das mesmas.

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho foi dividido em três partes, primeiro determinou-se os parâmetros de eletrofiação do Ecovio<sup>®</sup> puro, a partir da obtenção de fibras contínuas e homogêneas, verificou-se que as melhores condições foram obtidas com a concentração do polímero de 15% m.v<sup>-1</sup>, 12 cm a distância da agulha ao coletor e 14 kV a tensão aplicada, os mesmos parâmetros foram utilizados em todas as fibras produzidas.

Na segunda parte do trabalho foram avaliados os efeitos da adição de sais na produção de fibras de Ecovio<sup>®</sup> por eletrofiação, foram adicionados à solução polimérica sais de Met, CaCl<sub>2</sub> e NaCl, após a obtenção das fibras as mesmas foram lavadas com água ultra pura para que os sais fossem removidos. Os filmes foram caracterizados por análises de FTIR, TG/DTG, DRX, DSC, MEV e permitiram identificar a presença dos sais nas fibras antes da lavagem das fibras e após a lavagem, além da remoção dos sais, foram observadas possíveis modificações estruturais provocadas pelas diferentes interações entre os constituintes da blenda, PLA/PBAT. As fibras obtidas com CaCl<sub>2</sub> foram as que apresentaram mudanças importantes no aspecto cristalográfico e estrutural das fibras.

Na terceira etapa foi avaliado o efeito da umidade nas características morfológicas e mecânicas das fibras de Ecovio<sup>®</sup> obtidas com 30 e 80% de U.R.. As fibras foram caracterizadas por FTIR, TG/DTG, DRX, DSC, MEV, ângulo de contato, fisissorção de N<sub>2</sub> e análise mecânica. Além da variação da umidade as fibras também foram obtidas com a adição dos sais nas proporções definidas no trabalho anterior. Foi possível concluir que o aumento da umidade alterou principalmente as características morfológicas das fibras, sendo as fibras de menor diâmetro obtidas com umidade mais baixa. As mesmas alterações provocadas pela adição de sais as fibras foram observados com 80% de umidade relativa e a porosidade das fibras obtidas com esta umidade foi bem superior naquela formada apenas por Ecovio<sup>®</sup>, resultando numa área de superfície 250% maior da fibra obtida com U.R. de 80%, além do maior volume de poros.

Por fim, foi possível concluir que a adição de sais à solução polimérica e o aumento da umidade relativa durante a eletrofiação são responsáveis por provocar, principalmente, alterações morfológicas nas fibras, com redução dos diâmetros e aumento

da porosidade, e mudanças também na interação entre os monômeros da blenda, com isso esta pesquisa apresentou o comportamento das fibras de Ecovio<sup>®</sup> obtidas por eletrospinning frente à variação de alguns parâmetros, adição de sais à solução polimérica e variação da U.R., servindo como base para trabalhos futuros.

**REFERÊNCIAS**

- [1]. Soares R M D, Siqueira N M, Prabhakaram M P, Ramakrishna S. Electrospinning and electro spray of bio-based and natural polymers for biomaterials development. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;92:969-82.
- [2]. YOUNG R J L, P A. *Introduction to Polymers*. 2 ed 1991 1991. 453 p.
- [3]. Company B T C. Plástico biodegradável Ecovio®: derivado do milho e com várias possibilidades de aplicação.
- [4]. ECOVIO®. *Linha de polímeros biodegradáveis e compostáveis* 2014.
- [5]. Khatsee S, Daranarong D, Punyodom W, Worajittiphon P. Electrospinning polymer blend of PLA and PBAT: Electrospinnability-solubility map and effect of polymer solution parameters toward application as antibiotic-carrier mats: *Research Article* 2018. 46486 p.
- [6]. Wang X, Ding B, Li B. Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissue engineering. *Materials Today*. 2013;16(6):229-41.
- [7]. de Castro J G, Rodrigues B V M, Ricci R, Costa M M, Ribeiro A F C, Marciano F R, et al. Designing a novel nanocomposite for bone tissue engineering using electrospun conductive PBAT/polypyrrole as a scaffold to direct nanohydroxyapatite electrodeposition. *RSC Advances*. 2016;6(39):32615-23.
- [8]. Stepanyan R, Subbotin A V, Cuperus L, Boonen P, Dorschu M, Oosterlinck F, et al. Nanofiber diameter in electrospinning of polymer solutions: Model and experiment. *Polymer*. 2016;97:428-39.
- [9]. Costa R G F, Oliveira J E d, Paula G F d, Picciani P H d S, Medeiros E S d, Ribeiro C, et al. Eletrofição de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. *Polímeros*. 2012;22:170-7.
- [10]. Bjorge D, Daels N, De Vrieze S, Dejans P, Van Camp T, Audenaert W, et al. Performance assessment of electrospun nanofibers for filter applications. *Desalination*. 2009;249(3):942-8.
- [11]. Ingavle G, Leach J. *Advancements in Electrospinning of Polymeric Nanofibrous Scaffolds for Tissue Engineering* 2013.
- [12]. Huang Z-M, Zhang Y Z, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2003;63(15):2223-53.
- [13]. Miguel S P, Figueira D R, Simões D, Ribeiro M P, Coutinho P, Ferreira P, et al. Electrospun polymeric nanofibres as wound dressings: A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018;169:60-71.
- [14]. Benito J, Vidal J, Sánchez-Laínez J, Zornoza B, Téllez C, Martín S, et al. The fabrication of ultrathin films and their gas separation performance from polymers of intrinsic microporosity with two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) chain conformations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;536:474-82.

- [15]. Li S, Sun X, Li H, Yan S. The crystallization behavior of biodegradable polymer in thin film. *European Polymer Journal*. 2018;102:238-53.
- [16]. Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 2010;28(3):325-47.
- [17]. RENEKER D H, YARIN A L, FONG H, KOOMBHONGSE S. Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*. 2000;87(9):4531-47.
- [18]. Baji A, Mai Y-W, Wong S-C, Abtahi M, Chen P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*. 2010;70(5):703-18.
- [19]. Franco P Q, Silva J C, Borges J P. Produção de fibras de hidroxiapatite por electrofiação. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. 2010;22:57-64.
- [20]. 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*. 2018;11(8):1165-88.
- [21]. Li Y, Lim C T, Kotaki M. Study on structural and mechanical properties of porous PLA nanofibers electrospun by channel-based electrospinning system. *Polymer*. 2015;56:572-80.
- [22]. Alharbi H F, Luqman M, Fouad H, Khalil K A, Alharthi N H. Viscoelastic behavior of core-shell structured nanofibers of PLA and PVA produced by coaxial electrospinning. *Polymer Testing*. 2018;67:136-43.
- [23]. McKee M G, Wilkes G L, Colby R H, Long T E. Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters. *Macromolecules*. 2004;37(5):1760-7.
- [24]. COSTA R G F O, Juliano E. P.; PAULA, Gustavo F. de; PICCIANI, Paulo H. de S.; MEDEIROS, Eliton S. de; RIBEIRO, Cauê; MATTOSO, Luiz H.C. Eletrofiação de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. *Polímeros*. 2012;22:178-85.
- [25]. Lee K H, Kim H Y, Bang H J, Jung Y H, Lee S G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer*. 2003;44(14):4029-34.
- [26]. Guerrini L M, Branciforti M C, Bretas R E S, Oliveira M P d. Eletrofiação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. *Polímeros*. 2006;16:286-93.
- [27]. Kim G-T, Lee J-S, Shin J-H, Ahn Y-C, Hwang Y-J, Shin H-S, et al. Investigation of pore formation for polystyrene electrospun fiber: Effect of relative humidity. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2005;22(5):783-8.
- [28]. Ding J, Zhang J, Li J, Li D, Xiao C, Xiao H, et al. Electrospun polymer biomaterials. *Progress in Polymer Science*. 2019;90:1-34.
- [29]. CANEVAROLO JR. S V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª ed2006. 282 p.



- [30]. Kargarzadeh H, Huang J, Lin N, Ahmad I, Mariano M, Dufresne A, et al. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2018;87:197-227.
- [31]. Gajre)Kulkarni V, Butte K, Rathod S. Natural Polymers- A comprehensive Review2012. 1597-613 p.
- [32]. Reid M S, Villalobos M, Cranston E D. The role of hydrogen bonding in non-ionic polymer adsorption to cellulose nanocrystals and silica colloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017;29:76-82.
- [33]. Rudnik E. Chapter 2 - Compostable polymer materials — definitions, structures and methods of preparation. *Compostable Polymer Materials*. Amsterdam: Elsevier; 2008. p. 10-36.
- [34]. Rudnik E. Chapter 3 - Properties and applications. *Compostable Polymer Materials*. Amsterdam: Elsevier; 2008. p. 38-69.
- [35]. Bastioli C. *Handbook of Biodegradable Polymers*2005.
- [36]. Company. P I B T C. ecoflex® F Blend C12002013.
- [37]. Khan I, Chohan M, Mazumder M. *Polymer Blends*. 2018. p. 1-38.
- [38]. Thomas S, Y. G, Jyotishkumar P, editors. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*2015.
- [39]. Manias E, Utracki L A. *Thermodynamics of Polymer Blends*2014.
- [40]. Company. P I B T C. ecovio®F Blend C22242013.
- [41]. Company P I B T C. ecovio®F Film C22032013.
- [42]. Company P I B T C. ecovio®F Film C23322013.
- [43]. Qi Z, Yu H, Chen Y, Zhu M. Highly porous fibers prepared by electrospinning a ternary system of nonsolvent/solvent/poly(l-lactic acid). *Materials Letters*. 2009;63(3):415-8.
- [44]. Fashandi H, Karimi M. Pore formation in polystyrene fiber by superimposing temperature and relative humidity of electrospinning atmosphere. *Polymer*. 2012;53(25):5832-49.
- [45]. Katsogiannis K A G, Vladislavljević G T, Georgiadou S. Porous electrospun polycaprolactone (PCL) fibres by phase separation. *European Polymer Journal*. 2015;69:284-95.
- [46]. Bognitzki M, Czado W, Frese T, Schaper A, Hellwig M, Steinhart M, et al. Nanostructured fibers via electrospinning. *Advanced Materials*. 2001;13(1):70-2.
- [47]. Casasola R, Thomas N L, Trybala A, Georgiadou S. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. *Polymer*. 2014;55(18):4728-37.
- [48]. Lin D-J, Chang C-L, Huang F-M, Cheng L-P. Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO<sub>4</sub>/Water/DMF/PVDF system. *Polymer*. 2003;44(2):413-22.

- [49]. Casper C L, Stephens J S, Tassi N G, Chase D B, Rabolt J F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules*. 2004;37(2):573-8.
- [50]. Natarajan L, New J, Dasari A, Yu S, Manan M A. Surface morphology of electrospun PLA fibers: mechanisms of pore formation. *RSC Advances*. 2014;4(83):44082-8.
- [51]. Gupta A, Saquing C D, Afshari M, Tonelli A E, Khan S A, Kotek R. Porous Nylon-6 Fibers via a Novel Salt-Induced Electrospinning Method. *Macromolecules*. 2009;42(3):709-15.
- [52]. Wang Y, Wang B, Wang G, Yin T, Yu Q. A novel method for preparing electrospun fibers with nano-/micro-scale porous structures. *Polymer Bulletin*. 2009;63(2):259-65.
- [53]. Fan L, Xu Y, Zhou X, Chen F, Fu Q. Effect of salt concentration in spinning solution on fiber diameter and mechanical property of electrospun styrene-butadiene-styrene triblock copolymer membrane. *Polymer*. 2018;153:61-9.
- [54]. Nartetamrongsutt K, Chase G G. The influence of salt and solvent concentrations on electrospun polyvinylpyrrolidone fiber diameters and bead formation. *Polymer*. 2013;54(8):2166-73.
- [55]. Yu D-G, White K, Yang J-H, Wang X, qian W, Li Y. PVP nanofibers prepared using co-axial electrospinning with salt solution as sheath fluid. *Materials Letters*. 2012;67(1):78-80.
- [56]. Ding W, Wei S, Zhu J, Chen X, Rutman D, Guo Z. Manipulated Electrospun PVA Nanofibers with Inexpensive Salts2010. 958-65 p.
- [57]. Pelipenko J, Kristl J, Janković B, Baumgartner S, Kocbek P. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*. 2013;456(1):125-34.
- [58]. Lu P, Xia Y. Maneuvering the Internal Porosity and Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Yarns by Controlling the Solvent and Relative Humidity. *Langmuir*. 2013;29(23):7070-8.
- [59]. Zhang Q, Li M, Liu J, Long S, Yang J, Wang X. Porous ultrafine fibers via a salt-induced electrospinning method. *Colloid and Polymer Science*. 2012;290(9):793-9.
- [60]. Goes A M, Carvalho S, Oréface R L, Avérous L, Custódio T A, Pimenta J G, et al. Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita. *Polímeros*. 2012;22:34-41.
- [61]. Siyamak S, Ibrahim N, Abdolmohammadi S, Yunus W, Zaki Ab Rahman M. Effect of Fiber Esterification on Fundamental Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Biocomposites2012. 1327-46 p.
- [62]. S. Q. S. Amorin N, Rosa G, Fernandes Alves J, Franchetti S, Gonçalves S, Fachine G J M. Study of Thermodegradation and Thermostabilization of Poly( lactide acid) Using Subsequent Extrusion Cycles2014.
- [63]. Fahim F, Naseer A, Ahmed S, Sherazi S T H, Bhangar M I. A green approach for the determination of selected anti-diabetic drugs in pharmaceutical formulation by

- transmission FTIR spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2014;25:2032-8.
- [64]. TEAMSINSUNGVON A R, Yupaporn; JARUKUMJORN, Kasama. Editorial Board EO. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2014;53(17):ebi-ebi.
- [65]. Silverajah V S G, Ibrahim N, Zainuddin N, Yunus W, Hassan H. Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Olein Blend2012. 11729-47 p.
- [66]. Iozzi M A, Martins M A, Mattoso L H C. Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibras de sisal e carbonato de cálcio. *Polímeros*. 2004;14:93-8.
- [67]. Chiu H-T, Huang S-Y, Chen Y-F, Kuo M-T, Chiang T-Y, Chang C-Y, et al. Heat Treatment Effects on the Mechanical Properties and Morphologies of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-terephthalate) Blends. *International Journal of Polymer Science*. 2013;2013:11.
- [68]. Pereira R B, Morales A R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polímeros*. 2014;24:198-202.
- [69]. Park J-Y, Lee I-H. Relative Humidity Effect on the Preparation of Porous Electrospun Polystyrene Fibers2010. 3473-7 p.