

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

PATRÍCIA FERNANDA ROSSI

**Eletrofição de soluções de acetato de celulose usando
Tetraidrofurano/N,N-Dimetilformamida como solventes: propriedades
dos materiais obtidos**

São Carlos
2018

PATRÍCIA FERNANDA ROSSI

**Eletrofição de soluções de acetato de celulose usando
Tetraidrofurano/N,N-Dimetilformamida como sistema de solvente:
propriedades dos materiais obtidos**

Versão: «»

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Frollini

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

R831 Rossi, Patrícia Fernanda
e Eletrofiação de soluções de acetato de celulose usando Tetraidrofurano/N,N-Dimetilformamida como solventes: propriedades dos materiais obtidos / Patrícia Fernanda Rossi; orientadora Elisabete Frollini. São Carlos, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Acetato de celulose. 2. Nanopartículas de CdSe. 3. Eletrofiação. 4. Fibras ultrafinas. 5. Nanofibras. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **PATRÍCIA FERNANDA ROSSI**.

Título da dissertação: "Eletrificação de soluções de acetato de celulose usando tetraidrofurano/n,n-dimetilformamida com solventes: propriedade dos materiais obtidos".

Data da defesa: 04/10/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Associada Elisabete Frollini
(Orientadora)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC-USP)

Aprovada

Dra. Ligia Maria Manzine Costa
(Universidade Federal de Alagoas/UFAL)

Aprovada

Profa. Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC-USP)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado Rafael Salomão

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado Luís Fernando Costa Alberto

À minha família: Lucinéia, Valdecir,
Priscila, Caroline, Ana Laura,
Verinha, José Roberto e Pedro, por ter
permanecido ao meu lado, me
incentivando a percorrer este caminho, por
compartilhar de alegrias, angústias e dúvidas
estendendo suas mãos em momentos
difíceis. **Amo muito vocês!**

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, pela vida, pelas infinitas oportunidades e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

À minha orientadora Profa. Dra. Elisabete Frollini pela confiança depositada e pela orientação. Agradeço imensamente pela contribuição na minha formação pessoal e profissional.

Aos meus pais, Valdecir e Lucinéia, por esperarem ansiosamente minha chegada aos finais de semana oferecendo momentos prazerosos. Por todo tempo dedicado a mim, por se fazerem presentes no meu dia a dia, mesmo que distantes, e, principalmente por me ensinarem o verdadeiro significado de amor incondicional. Às minhas irmãs, Priscila e Caroline, pela cumplicidade, amizade e força. Sem vocês nada faria sentido. Obrigada por toda ajuda, carinho e por compartilharmos dos mesmos sentimentos de gratidão, partilha e humildade.

À minha sobrinha, Ana Laura, pela alegria que me proporciona, pelos carinhos recebidos e por ter chegado à nossa família proporcionando grande aprendizado. À minha segunda família, José Roberto, Verinha, Leonardo e Ana Gabriela, por todo apoio ao longo desses anos, pelo sentimento de carinho, amizade e confiança. Obrigada por permitir compartilhar de momentos incríveis com vocês. Sou muito grata por tudo.

Ao meu noivo Pedro Ernesto, por simplesmente tudo! Pelos 14 anos de cumplicidade. Obrigada pelo imenso apoio na conclusão dessa etapa e pelo incentivo da que está por vir. Você é meu maior exemplo! Agradeço por sempre estar ao meu lado, pelos ensinamentos, pelos cuidados, por me proporcionar felicidade, amizade, união e por me sentir tão amada. Você é o meu *tchan!*

Aos meus amigos (micos), por deixarem minha ida à Ibirá muito mais animada, por estarem sempre dispostos a tomar “uma”, pelos momentos incríveis que passamos juntos, pelo aprendizado e por me sentir muito querida entre vocês. Obrigada por sempre estarem presentes, isso torna minha caminhada em São Carlos mais fácil.

Amo vocês.

Aos amigos que conquistei nestes 2 anos e meio no laboratório, em especial, Reitiel, Rocolina, Ana e Lukete. Aprendi muito com vocês! Obrigada por tornarem essa caminhada mais prazerosa, pelo convívio animado e pelas *nights*. Um brinde a nós! Aos técnicos Luiz Ramos (IQSC), Márcio de Paula (IQSC) e Débora Balogh (IFSC),

agradeço pela paciência e dedicação na realização das análises térmicas e mecânicas, pela dedicação nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e pela disponibilidade para a realização das análises de ângulo de contato. Aos demais funcionários do Instituto de Química de São Carlos presentes na Central de Análises Químicas, Biblioteca Professor Dr. Johannes Rüdiger Lechat, Oficina Mecânica, Setor Financeiro, dentre outros setores. Obrigada pelos diversos serviços prestados;

Ao Instituto de Química de São Carlos e Programa Ciência e Engenharia de Materiais, pelo apoio institucional e infraestrutura;

À CNPq, pela bolsa concedida, à Capes e FAPESP, pelo suporte financeiro.

“Sem a curiosidade que me move, que me inquieta, que me insere na busca, não aprendo nem ensino.”

Paulo Freire

Resumo

ROSSI, P. F. **Eletrofição de soluções de acetato de celulose usando Tetraidrofurano/N,N-Dimetilformamida como solventes: propriedades dos materiais obtidos**. 2018. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

A eletrofição de soluções poliméricas pode levar à formação de mantas não tecidas (*mats*) constituídas por fibras ultrafinas e nanofibras. No presente estudo *mats* foram obtidos via eletrofição (temperatura ambiente, distância entre o coletor e a agulha de 22 cm, tensão de 25 kV e vazão de solução de $5,5 \mu\text{L min}^{-1}$) de soluções com diferentes % em massa (8%, 9%, 10%) de acetato de celulose (AC, grau de substituição de aproximadamente 2,5), e tetraidrofurano (THF) e dimetilformamida (DMF), combinados ou não, como solventes. A eletrofição de várias soluções de AC/THF e AC/DMF levou a formação de materiais cujas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram para AC/THF a presença de fibras achatadas (fitas) e *mats* frágeis, o que inviabilizou a retirada dos mesmos do coletor, e para AC/DMF uma quantidade significativa de defeitos (*beads*) não ocorrendo formação de *mats*. Novos testes foram realizados, utilizando misturas dos solventes THF e DMF, nas seguintes proporções em volume: 50/50, 65/35, 75/25, 85/15 e 95/05. Os *mats* gerados pela eletrofição de soluções AC_THF/DMF foram constituídos principalmente por fibras ultrafinas e poucos *beads* quando comparadas com as amostras AC/THF e AC/DMF, sendo possível remover esses materiais do coletor, possibilitando a avaliação de propriedades de tração, dentre outras. Os resultados de resistência à tração na ruptura indicaram um aumento na resistência conforme aumentou a concentração de cadeias de acetato de celulose nos *mats*. A solução contendo 9% AC e 75/25 (THF/DMF) levou a formação de um *mat* (AC_{9_75/25}) com menores quantidades de *beads* e predominância de nanofibras. Embora estes *mats* tenham sido obtidos a partir da eletrofição da mesma concentração de AC, as diferentes proporções de THF/DMF usadas levaram a formação de fibras com diferentes diâmetros [147 ± 19 nm (AC_{8_65/35}); 130 ± 15 nm (AC_{8_75/25}); 125 ± 16 nm (AC_{9_75/25}); 183 ± 29 nm (AC_{10_65/35}); 150 ± 19 nm (AC_{9_75/25_2}) e 76 ± 9 nm (AC_{9_75/25_2/CdSe})], e porosidade [$25 \pm 2\%$ (AC_{8_65/35}); $28 \pm 2\%$ (AC_{8_75/25}); $20 \pm 2\%$ (AC_{9_75/25}); $26 \pm 2\%$ (AC_{10_65/35}); $23 \pm 1\%$ (AC_{9_75/25_2}) e $23 \pm 2\%$ (AC_{9_75/25_2/CdSe})]. Os resultados da análise do ângulo de contato revelaram que os *mats* apresentaram superfícies com características hidrofóbicas [$138 \pm 7^\circ$ (AC_{8_65/35}); $130,9 \pm 0,6^\circ$ (AC_{8_75/25}); $116 \pm 10^\circ$ (AC_{9_75/25}) e $140 \pm 4^\circ$ (AC_{10_65/35})]. A solução 9% AC e 75/25 (THF/DMF) foi escolhida para experimentos utilizando 2 mL de solução eletrofiada (anteriormente 1 mL foi usado), bem como para investigações sobre propriedades ópticas conferidas aos *mats* pela adição de aproximadamente 2×10^2 nmol mL⁻¹ de nanopartículas de CdSe (diâmetro médio de 2.5 nm) suspensas em n-hexano. A partir da análise de UV-Vis, observou-se no espectro do *mat* AC_{9_75/25_2/CdSe} uma absorção que corresponde à região de absorção de *clusters* de CdSe. Ainda, a Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrou nanopartículas de CdSe bem dispersas ao longo das fibras presentes nos *mats*, os *quais* apresentam uma vasta gama de possíveis aplicações, como sistemas de filtração de ar e biossensores, por exemplo. A exploração realizada no presente trabalho permite que se avance o estudo visando à preparação de materiais com propriedades ainda melhores, incluindo as de tração e ópticas.

Palavras-chave: Acetato de celulose; Nanopartículas de CdSe; Eletrofição; Fibras ultrafinas; Nanofibras.

Abstract

ROSSI, P. F. **Electrospinning of cellulose acetate solutions using Tetrahydrofuran/N,N-Dimethylformamide as solvents: properties of the obtained materials.** 2018. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The electrospinning of polymer solutions can lead to non-woven mats consisting of ultrathin fibers and nanofibers. In this study, mats were obtained by electrospinning (room temperature, distance of 22 cm between the collector and needle, voltage of 25 kV and solution flow rate of $5.5 \mu\text{L min}^{-1}$) with different mass percentages (8wt%, 9wt%, 10wt%) of cellulose acetate (AC, substitution degree around 2.5), and tetrahydrofuran (THF) and dimethylformamide (DMF), combined or not, as solvents. The electrospinning of several AC/THF and AC/DMF solutions resulted in the formation of materials whose Scanning Electron Microscopy images showed the presence of flat fibers (ribbons) and fragile mats, which hindered the removal of the mats from the collector, and for AC/DMF it was observed a significant amount of beads that prevented the mats formation. Thus, it was impossible to characterize such materials by techniques that require the removal of the material from the collector, such as tensile properties. New experiments were performed using mixtures of THF and DMF in the following volume ratios: 50/50, 65/35, 75/25, 85/15 and 95/05. The mats generated by AC_THF/DMF electrospinning were mainly composed of ultrathin fibers, and a few beads were observed when compared to the ones prepared from AC/THF and AC/DMF solutions. It was possible to remove these materials from the collector, allowing the evaluation of tensile properties and others, making possible the achievement of the goal of this study. The results of tensile strength at break indicated an increase in the strength as the concentration of cellulose acetate chains increased in the mats. The solution containing 9% of AC and 75/25 (THF/DMF) led to the formation of a mat ($\text{AC}_{9_75/25}$) with small amounts of beads and predominance of nanofibers. Although these mats were obtained from the electrospinning of the same concentration of AC, the different proportions of THF/DMF used led to the formation of fibers with different diameters [$147 \pm 19 \text{ nm}$ ($\text{AC}_{8_65/35}$); $130 \pm 15 \text{ nm}$ ($\text{AC}_{8_75/25}$); $125 \pm 16 \text{ nm}$ ($\text{AC}_{9_75/25}$); $183 \pm 29 \text{ nm}$ ($\text{AC}_{10_65/35}$); $150 \pm 19 \text{ nm}$ ($\text{AC}_{9_75/25_2}$) and $76 \pm 9 \text{ nm}$ ($\text{AC}_{9_75/25_2/\text{CdSe}}$)], and porosity [$25 \pm 2\%$ ($\text{AC}_{8_65/35}$); $28 \pm 2\%$ ($\text{AC}_{8_75/25}$); $20 \pm 2\%$ ($\text{AC}_{9_75/25}$); $26 \pm 2\%$ ($\text{AC}_{10_65/35}$); $23 \pm 1\%$ ($\text{AC}_{9_75/25_2}$) and $23 \pm 2\%$ ($\text{AC}_{9_75/25_2/\text{CdSe}}$)]. The contact angle analysis revealed that the mats presented surfaces with hydrophobic characteristics [$138 \pm 7^\circ$ ($\text{AC}_{8_65/35}$); $130.9 \pm 0.6^\circ$ ($\text{AC}_{8_75/25}$); $116 \pm 10^\circ$ ($\text{AC}_{9_75/25}$) and $140 \pm 4^\circ$ ($\text{AC}_{10_65/35}$)]. The solution containing 9% of AC and 75/25 (THF/DMF) was chosen to perform experiments using 2 mL of the electrospinning solution (previously it was used 1 mL), as well as to investigate optical properties acquired by the mats by adding approximately $2 \times 10^2 \text{ nmol mL}^{-1}$ of CdSe nanoparticles (mean diameter 2.5 nm) suspended in n-hexane. The UV-Vis analysis showed absorption in the same region of the CdSe clusters in the spectrum of the $\text{AC}_{9_75/25_2/\text{CdSe}}$ mat. Furthermore, the transmission electron microscopy showed CdSe nanoparticles well dispersed along the fibers. These results point to several possible applications, such as air filtration systems and biosensors. The exploration carried out here will allow the advance of studies concerning the preparation of materials with better properties, including the tensile and optics ones.

Keywords: Cellulose acetate; CdSe nanoparticles; Electrospinning; Ultrathin fibers; Nanofibers.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura da Celulose.....	27
Figura 2: Representação esquemática das ligações hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.	28
Figura 3: Estrutura do acetato de celulose.....	30
Figura 4: Representação esquemática de algumas formas para nano-objetos.....	32
Figura 5: Número de trabalhos publicados e indexados na base de dados SCOPUS utilizando a palavra-chave "Electrospinning".....	32
Figura 6: Representação esquemática de um sistema de eletrofiação.....	33
Figura 7: Fluxograma do procedimento experimental para a síntese de nanopartículas de CdSe.	44
Figura 8: Aparato de eletrofiação.....	47
Figura 9: Espectro na região do infravermelho do Acetato de celulose.....	53
Figura 10: Espectro de 1H RMN do Acetato de Celulose.	54
Figura 11: Difratoograma do Acetato de Celulose.	55
Figura 12: Curvas TGA e dTGA do acetato de celulose (atmosfera de N ₂ , fluxo de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹).	57
Figura 13: Curva DSC do Acetato de Celulose (atmosfera de N ₂ , fluxo de 50 mL.min ⁻¹ , razão de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ e intervalo de temperatura de 25 a 450°C).....	58
Figura 14: Micrografias dos materiais obtidos a partir de soluções de acetato de celulose 8, 9 e 10% em DMF e THF. Voltagem: 25 kV, Vazão: 5,5 µL min ⁻¹ e Distância: 22 cm.	61
Figura 15: Histogramas dos diâmetros das estruturas globulares a) AC _{8_DMF} , AC _{9_DMF} e AC _{10_DMF} e largura das fibras com formato de fitas b) AC _{8_THF} , AC _{9_THF} e AC _{10_THF}	62
Figura 16: (a) Diâmetro médio das estruturas globulares e largura média das fibras com morfologia com fitas e (b) Porosidade média dos materiais obtidos via eletrofiação.	63
Figura 17: Micrografia dos <i>mats</i> obtidos via eletrofiação das soluções contendo acetato de celulose 8, 9 e 10% (em massa) e diferentes proporções dos solventes THF/DMF. Voltagem: 25 kV, Vazão de fluxo: 5,5 µL min ⁻¹ e distância entre a ponta da agulha e o coletor: 22 cm.	67
Figura 18: Histogramas do diâmetro de fibra dos <i>mats</i> AC _{8_65/35} , AC _{8_75/25} , AC _{9_75/25} e AC _{10_65/35}	68
Figura 19: (a) Diâmetro médio das fibras e (b) Porosidade média dos <i>mats</i> obtidos via eletrofiação.	69
Figura 20: Espectros de IV para os <i>mats</i> AC _{8_65/35} , AC _{8_75/25} , AC _{9_75/25} e AC _{10_65/35}	71
Figura 21: Curvas (a) TG e (b) dTGA para os <i>mats</i> AC _{8_65/35} , AC _{8_75/25} , AC _{9_75/25} e AC _{10_65/35} (atmosfera de N ₂ , fluxo de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹).	72
Figura 22: Curvas DSC para os <i>mats</i> AC _{8_65/35} , AC _{8_75/25} , AC _{9_75/25} e AC _{10_65/35} (atmosfera de N ₂ , fluxo de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹).	73
Figura 23: (a) Resistência à tração na ruptura, (b) Módulo de Young e (c) Alongamento na ruptura	

para os <i>mats</i> AC _{8_65/35} , AC _{8_75/25} , AC _{9_75/25} e AC _{10_65/35}	75
Figura 24: Ângulo de contato de avanço (máximo) e imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície dos <i>mats</i>	77
Figura 25: Micrografia dos <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe} . Voltagem: 25 kV, Vazão: 5,5 µL min ⁻¹ e distância entre a ponta da agulha e o coletor: 22 cm.	79
Figura 26: Histogramas do diâmetro de fibra dos <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	80
Figura 27: (a) Diâmetro médio das fibras e (b) Porosidade média dos <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	80
Figura 28: Espectros de IV para os <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	81
Figura 29: Curvas (a) TGA e (b) dTGA para os <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe} (atmosfera de N ₂ , fluxo de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹).....	82
Figura 30: Curvas DSC para os <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe} (atmosfera de N ₂ , fluxo de 50 mL min ⁻¹ , razão de aquecimento de 5°C min ⁻¹).	83
Figura 31: (a) Resistência à tração na ruptura, (b) Módulo de Young e (c) Alongamento na ruptura para os <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	85
Figura 32: Ângulo de contato de avanço (máximo) e imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície dos <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	86
Figura 33: micrografias via MET dos <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	87
Figura 34: Espectro de absorção UV-Vis do <i>mat</i> AC _{9_75/25_2/CdSe}	88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição das soluções de acetato de celulose em soluções de DMF e THF e THF/DMF..	48
Tabela 2: Principais bandas de absorção do acetato de celulose.....	53
Tabela 3: Grau de substituição (GS) do acetato de celulose calculado a partir da Equação 2.	55
Tabela 4: Valores obtidos para cálculo do índice de cristalinidade.	56
Tabela 5: Resultado obtido via TGA para o acetato de celulose.	57
Tabela 6: Massas molares numérica média (Mn) e ponderal média (Mw) do acetato de celulose.....	59
Tabela 7: Viscosidade dinâmica média das soluções usadas para eletrofiação.	63
Tabela 8: Viscosidade dinâmica das soluções usadas na eletrofiação.	66
Tabela 9: Temperaturas características de decomposição térmica e perdas de massas correspondentes para os <i>mats</i> AC _{8_65/35} , AC _{8_75/25} , AC _{9_75/25} e AC _{10_65/35}	72
Tabela 10: Valores obtidos no ensaio de resistência à tração para os <i>mats</i> AC _{8_65/35} , AC _{8_75/25} , AC _{9_75/25} e AC _{10_65/35}	74
Tabela 11: Viscosidade dinâmica das soluções dos <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	79
Tabela 12: Temperaturas características de decomposição térmica e perdas de massas correspondentes para os <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	82
Tabela 13: Valores obtidos no ensaio de resistência à tração para os <i>mats</i> AC _{9_75/25_2} e AC _{9_75/25_2/CdSe}	84

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

- **AC** – Acetato de celulose
- **ACA** – Ângulo de contato de avanço
- **AgNO₃** – nitrato de prata
- **ATR-FTIR** – Espectroscopia de Reflexão Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
- **Beads** – Defeito tipo gota
- **CdSe** – seleneto de cádmio
- **DMA** – Análise dinâmico-mecânica
- **DMF** – N,N-Dimetilformamida
- **DMSO-d₆** – Dimetilsulfóxido deuterado
- **DRX** – Difração de Raios X
- **DSC** – Calorimetria Exploratória Diferencial
- **dTGA** – Derivada termogravimétrica
- **E'** – Módulo de armazenamento
- **GPC** – Cromatografia por Exclusão de Tamanho
- **GS** – Grau de substituição
- **I_c** – Índice de cristalinidade
- **I_{H,metila}** – Integral do pico dos prótons metílicos do substituinte acetato
- **I_{H,UAG}** – Integral do pico dos prótons da unidade anidroglicosídica (UAG)
- **I_{máx}** – Intensidade no pico cristalino máximo
- **I_{mín}** – Intensidade no pico mínimo de difração
- **ISO** – Organização Internacional de Normalização (*International Organization for Standardization*)
- **K** – Constante viscosimétrica
- **MAT** – Não-tecido
- **MET** – Microscopia eletrônica de transmissão
- **MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- **M_n** – Massa molar numérica média
- **M_w** – Massa molar ponderal média
- **NPs** – nanopartículas
- **PVA** – [poly(vinylalcohol)]
- **PVP** – polivinilpirrolidona
- **RMN¹H** – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

- **t** – tempo de escoamento da esfera
- **T_f** – Temperaturas final de decomposição.
- **TFA** – Ácido trifluoroacético
- **T_g** – Temperatura de transição vítrea
- **TGA** – Termogravimetria
- **THF** – Tetraidrofurano
- **T_i** – Temperaturas inicial de decomposição
- **T_p** – Temperatura do pico na curva dTG.
- **UAG** – Unidade Anidroglicosídica
- **UV-Vis** – Espectroscopia na região ultravioleta visível
- **μ** – Viscosidade dinâmica
- **ρ_{esfera}** – Densidade da esfera
- **ρ_{solução}** – Densidade da solução

SUMÁRIO

Contextualização do Estudo Realizado	25
1. Introdução	27
1.1. Celulose	27
1.1.1. Ésteres de Celulose	28
1.1.2. Acetato de Celulose.....	29
1.2. Eletrofiação	30
1.2.1. Fundamentos da Técnica de Eletrofiação	33
1.2.2. Eletrofiação de Acetato de Celulose	38
1.2.2.1. Eletrofiação de soluções de acetato de celulose contendo nanopartículas.....	39
1.2.2.2. Nanopartículas de Seleneto de Cádmio (CdSe).....	40
2. Objetivos	42
3. Experimental	42
3.1. Materiais	42
3.1.1. Síntese das Nanopartículas de CdSe	43
3.2. Métodos	44
3.2.1. Caracterização do Acetato de Celulose de Partida	44
3.2.1.1. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	44
3.2.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Prótons (RMN ¹ H).....	45
3.2.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
3.2.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	45
3.2.1.5. Difração de Raios X (DRX).....	45
3.2.1.6. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (Size Exclusion Chromatography, SEC)	46
3.2.2. Eletrofiação	46
3.2.2.1 Determinação da viscosidade dinâmica das soluções	49
3.2.3. Caracterização das mantas não-tecidas (<i>mats</i>)	49

3.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.2.3.2. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	50
3.2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
3.2.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.2.3.5. Ângulo de Contato	50
3.2.3.6. Ensaio de resistência à tração	50
3.2.4. Caracterização dos <i>mats</i> contendo nanopartículas	51
3.2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.2.4.2. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	51
3.2.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
3.2.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	51
3.2.4.5. Ângulo de Contato (AC)	51
3.2.4.6. Ensaio de resistência à tração	51
3.2.4.7. Espectroscopia na região UV-Vis	51
3.2.4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	52
4. Resultados e Discussão	52
4.1. Caracterização do Acetato de Celulose de Partida	52
4.1.1. Espectroscopia de reflexão atenuada na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	52
4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Prótons (¹ H RMN).....	54
4.1.3. Difração de Raios X (DRX)	55
4.1.4. Termogravimetria (TGA)	56
4.1.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	58
4.1.6. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	59
4.2. Eletrofiação de soluções de acetato de celulose	60
4.2.1 Uso de DMF e THF como solventes	60

4.3. Sistema de solvente misto (THF/DMF)	65
4.3.1. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	71
4.3.2. Termogravimetria (TGA)	71
4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	73
4.3.4. Ensaio de resistência à tração	74
4.3.5. Ângulo de Contato	76
4.4. Mats baseados em acetatos de celulose e nanopartículas de CdSe	78
4.4.1. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	81
4.4.2. Termogravimetria (TGA)	82
4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	83
4.4.4. Ensaio de resistência à tração	84
4.4.5. Ângulo de Contato (AC).....	86
4.4.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	87
4.4.7. Espectroscopia na região UV-Vis.....	88
5. Conclusões	89
6. Referências Bibliográficas	91

Contextualização do Estudo Realizado

O desenvolvimento de pesquisas utilizando polímeros derivados de fontes renováveis tem ganhado destaque como uma possível alternativa à substituição de polímeros não biodegradáveis provenientes de fontes fósseis, devido ao longo tempo de degradação dos mesmos no meio ambiente, dentre outros aspectos.

Esses novos materiais podem se inserir no contexto de biorrefinaria, consistindo na exploração dos recursos naturais para a produção integrada de energia, combustíveis e insumos materiais/químicos. Neste sentido, o Brasil, um dos maiores produtores agrícolas, apresenta um grande potencial em biomassa, liderando principalmente programas de biocombustíveis, bem como produção de produtos originados de biomassa, como celulose e derivados, amido, óleos vegetais, dentre outros (VAZ Jr., 2017).

Destacam-se os polissacarídeos como uma alternativa para a substituição de materiais provenientes das fontes fósseis. A síntese de derivados de celulose com aplicações diversificadas tem sido alvo de estudos, devido ao fato de a celulose ser oriunda de fontes renováveis, além de ser um polímero abundante e biodegradável (PERES DE PAULA; LACERDA; FROLLINI, 2008; MORGADO, FROLLINI, 2011). Tais características, associadas a sua versatilidade e baixo custo, conferem à celulose um grande potencial para seu uso em indústria, bem como material de partida para a preparação de materiais.

A nanotecnologia tem como foco principal a caracterização, fabricação, manipulação e aplicação de materiais na escala nanométrica (SAHOO et al., 2007). Os materiais que constituem essa escala apresentam propriedades funcionais únicas não encontradas na escala macro, devido à maior área de superfície por massa comparada com partículas de tamanho maior da mesma estrutura (CHAU et al., 2007).

Com o objetivo de fornecer novas propriedades específicas aos materiais poliméricos, a adição de nanopartículas na preparação de materiais poliméricos, como o acetato de celulose, tem se difundido em diversas áreas de estudos e de aplicações, tais como biotecnologia, engenharia de tecidos, bio-sensoriamento, biorremediação, têxtil, entre outros (KONWAHR; KARAK; MISRA, 2013).

Dentre as diversas técnicas para a produção de materiais nas escalas

submicrométricas e nanométricas, a técnica de eletrofiação vem ganhando destaque devido a sua versatilidade em permitir a preparação de fibras contínuas com diâmetros que podem variar na ordem de micrômetros até alguns nanômetros (NGADIMAN et al., 2013; CHENG et al., 2017).

No presente estudo, mantas não tecidas (*mats*) foram preparadas via eletrofiação, a partir de soluções de acetato de celulose, usando como solvente THF e DMF, combinados ou não, contendo ou não nanopartículas de CdSe, visando explorar condições que otimizassem as propriedades finais dos materiais obtidos.

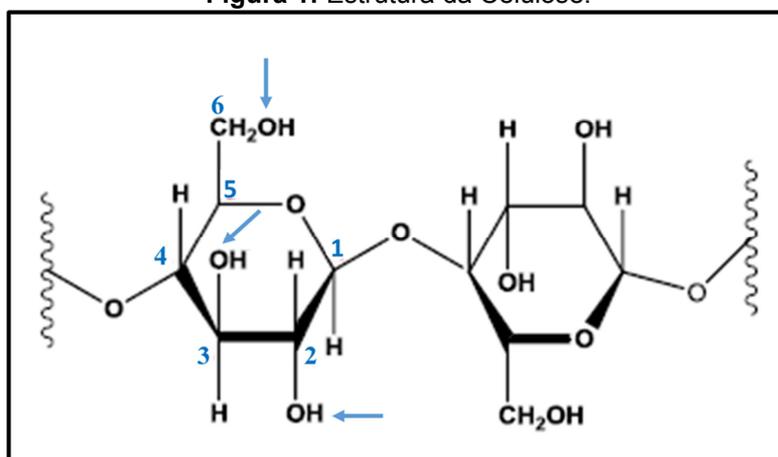
1. Introdução

1.1. Celulose

A celulose é o constituinte estrutural mais abundante presente na parede celular da maioria das plantas, resultando em uma fonte inesgotável de matéria-prima para a demanda crescente de biopolímeros. Trata-se do polímero de origem vegetal com maior abundância no mundo, representando cerca de 1,5 trilhões de toneladas do total de biomassa produzido anualmente (KIM *et al.*, 2015).

A celulose é composta por uma cadeia linear de moléculas de glicose, sendo as unidades que formam a cadeia de celulose chamadas de unidade anidroglicosídica (UAG) e, ao longo da cadeia de celulose (Figura 1), encontram-se como unidade repetitiva dois anéis de anidroglicose $[(C_6H_{12}O_6)_n]$, em que n depende da fonte em que a celulose foi obtida], também conhecida como celobiose. A ligação entre os anéis de anidroglicose ocorre via ligação glicosídica β -(1 \rightarrow 4), que corresponde à ligação covalente de um átomo de oxigênio entre o carbono C1 de um anel de glicose e o carbono C4 de um anel adjacente (ligação 1-4) (LAVOINE *et al.*, 2012).

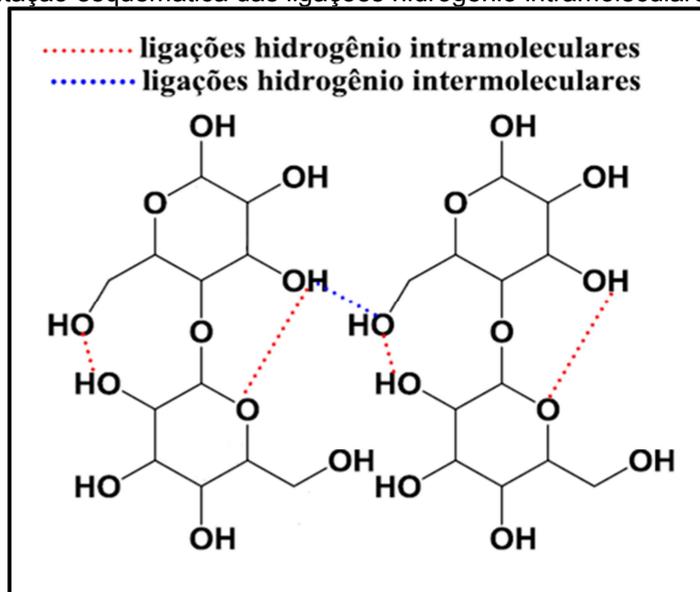
Figura 1: Estrutura da Celulose.



Fonte: Adaptação de Passos (2017).

A configuração linear da cadeia de celulose está relacionada à estabilização das ligações via ligação hidrogênio intramolecular (Figura 2), que ocorre entre os grupos hidroxilas e os oxigênios dos anéis adjacentes. Logo, esta rede de estabilização de hidrogênio intra e intermolecular faz da celulose um polímero estável (Figura 2), conferindo uma alta rigidez às fibrilas de celulose. (TASHIRO; KOBAYASHI, 1991).

Figura 2: Representação esquemática das ligações hidrogênio intramoleculares e intermoleculares.



Fonte: Adaptação de Rodrigues (2014).

1.1.1. Ésteres de Celulose

O principal interesse em converter a celulose em ésteres de celulose deve-se à decomposição abaixo do ponto de fusão desse polissacarídeo, o que torna impossível seu processamento no estado fundido e, também, à sua insolubilidade em água e em muitos outros solventes, devido às ligações de hidrogênio presentes em sua estrutura (KLEMM *et al.*, 2004). Assim, a produção de ésteres a partir da celulose permite que materiais possam ser processados no estado fundido, ou ainda, solubilizados de forma mais fácil (KOSAKA, 2007_A).

As propriedades dos ésteres de celulose deve-se à natureza do grupo introduzido, sendo usualmente caracterizada pelo seu grau de substituição (GS), que se refere ao número médio de hidroxilas modificadas nas unidades anidroglicosídicas (UAG), e que pode variar entre 0 (celulose não modificada) e 3 (celulose completamente modificada) (BAETS; VANDAMME; STEINKUCHEL, 2002). A introdução desses grupos rompe as ligações hidrogênio e introduz novas interações envolvendo os substituintes. Como consequência, os derivados de celulose, em geral, tornam-se solúveis em uma maior quantidade de solventes (GILBERT, 1994; EDGAR *et al.*, 2001; HEINZE; LIEBERT, 2001).

Os ésteres de celulose são largamente utilizados desde espessantes em cosméticos e produtos alimentícios, até membranas para controle de liberação de drogas, aditivos, adesivos ou ainda, na imobilização de biomoléculas (HO; WAUCHOPE, 2002; MOHAMMADI; SALJOUGH, 2009; AMIM JR *et al.*, 2010; LI *et*

al., 2013).

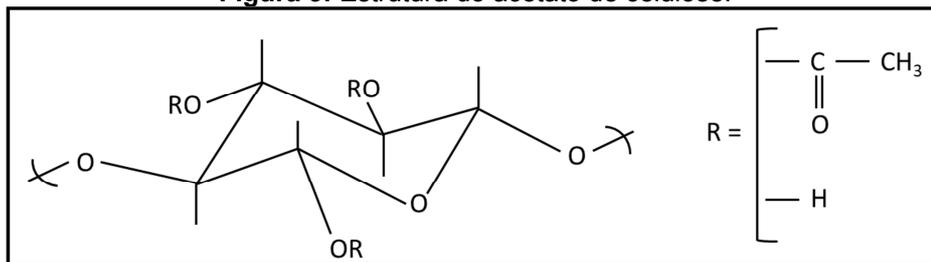
Outra importante aplicação dos ésteres de celulose tem sido na aplicação de materiais termoplásticos, em que seus estudos são direcionados ao desenvolvimento de materiais com elevado desempenho mecânico, baseados em recursos renováveis (EDGAR *et al.*, 2001; MORGADO; FROLLINI, 2011; ALMEIDA *et al.*, 2013). Tais investigações envolvem, por exemplo, a produção de ésteres de cadeia longa (RODRIGUES *et al.*, 2014), ou ainda, o desenvolvimento de blendas destes com outros polímeros (XU *et al.*, 2012).

O acetato de celulose destaca-se como um dos mais importantes ésteres devido a sua ampla aplicação tais como filmes, para fabricação de embalagens e membranas; revestimento de superfícies (pois são capazes de diminuir o tempo de secagem, aumentar a velocidade de escoamento e a estabilidade à luz IV); fibras têxteis; compostos de moldagem plástica, como armações de óculos e cabos de ferramentas e ainda, aplicados em formulações farmacêuticas e instrumentos médicos (RINAUDO, 2000; EDGAR, 2007; PERES DE PAULA; LACERDA; FROLLINI, 2008).

1.1.2. Acetato de Celulose

A primeira acetilação da celulose foi realizada em 1865 por Schutzenberg e desde então permaneceu sob interesse acadêmico, sendo usado para fins industrial por volta de 1894. No entanto, o desenvolvimento comercial foi muito limitado devido ao uso de solventes relativamente tóxicos e caros. Somente em 1954 o uso desse polímero tornou-se viável tanto para a produção de fibras, como para filmes (SAUNDERS, 1988).

Os acetatos de celulose, como já mencionado, são considerados os derivados de celulose com o maior campo de aplicações tecnológicas. Aplicações específicas dependem das propriedades dos acetatos, que são ditadas, principalmente, pelo GS e pela distribuição dos substituintes ao longo da cadeia de celulose (BLACHECHEN; SOUZA; PETRI, 2012). A Figura 3 apresenta a unidade estrutural do acetato de celulose.

Figura 3: Estrutura do acetato de celulose.

Fonte: Adaptação de Morgado (2009).

No caso dos acetatos de celulose, o GS refere-se ao número médio de grupos acetatos que são introduzidos nas unidades de glicose que constituem uma cadeia. A distribuição dos substituintes ao longo de uma cadeia é determinada, principalmente, pela acessibilidade aos grupos hidroxilas e pela diferença de reatividade entre os grupos hidroxilas. Assim, no caso da celulose a ordem de reatividade usual é primeiramente no grupo OH(6), grupo mais reativo, pois está ligado a um carbono primário e é menos impedido estericamente, enquanto que em OH(3) está presente a ligação hidrogênio intramolecular, a qual é mais difícil de ser rompida. Logo, considera-se que o grupo OH(6) é mais reativo comparativamente aos grupos OH(2) e OH (3) (Figura 1), sucessivamente, da celulose (GILBERT, 1994).

A aplicação dos ésteres dependerá, especificamente, do tipo de substituinte e do grau de substituição (BLACHECHEN; SOUZA; PETRI, 2012), uma vez que a introdução desses substituintes na estrutura da celulose altera significativamente algumas propriedades do polímero, tais como densidade, rede de ligações hidrogênio, volume molar, capacidade calorífica, transição vítrea, estabilidade térmica, dentre outras (BOCHEK; KALYUZHNYAYA, 2002).

1.2. Eletrofiação

O desenvolvimento crescente de materiais na escala nano tem sido uma escolha promissora frente à possibilidade de obtenção de materiais significativamente melhorados e com excelentes propriedades, tais como propriedades mecânicas superiores, elevada área superficial, ou ainda grande variedade de propriedades/funcionalidades superficiais (RIVERO *et al.*, 2015; PENG *et al.*, 2016). Nanomateriais inorgânicos, especificamente as nanopartículas, apresentam uma grande dependência entre suas dimensões e forma com as suas

propriedades magnéticas, óticas e eletrônicas. Assim, a necessidade pelo ajuste de propriedades para o controle de tamanho faz da nanociência uma área de importância significativa (SMITH; NIE, 2010).

Nesta direção, estudos estão sendo desenvolvidos ao longo dos anos utilizando nanomateriais fibrosos, os quais muitas vezes são multifuncionais, apresentando diferentes formas de aplicações como no setor eletrônico, em supercapacitores (LIU *et al.*, 2017), no setor energético, em células de combustíveis e armazenamento de hidrogênio (PENG *et al.*, 2016), no setor biológico/médico, como engenharia de tecidos, dispositivos médicos e próteses neurológicas (GABRIEL *et al.*, 2017) e ainda, em outros setores como o da biotecnologia, para aplicações em membranas de filtração, por exemplo (BAE; BAEK; CHOI, 2016).

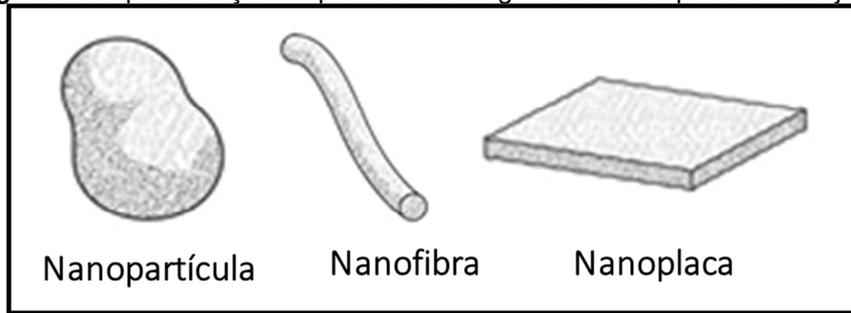
Diversas técnicas são utilizadas para a produção de fibras poliméricas em escalas submicrométricas (entre 101 nm e 999 nm) e nanométricas (≤ 100 nm), dentre elas, destaca-se a eletrofiação, uma técnica relativamente simples e versátil com a finalidade de produzir fibras contínuas com diâmetros que podem variar na ordem de micrômetros até alguns nanômetros (AGARWAL *et al.*, 2008).

De acordo com a terminologia normativa determinada pela norma ISO/TS 27687 (publicada em Setembro/2008) ["Nanotechnology – terminology and definitions for the “nano-objects”, i.e., Nanoparticle, nanofiber and nanoplate” (Figura 5)] têm-se por definição de nano-objetos:

- (i) Nano: intervalo de dimensão entre 1 e 100 nm;
- (ii) Objetos nano: materiais com uma, duas ou três dimensões no domínio nano.

Na Figura 4 observa-se que a nanopartícula é um nanomaterial que possui suas três dimensões na escala nano, ao passo que as nanofibras são nano-objetos com duas dimensões na escala nano, sendo a terceira dimensão significativamente superior e ainda, a nanoplaca, que apresenta apenas uma de suas dimensões na escala nano.

Figura 4: Representação esquemática de algumas formas para nano-objetos.

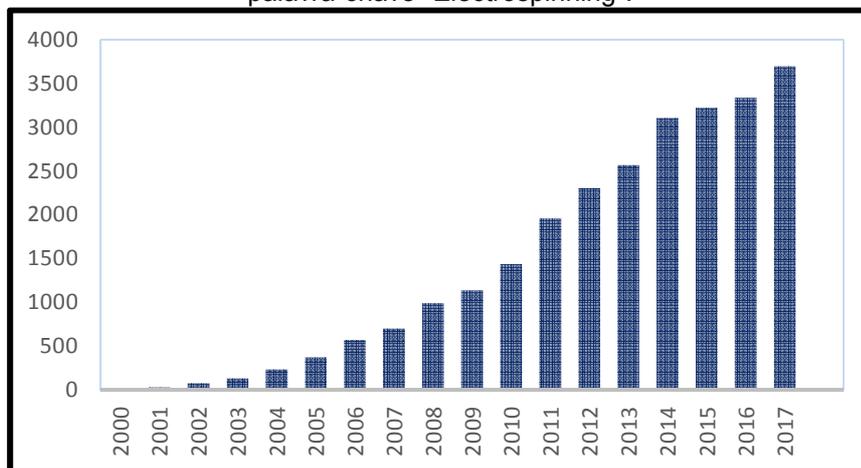


Fonte: Adaptação de <https://ansidotorg.blogspot.com.br/2015/09/nanotechnology-standards.html#ref>.

A definição de fibras ultrafinas, como adotado por alguns autores (HUANG *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2017), se dá àquelas com espessuras no intervalo entre 100 nm a 1000 nm.

Como exemplo de relevância do uso da técnica de eletrofiação, a Figura 5 apresenta o crescente número de trabalhos publicados e indexados na base de dados SCOPUS envolvendo a palavra-chave “*Electrospinning*”, no período de 2000 a Dezembro de 2017.

Figura 5: Número de trabalhos publicados e indexados na base de dados SCOPUS utilizando a palavra-chave “Electrospinning”.



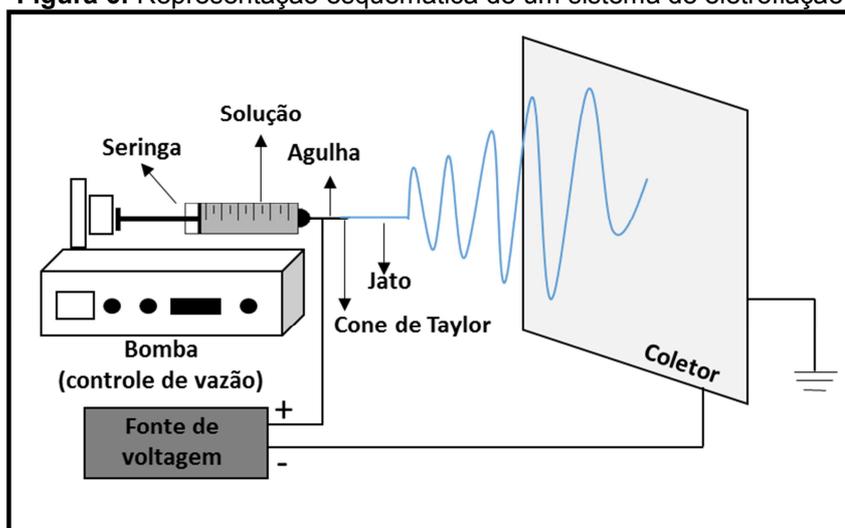
Fonte: Autoria própria.

A Figura 5 mostra que nos intervalos entre 2000 e Dezembro de 2017 houve um crescimento significativo no número de trabalhos publicados e indexados na base de dados (16 para 3697, respectivamente), evidenciando a relevância e o crescente uso da técnica de eletrofiação para a preparação de novos materiais. **No presente estudo, a técnica de eletrofiação foi utilizada para a preparação de mats a partir de soluções de acetato de celulose.**

1.2.1. Fundamentos da Técnica de Eletrofiação

A técnica de eletrofiação fundamenta-se em um método simples e versátil para a produção de fibras, a partir do estiramento das cadeias poliméricas presentes em um jato (carregado eletricamente) de uma solução viscosa, podendo incluir também blendas e compósitos poliméricos (ou ainda, polímero fundido, dependendo da configuração do equipamento de eletrofiação). Tal produção é devido à repulsão eletrostática entre as cargas de superfície e a evaporação do solvente, no caso do uso de soluções (LI; XIA, 2004; NISTA *et al.*, 2012). Deste modo, fibras sub-micrométricas e fibras nanométricas são formadas a partir da aplicação de um campo eletrostático de alta voltagem (1- 45 kV, usualmente), o qual é operado entre uma agulha metálica (com diâmetro variável) e um coletor metálico. A Figura 6 apresenta de forma esquemática um sistema de eletrofiação.

Figura 6: Representação esquemática de um sistema de eletrofiação.



Fonte: Autoria própria.

Na técnica de eletrofiação, a elevada voltagem aplicada é utilizada para criar um jato de solução polimérica eletricamente carregado, sendo que durante o percurso entre a ponta da agulha até o coletor ocorre a evaporação do solvente presente no jato de solução, depositando sobre o coletor uma rede interconectada de fibras (DEITZEL *et al.*, 2001; RENEKER; YARIN, 2008). O contato elétrico deve-se a um eletrodo que é colocado em contato com a agulha em que está presente a solução polimérica, enquanto outro eletrodo é colocado no coletor. Assim, a extremidade da agulha, que contém a solução polimérica mantida pela sua tensão

superficial, é submetida ao campo elétrico, induzindo carga uniformemente na superfície do líquido (LI; XIA, 2004).

Um jogo de forças é formado levando à geração de dois tipos de força eletrostática: a repulsão eletrostática entre as cargas da superfície e a força de Coulomb exercida pelo campo elétrico externo (FANG; RENEKER, 1997). Sob ação dessas interações eletrostáticas, ocorre o alongamento da superfície hemisférica do fluido na extremidade da agulha, adquirindo a forma de uma superfície cônica, denominada cone de Taylor (TAYLOR, 1969). Ainda, com o aumento do campo elétrico, este pode adquirir um valor crítico, no qual a força de repulsão eletrostática supera a tensão superficial da solução e um jato carregado da solução polimérica é ejetado da ponta do cone de Taylor. Assim, o jato da solução polimérica ejetada passa por processos de instabilidade e alongamento, fazendo com que este se torne longo e fino. Simultaneamente, o solvente evapora conduzindo à formação de fibras poliméricas carregadas, que são então depositadas sobre o coletor metálico do aparelho de eletrofiação (DOSHI; RENEKER, 1995).

Existem seis forças principais que agem em cada segmento infinitesimal do jato de solução polimérica, são elas: força gravitacional; forças eletrostáticas (responsável por conduzir o jato carregado da ponta da agulha até o coletor); forças coulombianas de repulsão (tentam separar as espécies de mesma polaridade adjacentes presentes no jato de solução e são, portanto, responsáveis pelo alongamento do mesmo até o coletor); forças viscoelásticas (que tentam evitar o estiramento do jato de solução carregado); tensão superficial (age contra o estiramento da superfície do jato carregado) e, por fim as forças de arrasto (geradas pelo atrito entre o jato carregado e o ar circundante). Devido à combinação dessas forças, o jato carregado eletricamente atravessa o ar em uma trajetória reta apenas por uma curta distância, passando, em seguida, por processos de instabilidade e alongamento, como mencionado anteriormente, até se solidificar e se depositar sob a forma de fibras no coletor (MIT-UPPATHAM; NITHITANAKUL; SUPAPHOL, 2004).

Na técnica de eletrofiação, três parâmetros são classificados como fundamentais tanto para os processos cinéticos, relacionados ao jato de solução polimérica, como também à morfologia das fibras formadas: a) parâmetros de solução, tais como concentração, condutividade, tensão superficial e massa molar média do polímero; b) parâmetros de processo, como tensão aplicada, taxa de vazão e distância entre a ponta da agulha e o coletor e c) parâmetros ambientais,

como temperatura da solução polimérica e umidade relativa do ar (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Os parâmetros de solução podem influenciar significativamente tanto na morfologia, quanto na geometria das fibras, uma vez que estão diretamente relacionados às propriedades físico-química dos polímeros, bem como com as interações do tipo polímero-solvente (GUERRINI *et al.*, 2008). A concentração do polímero e, conseqüentemente, a viscoelasticidade da solução são parâmetros relevantes na técnica de eletrofiação, pois a obtenção de fibras uniformes sem a presença de partículas esféricas (denominadas *beads*) ou fibras com contas, se dá a partir de um determinado grau de emaranhamento de cadeias na solução polimérica, a qual corresponde a um valor de concentração (viscoelasticidade) mínimo (DEITZEL *et al.*, 2001). Dessa forma, conforme aumenta a viscoelasticidade do polímero e se mantém fixos os parâmetros de processo, há uma tendência ao aumento no diâmetro das fibras.

Para baixas concentrações, tem-se um grau de emaranhamento das cadeias poliméricas reduzido, ocasionando uma instabilidade capilar na extremidade do jato, o que pode evoluir para um espalhamento eletrostático (fenômeno conhecido como *electrospraying*) ao invés de eletrofiação, possibilitando assim, a obtenção de *beads* ou mesmo fibras interrompidas por *beads*. Com relação à formação dos *beads* durante o processo de eletrofiação, o diâmetro e o espaçamento entre eles estão relacionados com o diâmetro das fibras formadas (COSTA *et al.*, 2012).

Com relação ao aparecimento dos *beads*, quanto mais finas as fibras formadas, menor será a distância entre os *beads*, assim como também, o diâmetro dos mesmos. Elevadas viscosidades das soluções poliméricas a serem eletrofiadas, favorecem a formação de fibras sem a presença de *beads* (JAEGER; SCHONHER; VANCSO, 1996; FONG; CHUN; RENEKER, 1999).

A tensão superficial da solução polimérica está diretamente relacionada à formação do cone de Taylor, conforme mencionado anteriormente, uma vez que este fenômeno ocorre quando se aplica uma alta voltagem criando um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor. Assim, quando essa voltagem aplicada é suficientemente alta (voltagem crítica) para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota, inicia-se o processo de eletrofiação (COSTA *et al.*, 2012; FONG; CHUN; RENEKER, 1999).

A condutividade elétrica da solução polimérica também está relacionada à morfologia das fibras produzidas a partir da técnica de eletrofiação. Normalmente, ao se adicionar um sal à solução polimérica, a condutividade da mesma aumenta, resultando em uma maior mobilidade dos íons em solução e, com a aplicação de um campo elétrico externo, ocorre a uma orientação das cargas e maior alongamento da gota, resultando na diminuição do diâmetro das fibras (COSTA *et al.*, 2012; FONG; CHUN; RENEKER, 1999).

Ainda, a adição de partícula metálica à solução polimérica pode favorecer a formação de fibras sem contas e com diâmetros reduzidos. W.-J. Jin *et al.* (2007), em seu estudo, observaram que a produção de fibras produzidas a partir da técnica de eletrofiação de soluções de PVA (álcool polivinílico) contendo 0,5, 1 e 2% em peso de nanopartículas de nitrato de prata (AgNO_3) apresentaram, respectivamente, uma média de diâmetros reduzidos em 170, 160 e 120 nm, quando comparados às fibras produzidas de solução de PVA sem a adição nanopartículas de AgNO_3 (diâmetro médio de 200 nm). Observa-se então que a média dos diâmetros diminuíram à medida que as condutividades das soluções de PVA aumentaram.

No processo de eletrofiação, não são pré-estabelecidos valores ideais para parâmetros como, concentrações particulares, viscosidades resultantes, condutividades elétricas e tensões superficiais. Tais valores variam de acordo com o sistema polímero-solvente adotado. Além disso, a rápida evaporação do solvente adotado, no caso de solventes com baixo ponto de ebulição e alta pressão de vapor, pode influenciar de forma negativa o processo de eletrofiação, com consequente geração de regiões filmogênicas (GREINER; WENDORFF, 2007).

Com relação aos parâmetros de processo, a voltagem aplicada na técnica de eletrofiação é um fator determinante, uma vez que a formação de fibras se dá somente quando se aplica uma voltagem suficientemente alta, acima do valor limite de voltagem necessário para que ocorra a indução das cargas necessárias sobre a solução polimérica, juntamente com o campo elétrico e então o jato de solução polimérica, carregado, seja ejetado do cone de Taylor (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; LI; WANG, 2013).

A taxa de fluxo da solução polimérica é outro parâmetro de processo importante, pois influenciará na velocidade com que o material se depositará no coletor (YUAN *et al.*, 2004). Em geral, taxas de fluxo mais baixas permitem que a solução polimérica tenha tempo suficiente para ser polarizada, assim, permitirá que

o solvente tenha mais tempo para evaporar e então, depositar sobre o coletor fibras uniformes e com pequenos diâmetros. Em taxas de fluxo muito elevadas, tem-se um curto tempo para que o solvente evapore e as fibras atinjam o coletor, dessa forma, pode ocorrer a formação de *beads* com diâmetros reduzidos, ao invés de fibras contínuas de pequeno diâmetro (LI; WANG, 2013).

O tempo de evaporação do solvente implica em outro parâmetro de processo: a distância entre a ponta da agulha e o coletor das fibras, sendo que existe um limite mínimo de distância que se deve usar para que ocorra a total evaporação do solvente e, simultaneamente, possibilite que o campo elétrico estabilize de forma efetiva o cone de Taylor, garantindo a formação das fibras (GOMES *et al.*, 2007; BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Para distâncias muito pequenas entre a ponta da agulha e o coletor, não haverá tempo suficiente para que a fibra se solidifique antes de alcançar o coletor. Contrariamente, para distâncias longas entre a ponta da agulha e o coletor, fibras com *beads* poderão ser formados (LI; WANG, 2013). Ainda, em longas distâncias entre a ponta da agulha e o coletor há um maior tempo para que o jato de solução polimérica se alongue, sob ação do campo elétrico formado, antes que as fibras se depositem no coletor, ou seja, há uma maior tendência na diminuição no diâmetro das fibras com o aumento da distância entre a ponta da agulha e o coletor.

Os parâmetros ambientais, como temperatura da solução polimérica e umidade relativa do ar também desempenham um importante papel em relação à morfologia das fibras, uma vez que podem influenciar significativamente o aparecimento de fibras com *beads*, o diâmetro e a superfície das mesmas. Adicionalmente, é aconselhável que a eletrofiação seja conduzida em um ambiente cujas condições estejam controladas, bem como equipado com um sistema de ventilação, devido aos vapores e toxicidade de muitos solventes e/ou polímeros utilizados no processo.

Com relação à temperatura da solução polimérica, Yang *et al.* (2017) investigaram a influência das variações de temperatura na formação de nanofibras poliméricas durante o processo de eletrofiação. Assim, considerando temperaturas de estudo que variaram de 20 a 50 °C, se observou uma diminuição no diâmetro médio das fibras de PVP (polivinilpirrolidona), respectivamente, 830 ± 90 , 510 ± 50 , 420 ± 30 e 540 ± 40 nm. Os autores concluíram que a tensão superficial e a

viscosidade da solução diminuíram com aumento da temperatura de trabalho e, com a redução na viscosidade da solução houve também uma redução da força viscoelástica, que contrabalança as forças de estiramento coulombianas, levando a uma redução no diâmetro das fibras formadas.

Quanto à influência da umidade relativa no processo de eletrofiação, quando a mesma é elevada, pode ocorrer a formação de fibras com um maior diâmetro, para o caso da eletrofiação de soluções poliméricas de polímeros hidrofóbicos em solventes orgânicos e, no caso da eletrofiação de soluções de polímeros hidrofílicos, a elevada umidade relativa pode levar à formação de fibras com menor diâmetro (LI; WANG, 2013; PUTTI et al., 2015).

Nos estudos de Pelipenko *et al.* (2013), os autores observaram que para fibras formadas à partir da eletrofiação de soluções de PVA em água, aumentando-se a umidade relativa do ambiente de 4% para 50%, houve uma diminuição na taxa de evaporação da água, levando a um maior alongamento do jato de solução polimérica e à produção de fibras com diâmetros reduzidos (de aproximadamente 230 nm para 50 nm, respectivamente).

1.2.2. Eletrofiação de Acetato de Celulose

Dentre os vários polímeros utilizados na técnica de eletrofiação, o acetato de celulose foi o primeiro polímero a ser eletrofiado e posteriormente patenteado, sendo seu estudo voltado para a fabricação de fios têxteis a partir de uma voltagem de 57 kV para a eletrofiação do polímero, utilizando acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) e éter monometílico de etilenoglicol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) como solventes (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Ultimamente, diversos estudos de eletrofiação utilizando o acetato de celulose estão sendo desenvolvidos para a produção de fibras, Lee *et al.* (2018) avaliaram o controle da morfologia de nanofibras de acetato de celulose via eletrofiação em relação a vários fatores, tais como a composição do solvente, a concentração do polímero e a solubilidade do polímero no solvente. Cheng *et al.* (2017) também estudaram a morfologia de nanofibras formadas a partir de acetato de celulose quando submetida à elevada umidade relativa do ar. Ainda, Cai *et al.* (2017) avaliaram o efeito do tratamento com solventes sobre a morfologia, a cristalinidade e as propriedades de tração de nanofibras de acetato de celulose. Yang *et al.* (2017), estudaram a resistência à tração das fibras formadas via eletrofiação a partir da

incorporação de complexos como TA-Fe³⁺ em soluções contendo acetato de celulose. Konwarh *et al.* (2013), pesquisaram sobre a formação de nanofibras a partir de diferentes solventes em solução de acetato de celulose com foco em aplicações biotecnológicas. Zhou *et al.* (2011), estudaram a viabilidade da preparação de membranas de nanofibras de acetato de celulose via eletrofiação, utilizando como sistema de solventes diclorometano - DCM, ácido fórmico e ácido trifluoroacético - TFA. Assim, é notável a utilização do acetato de celulose para a produção de fibras via eletrofiação, sendo sua aplicação propagada em diferentes áreas de estudo.

Com relação aos solventes, existe uma grande variedade de solventes que podem ser utilizados, e a seleção destes depende da solubilidade dos polímeros nos mesmos. A utilização dos solventes THF e DMF, combinados ou não, é encontrada na literatura para diversos estudos envolvendo a técnica de eletrofiação. Em seu estudo, Chou *et al.* (2005) prepararam *mats* a partir de soluções de acetato de celulose e nitrato de prata em N,N-dimetilformamida para utilização em tratamentos de água. Tungprapa *et al.* (2007), avaliaram o efeito do sistema solvente na morfologia e diâmetro das fibras formadas a partir de soluções de acetato de celulose, em que os solventes utilizados para o estudo foram acetona, clorofórmio, N, N-dimetilformamida (DMF), diclorometano (DCM), metanol (MeOH), ácido fórmico e piridina. Liu *et al.* (2012) prepararam *mats*, via eletrofiação, a partir de um sistema misto THF/DMF (50/50%) de soluções de acetato de celulose e de uma poliuretana para uso como curativos de feridas. No entanto, destaca-se que na revisão bibliográfica realizada não foram encontrados estudos sobre o uso de THF/DMF tendo como soluto somente o acetato de celulose, como foi considerado no presente trabalho.

1.2.2.1. Eletrofiação de soluções de acetato de celulose contendo nanopartículas

O desenvolvimento de nanomateriais tem despertado grande interesse para estudos envolvendo áreas acadêmicas e tecnológicas. As nanopartículas, em especial, apresentam dependência no que diz respeito às suas dimensões e forma, com as suas propriedades magnéticas, ópticas e eletrônicas, uma vez que podem ser aplicadas de diferentes formas em diferentes dispositivos eletrônicos ou ainda

utilizadas em tratamentos e diagnósticos de doenças (SMITH; NIE, 2010).

A utilização de nanopartículas aliada à técnica de eletrofição também tem sido alvo de estudos, em que *mats* de acetato de celulose são produzidos via eletrofição de soluções do mesmo contendo nanopartículas, por exemplo, de óxido de ferro e de prata, em sistema de solvente como acetona/DMF e acetona/água, para promover a remoção de chumbo presente nas águas poluídas ou então desenvolver nesses *mats* propriedades antimicrobianas, respectivamente (SHALABY *et al.*, 2017; SON *et al.*, 2004).

Adicionalmente, Konwarh (2013) destaca que o uso acetato de celulose combinado com a adição de nanopartículas se difunde em diversas áreas de estudos, bem como aplicações, tais como biotecnologia, engenharia de tecidos, biosensoriamento, biorremediação, têxtil, entre outros. Não se tem conhecimento de estudos em que *mats* tenham sido preparados a partir de soluções de acetato de celulose contendo nanopartículas de seleneto de cádmio (CdSe), conforme realizado no presente estudo.

1.2.2.2. Nanopartículas de Seleneto de Cádmio (CdSe)

As nanopartículas de seleneto de cádmio (CdSe) despertam elevado interesse devido às suas propriedades diferenciadas, além de ser um dos semicondutores (classe II - VI da tabela periódica) mais estudados na escala nanométrica. A partir da fabricação de nanopartículas em sistemas monodispersos em tamanhos, ou seja, com baixo coeficiente de variação de tamanhos, obtém-se nanopartículas com elevado controle de suas propriedades ópticas. Dessa forma, diferentes semicondutores com dimensões variadas podem ser usados, fazendo com que as propriedades ópticas (absorção ou emissão de luz) sejam controladas em uma determinada faixa do espectro eletromagnético, incluindo o espectro visível. Tais fatores são determinantes para aplicações em dispositivos ópticos, uma vez que permitem a obtenção de emissores de luz com elevada pureza de cor. A partir disso, pode-se desenvolver, com base nessas nanopartículas monodispersas em tamanhos, estudos em lasers a partir da emissão espontânea amplificada, ou ainda, na área de fotocatalise, em que a possibilidade de ajuste da faixa de absorção tornam essas nanopartículas ótimas candidatas para fotosensibilizadores.

Destaca-se ainda, que as nanopartículas de CdSe necessitam de um recobrimento em torno de sua estrutura a partir de outros materiais inorgânicos, para

que possam ser utilizadas em diferentes aplicações, pois a sua oxidação pode acarretar na perda de suas propriedades ópticas. Assim, as nanopartículas de CdSe, são, normalmente, recobertas com materiais semicondutores de maior intervalo de energia entre as bandas de valência e condução, a fim de promover uma maior intensificação das suas propriedades fotoluminescentes. Adicionalmente, as nanopartículas de CdSe possuem alta citotoxicidade, dessa forma, o recobrimento com uma camada inorgânica sobre as mesmas pode diminuir essa toxicidade.

Considerando a ampla variedade de métodos para a síntese de nanopartículas encontrados na literatura, alguns métodos químicos envolvendo decomposição térmica de precursores organometálicos em solventes orgânicos destacam-se como eficazes para o controle no tamanho, composição e morfologia das nanopartículas, apresentando como vantagens uma elevada cristalinidade e monodispersividade e ainda, alta habilidade de dispersão em solventes orgânicos (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007; PARK *et al.*, 2007).

Dentre os métodos de decomposição térmica, o método conhecido por poliol têm sido amplamente utilizado para a obtenção de sistemas de nanopartículas monodispersas. Tal método, consiste na decomposição térmica de um composto organometálico contendo o metal de interesse em um solvente orgânico com alto ponto de ebulição, seguido pela redução do metal por um diol. Dessa forma, induz-se um rápido aumento na concentração dos monômeros a partir da decomposição térmica do precursor, o crescimento dos nanocristais pela agregação de monômeros à superfície dos núcleos metálicos e o posterior recobrimento da superfície do nanocristal com as moléculas surfactantes (ou tensoativas) (ALVES, 2007).

Os precursores organometálicos que são mais comumente utilizados na síntese incluem os acetilcetonatos e os carbonílicos metálicos. Ácidos graxos como o ácido oleico e oleilamina são frequentemente utilizados no processo de síntese como surfactantes, uma vez que se adsorvem na superfície das nanopartículas e são essenciais para o controle de morfologia como forma, tamanho e distribuição de tamanhos (desvio padrão) durante a síntese. Sem eles as partículas cresceriam sem controle e, provavelmente ficariam com tamanhos micrométricos e não nanométricos, além de perder a forma esférica (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007; PARK *et al.*, 2007; VARANDA *et al.*, 2008).

As características em controle de tamanho, forma e distribuição de tamanhos

são fundamentais para o controle de suas propriedades e conseqüentemente, as rotas de síntese que determinam estas características tornam-se de extrema importância para aplicações tecnológicas (COZZOLI; PELLEGRINO; MANNA, 2010; DONEGA, 2011).

2. Objetivos

O presente estudo teve como objetivo preparar *mats*, via eletrofição, a partir de soluções utilizando acetato de celulose como soluto, DMF, THF e misturas de ambos como solventes, buscando-se otimizar as condições para obtenção de fibras ultrafinas (diâmetros <1000 nm) e nanofibras (diâmetros ≤ 100 nm), a fim de retirar esses *mats* do coletor, presente no equipamento de eletrofição, para avaliar suas propriedades mecânicas.

Como seqüência, pretendeu-se preparar *mats* baseados em acetato de celulose e nanopartículas de CdSe visando avaliar, além da morfologia das fibras constituintes, propriedades ópticas dos mesmos.

3. Experimental

3.1. Materiais

Como material de partida, utilizou-se o Acetato de Celulose, sob a forma de grânulos, gentilmente cedido pela empresa do grupo Rhodia Solvay, São Paulo (SP).

Antes de serem utilizados, os grânulos de acetato de celulose foram pulverizados usando um moinho da marca *Retsch*, modelo *MM400*. As cápsulas do moinho, contendo os grânulos de acetato de celulose, foram submetidas a nitrogênio líquido à temperatura de aproximadamente -170 °C, por aproximadamente 15 min. Em seguida, as duas cápsulas foram encaixadas no moinho sob uma programação de 3 min e frequência de agitação de 15 s^{-1} . Após pulverização da amostra, a mesma foi submetida a uma estufa com renovação e circulação de ar da marca *Marconi*, modelo *MA 037* por 4 h a 105 °C.

Tetraidrofurano (THF) *Labsynth*, teor de pureza 99,0% e N,N-Dimetilformamida (DMF) *Labsynth*, teor de pureza 99,8% foram utilizados, da forma como foram recebidos, como solvente para os testes de eletrofição.

As nanopartículas de CdSe utilizadas, suspensas em solução de n-hexano, com diâmetro médio de 2,5 nm e concentração de $2,23 \times 10^2 \text{ nmol mL}^{-1}$, foram sintetizadas pelo Grupo de Pesquisa de Materiais Coloidais, do Instituto de Química De São Carlos, Universidade de São Paulo, conforme descrito a seguir.

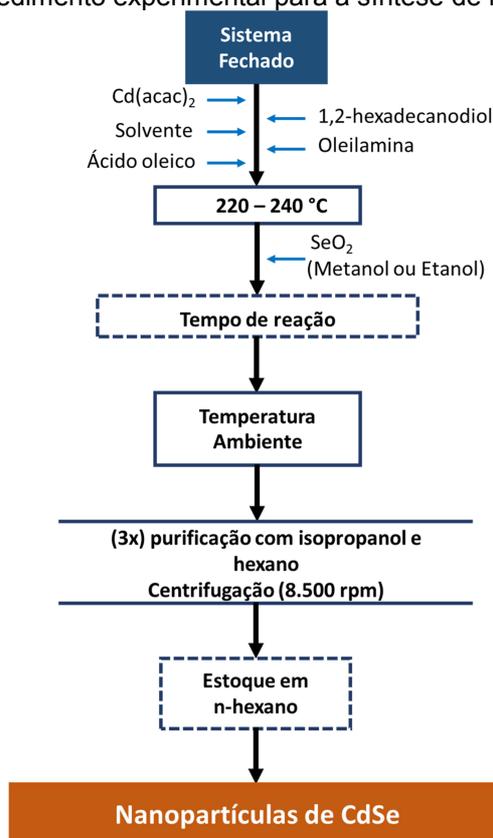
3.1.1. Síntese das Nanopartículas de CdSe

Os precursores para a síntese foram o acetilacetonato de cádmio (II) $[\text{Cd}(\text{acac})_2]$ e o dióxido de selênio (SeO_2). A síntese de nanopartículas de CdSe teve início adicionando o $\text{Cd}(\text{acac})_2$, 0,5 mmol, juntamente com os agentes de superfície ácido oleico, 10 mmol, e oleilamina, 10 mmol, e o solvente 1-octadeceno, 20 mL, em um balão de fundo redondo mantido em ambiente fechado sob fluxo de nitrogênio, temperatura ambiente, sob agitação magnética por 1 h. Após sucessivas etapas de troca da atmosfera com nitrogênio, o sistema foi aquecido a temperatura de 100 °C, sob agitação magnética por um período de 1 h e em seguida, à 220 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

Após o sistema reacional atingir a temperatura de 220 °C, injetou-se uma solução etanólica de SeO_2 , 0,5 mmol. O tempo de reação após adição da solução etanólica de SeO_2 foi de 1 min. Em seguida, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e iniciou-se o processo de purificação das nanopartículas utilizando lavagens com n-hexano, 5 mL, e isopropanol, 40 mL, seguido de centrifugação das mesmas em 8.500 rpm. Após a etapa de purificação, as nanopartículas foram estocadas em solução de n-hexano (SOUZA JÚNIOR, 2017).

O procedimento da síntese é apresentado no fluxograma da Figura 7.

Figura 7: Fluxograma do procedimento experimental para a síntese de nanopartículas de CdSe.



Fonte: Adaptação de Souza Júnior (2017).

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização do Acetato de Celulose de Partida

O acetato de celulose de partida foi caracterizado a partir das técnicas de Espectroscopia de Reflexão Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN¹H), Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC).

3.2.1.1. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Para a obtenção do espectro na região do infravermelho, utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelho *PerkinElmer* modelo 100 FTIR com acessório de refletância total atenuada empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). O espectro foi obtido na região espectral entre 4000 e 600 cm^{-1} e acúmulo de 32 varreduras. Previamente à realização da análise, a amostra de acetato de celulose foi seca em estufa de circulação de ar a 105 °C por 4 h.

3.2.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Prótons (RMN¹H)

Para a análise de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, RMN¹H, utilizou-se o equipamento *Bruker, Avance III*. Os espectros foram registrados à 200 MHz, 80 °C e 392 varreduras, sendo a amostra dissolvida em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) -*Cambridge Isotope Laboratories, Inc.*, em tubos de RMN de 5 mm de diâmetro, numa proporção de 10 mg mL⁻¹. Três gotas de ácido trifluoroacético foram adicionadas à solução antes da análise, a fim de deslocar o sinal dos prótons e hidroxilas presentes na água residual no DMSO para um campo mais baixo, fora da região espectral de interesse, não afetando os desvios químicos dos prótons do anel de glicose (Edgar et al., 1995).

3.2.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a análise de DSC, foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial da marca *Shimadzu*, modelo *DSC50*, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), com fluxo de gás de 50 mL min⁻¹, a uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, num intervalo de temperatura entre 25 e 450 °C. O porta amostra utilizado no equipamento foi de alumínio, utilizando cerca de 4 mg de acetato de celulose.

3.2.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada no aparelho da marca *Shimadzu*, modelo *TGA50* sob atmosfera de Nitrogênio (N₂), com fluxo de aquecimento de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 25 a 800 °C, e o porta amostra utilizado foi de platina. A massa utilizada de acetato de celulose para a análise foi de 8 mg.

3.2.1.5. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma do acetato de celulose foi obtido a partir do aparelho *RINT2000 (Wide Angle Goniometer)*, sob radiação de Cobre (Cu), linha K, L = 1,542 Å, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹, voltagem a 50 kV e corrente de 100 mA.

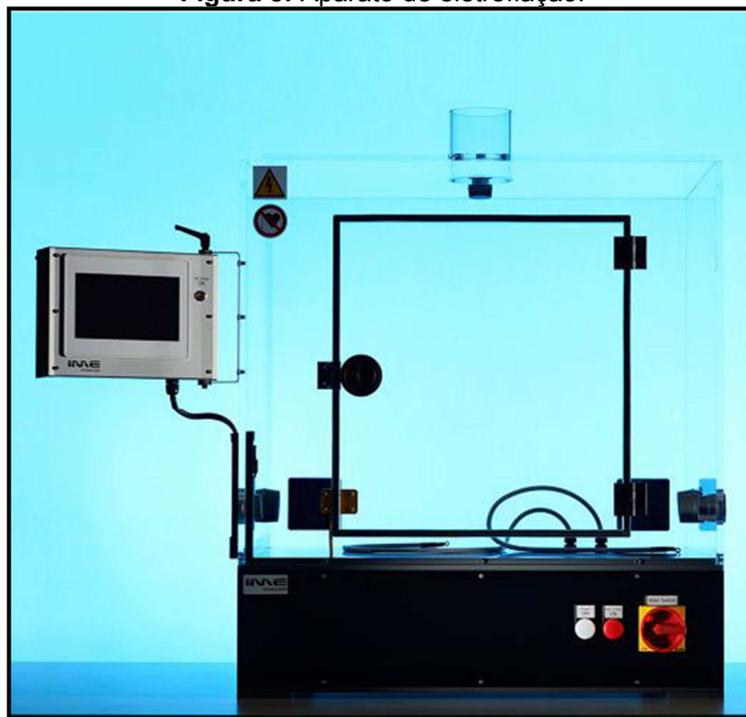
3.2.1.6. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (Size Exclusion Chromatography, SEC)

Para avaliação da massa molar ponderal média (M_w) do acetato de celulose, foi utilizado um sistema cromatográfico da marca *Shimadzu*, com detecção por índice de refração diferencial, RID-20 A e pré-coluna PLgel + coluna PLgel 500 A. Como fase móvel utilizou-se THF, em um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, pressão de 65 kgf cm^{-2} e temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. A concentração da amostra foi de $0,005 \text{ g} / 2 \text{ mL THF}$, o volume de injeção (loop) foi de $20 \text{ } \mu\text{L}$. A curva de calibração foi construída usando padrões de poliestireno – *American Polymer* de massas molares: 770.000; 435.500; 330.000; 66.000; 30.300; 22.000; 11.600; 7.000; 3.250; 2.450 g mol^{-1} .

3.2.2. Eletrofiação

A eletrofiação foi realizada à partir de um aparato de eletrofiação da IME Technologies (Geldrop, Holanda) modelo EC-DIG (Figura 8). As soluções foram inseridas em tubos capilares (com diâmetro interno de $1,00 \text{ mm}$ e diâmetro externo de $1,6 \text{ mm}$) os quais foram conectados a uma bomba para controle da razão de fluxo da solução. Em todos os testes, foram utilizadas agulhas com diâmetro interno de $0,45 \text{ mm}$, e como coletor do material chapas delgadas de vidro acopladas ao contra eletrodo (coletor metálico).

Os parâmetros utilizados para a realização da eletrofiação como distância entre a ponta da agulha e o coletor (22 cm), voltagem (25 kV), razão de fluxo da solução ($5,5 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$) e tempo de eletrofiação ($3\text{h} - 1 \text{ mL de solução}$) foram estabelecidos após testes prévios em que foram determinadas as condições mais adequadas para a realização dos experimentos.

Figura 8: Aparato de eletrofição.

Fonte: <https://www.imetechnologies.com/electrospinning-machines/ec-dig/>.

Soluções com diferentes concentrações de acetato de celulose (previamente seco por 4 h a 105 °C em estufa com renovação e circulação de ar *MA 037 - Marconi*) utilizando como solventes DMF e THF, isoladamente, ou combinados (THF/DMF), foram preparadas à temperatura ambiente (devido ao fato de a eletrofição ocorrer à temperatura ambiente) por aproximadamente 16h (tempo necessário para dissolução completa do material), sob agitação magnética.

Para o preparo das soluções contendo as nanopartículas de CdSe o mesmo procedimento foi seguido, sendo que após as 16 h de agitação magnética ocorreu a adição de um volume predeterminado das nanopartículas suspensas de n-hexano. Após a adição das mesmas, a solução foi mantida sob agitação magnética por mais 40 min, até homogeneização da solução.

Testes preliminares foram realizados utilizando determinados volumes das nanopartículas, tais como 10 μL , 250 μL e 500 μL , no entanto, somente os resultados referentes ao *mat* obtido a partir da solução contendo 500 μL das nanopartículas de CdSe serão apresentados no presente trabalho. O referido *mat* foi o que apresentou resultados mais significativos nas análises de espectroscopia UV-Vis e microscopia de transmissão eletrônica MET, além de, visualmente, ser o que apresentou maior diferença de coloração comparativamente ao *mat* preparado sem

a presença de CdSe, destacando-se que as nanopartículas suspensas em solução de n-hexano apresentam coloração alaranjada.

A Tabela 1 sumariza a composição das soluções contendo acetato de celulose em DMF e THF e THF/DMF, nanopartículas de CdSe, bem como os códigos de referência atribuídos a cada solução.

Tabela 1: Composição das soluções de acetato de celulose em soluções de DMF e THF e THF/DMF.

Acetato de celulose (% em massa)	THF (% em vol.)	DMF (% em vol.)	Código de referência
8	100	-	AC _{8_THF}
	-	100	AC _{8_DMF}
	50	50	AC _{8_50/50}
	65	35	AC _{8_65/35}
	75	25	AC _{8_75/25}
	85	15	AC _{8_85/15}
	95	05	AC _{8_95/05}
9	100	-	AC _{9_THF}
	-	100	AC _{9_DMF}
	50	50	AC _{9_50/50}
	65	35	AC _{9_65/35}
	75	25	AC _{9_75/25}
	75	25	AC _{9_75/25_2*}
	75	25	AC _{9_75/25_2/CdSe} **
	85	15	AC _{9_85/15}
95	05	AC _{9_95/05}	
10	100	-	AC _{10_THF}
	-	100	AC _{10_DMF}
	50	50	AC _{10_50/50}
	65	35	AC _{10_65/35}
	75	25	AC _{10_75/25}
	85	15	AC _{10_85/15}
	95	05	AC _{10_95/05}

*2mL de solução eletrofiada (ao invés de 1mL, usado para as demais).

**2mL de solução contendo 500 µL de solução de NPs em n-hexano foi eletrofiada.

As soluções indicadas na Tabela 1 foram eletrofiadas por 3h, quando 1 mL de solução foi utilizado, e por 6h, quando utilizou-se 2 mL de solução. Um coletor estático foi usado, o qual gera fibras sem orientação preferencial. Para o controle da temperatura e da umidade relativa do ar, durante o processo de eletrofição foram utilizados um dispositivo de ar-condicionado e um equipamento desumidificador de ar. Assim, a temperatura média calculada durante os processos de eletrofição foi de

$25,5 \pm 1,5$ °C e a umidade relativa calculada foi de $45,5 \pm 4,5\%$.

3.2.2.1 Determinação da viscosidade dinâmica das soluções

A viscosidade dinâmica das soluções foi determinada a partir de um viscosímetro de queda de bola da *Gilmont Instruments – Falling Ball Type*. A técnica consistiu em medir o tempo de escoamento da solução seguindo o procedimento de utilização do viscosímetro.

A densidade das soluções foi avaliada utilizando-se um picnômetro de 1 mL e as viscosidades das soluções foram calculadas com base na Equação 1:

$$\mu = K(\rho_{esfera} - \rho_{solução})t \quad (1)$$

sendo μ a viscosidade medida em centipoises (cP), ρ_{esfera} é a densidade da esfera utilizada no viscosímetro (g mL^{-1}), neste caso, uma esfera de tântalo ($\rho_{esfera} = 16,6 \text{ gms mL}^{-1}$), $\rho_{solução}$ é a densidade da solução (g mL^{-1}); K é a constante do viscosímetro ($K = 35$) e t é o tempo de escoamento da esfera (min).

3.2.3. Caracterização das mantas não-tecidas (*mats*)

3.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura digital da *Zeiss DSM 940*, modelo 440. As amostras foram previamente colocadas sobre uma fita adesiva, em porta amostras de alumínio e metalizadas com uma fina camada ouro (material condutor), utilizando-se para o recobrimento o equipamento *Coating System MED 020 Baltec*. Foi utilizada uma corrente de feixe 0,75 mA, voltagem de aceleração de 20 kV e detector de elétrons secundários.

Foram realizadas três micrografias diferentes para cada amostra, e com o auxílio do *software* de processamento de imagem *ImageJ 1.45* (*National Institutes of Health, Bethesda, Estados Unidos*) determinou-se o diâmetro médio das fibras, assim como a área média dos poros e porosidade média dos *mats*.

3.2.3.2. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A obtenção dos espectros na região do infravermelho foi realizada de acordo com o que foi descrito no item 3.2.1.1.

3.2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas de acordo com o que foi descrito no item 3.2.1.3.

3.2.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas de acordo com o que foi descrito no item 3.2.1.4.

3.2.3.5. Ângulo de Contato

O ângulo de contato dinâmico entre a gota de água deionizada e a superfície dos *mats* foi avaliado, a 25 °C, utilizando-se o goniômetro CAM 200 da *KSV Instruments* (Helsinque, Finlândia), equipado com um software de análise de imagem CAM 2008. Uma gota de água deionizada (aproximadamente 5 µL) foi depositada sobre a superfície dos *mats* (1 cm x 1 cm), fixados a uma lamínula de vidro. Os ângulos de contato, para ambos os lados da gota, foram calculados em função do tempo após 1 s de contato entre a gota e o substrato. Para cada cálculo do ângulo de contato foram realizadas 200 medidas, coletadas individualmente a cada 1 s de intervalo.

3.2.3.6. Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento da *TA Instruments*, modelo Q800, no modo tensão, a 25 °C. As amostras medindo 6,4 mm de largura e 5 mm de comprimento (distância entre as duas garras), foram analisadas utilizando-se a garra de tensão para filmes e 1 N min⁻¹ – 18 N, com uma pré-carga de 0,001 N. Para cada *mat* ensaiado, foram testados, no mínimo, três corpos de prova. Previamente às análises, as amostras foram secas em estufa de circulação de ar a 80 °C por um período de 4 h.

3.2.4. Caracterização dos *mats* contendo nanopartículas

3.2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram realizadas de acordo com o que foi descrito no item 3.2.3.1.

3.2.4.2. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A obtenção dos espectros na região do infravermelho foi realizada de acordo com o que foi descrito no item 3.2.1.1.

3.2.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas de acordo com o que foi descrito no item 3.2.1.3.

3.2.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas de acordo com o que foi descrito no item 3.2.1.4.

3.2.4.5. Ângulo de Contato (AC)

As análises de ângulo de contato foram realizadas de acordo com o que foi descrito no item 3.2.3.5.

3.2.4.6. Ensaio de resistência à tração

As análises de resistência à tração foram realizadas de acordo com o que foi descrito no item 3.2.3.6.

3.2.4.7. Espectroscopia na região UV-Vis

A análise de UV-Vis foi realizada para o *mat* formado a partir de solução contendo acetato de celulose em sistema misto de solventes (THF/DMF), o qual foi utilizado como amostra controle, e para o *mat* contendo nanopartículas de CdSe. Foi utilizado um espectrofotômetro *PerkinElmer*, modelo Lambda 35, no intervalo de comprimento de onda entre 200 nm e 800 nm, com velocidade de varredura de 400 nm.min⁻¹, no modo de Espectroscopia de Reflectância Difusa (*Diffuse reflectance*

Spectroscopy - DRS) utilizando uma esfera de integração *Labsphere* RSA-PE-20 acoplado ao Lambda 35. Utilizou-se um padrão Spectralon® de 100% para calibrar o equipamento antes de realizar a leitura de refletância difusa das amostras, sendo as medidas realizadas com o porta amostra Hemisférico de 8°.

3.2.4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises via microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas utilizando o microscópio JEOL JEM – 2100 (LaB₆) que operou em 200 kV. As amostras foram preparadas utilizando o porta amostra do equipamento (*grid* hexagonal) acoplado a disco de vidro utilizado como coletor na eletrofição. Após o término da eletrofição o porta amostra foi retirado do coletor e encaminhado para análise via MET.

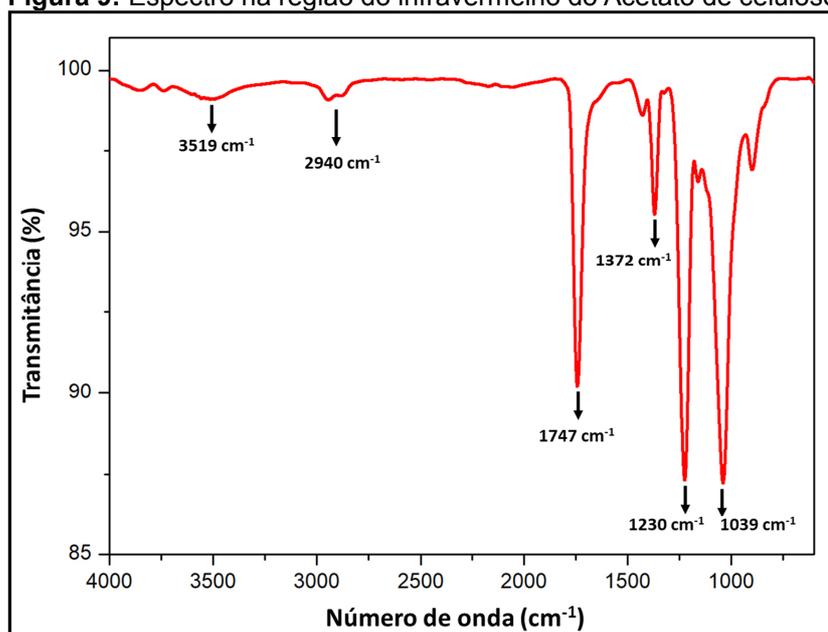
4. Resultados e Discussão

Os resultados que serão apresentados a seguir estão divididos em três partes, sendo a primeira referente à caracterização do acetato de celulose de partida, seguida dos resultados referentes à eletrofição do acetato de celulose em sistemas simples de solvente (DMF e THF, respectivamente), e na terceira são descritos os resultados referentes à eletrofição do acetato de celulose em sistema binário de solvente (THF/DMF) com suas diferentes proporções. Ainda, nesta última etapa (sistema misto de solventes) serão apresentados os resultados utilizando diferentes quantidades de solução polimérica (1 e 2 mL), assim como os resultados referentes à adição das nanopartículas de CdSe às soluções posteriormente eletrofiadas.

4.1. Caracterização do Acetato de Celulose de Partida

4.1.1. Espectroscopia de reflexão atenuada na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

O espectro na região do infravermelho do acetato de celulose está representado na Figura 9.

Figura 9: Espectro na região do infravermelho do Acetato de celulose.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 mostra as possíveis atribuições às bandas de absorção destacadas na Figura 9.

Tabela 2: Principais bandas de absorção do acetato de celulose (PÁVIA *et al.*, 2013; MORGADO, 2009).

Número de Ondas (cm^{-1})	Possível atribuição
3519	Deformação axial (O-H) grupos hidroxílicos
2940	Deformação axial (C-H) grupos CH_2 e CH_3
1747	Deformação axial C=O
1372	Deformação axial (C- CH_3)
1230	Deformação axial (C-H) grupo acetila
1039	Deformação axial (C-O-C)

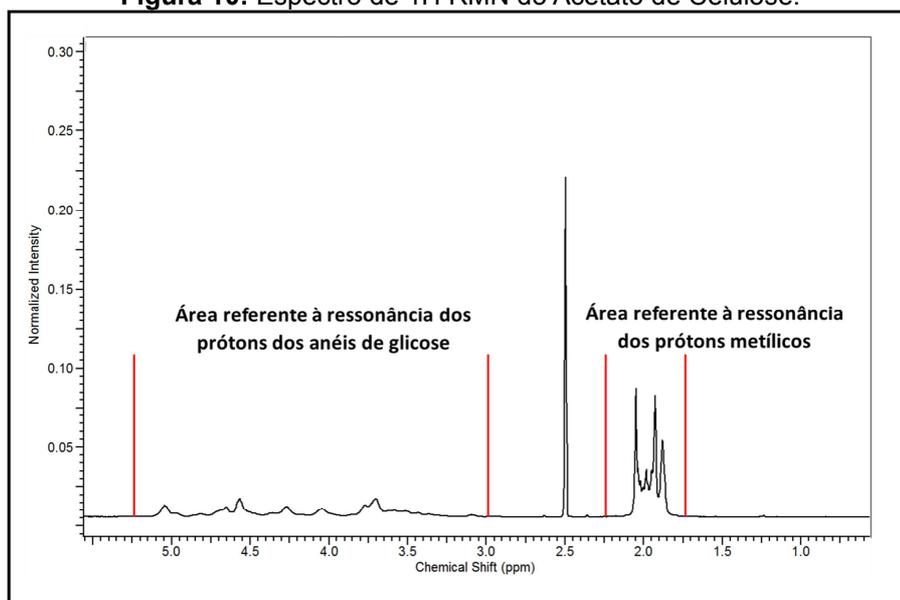
As bandas que caracterizam o acetato de celulose utilizado no presente estudo correspondem à presença de um conjunto de bandas com baixa intensidade na região entre 3700 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , atribuídas aos grupos hidroxilas não substituídos (os quais se encontram em baixa proporção no acetato usado, conforme discutido a seguir); um pico com alta intensidade em torno de 1750 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação C=O do grupo acetato, um pico intenso em torno de 1230 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação C-O do grupo acetato e um pico

com alta intensidade em torno de 1375 cm^{-1} , atribuído à ligação C-H do grupo metila do acetato (HE *et al.*, 2009; MORGADO, 2009).

4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética de Prótons (^1H RMN)

Um parâmetro importante na caracterização do acetato de celulose é o Grau de Substituição (GS), pois o mesmo tem grande influência nas propriedades do mesmo, como a solubilidade em solventes. Esse parâmetro refere-se ao número médio de substituintes por unidade de anidroglicose (UAG) e pode ser calculado a partir do espectro de ^1H RMN (MORGADO; FROLLINI, 2011; CERQUEIRA *et al.*, 2010; EL SEOUD *et al.*, 2008). A Figura 10 mostra o espectro de ^1H RMN obtido para o acetato de celulose.

Figura 10: Espectro de ^1H RMN do Acetato de Celulose.



Fonte: Autoria própria.

O GS pode ser calculado a partir da relação (ambas indicadas na Figura 10) entre a área correspondente à ressonância dos prótons do anel de glicose ($\delta \sim 2,90 - 5,10$ ppm), e a área de ressonância dos prótons metílicos do grupo acetato ($\delta \sim 1,70 - 2,20$ ppm) (EDGAR *et al.*, 1995; ALMEIDA *et al.*, 2013), como é mostrado na Equação 2.

$$GS = \frac{7 \times I_{H,metila}}{3 \times I_{H,UAG}} \quad (2)$$

em que $I_{H,metila}$ é a integral do pico dos prótons metílicos do substituinte acetato e $I_{H,UAG}$ é a integral do pico dos prótons da unidade anidroglicosídica (UAG).

O valor do GS da amostra de trabalho foi calculado de acordo com a Equação 2 e está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Grau de substituição (GS) do acetato de celulose calculado a partir da Equação 2.

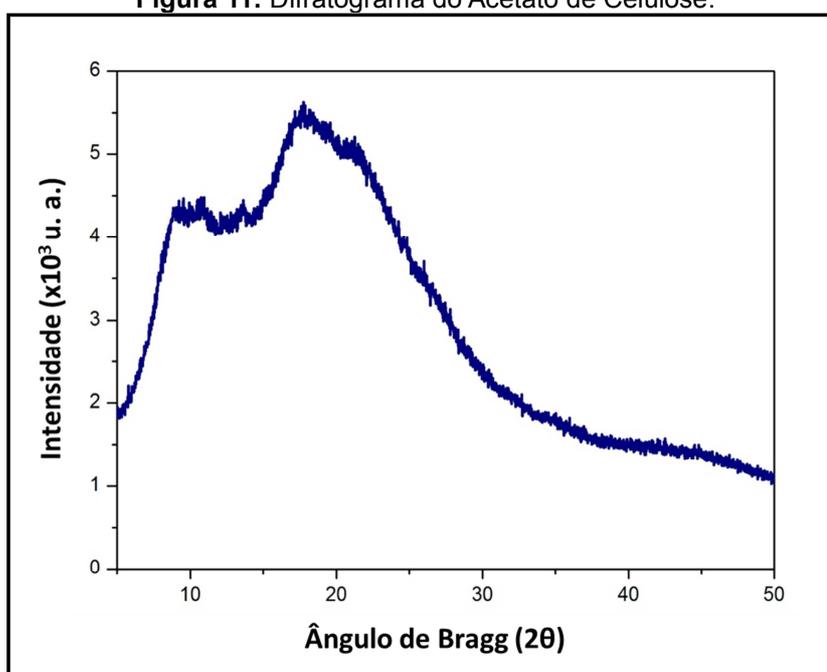
$I_{H, UAG}$	$I_{H, Metila}$	GS
9,3	10,0	2,5

Assim, o acetato de celulose em uso possui um GS de 2,5 que corresponde ao número médio de grupos acetilas que substituíram as hidroxilas nas unidade glicosídica. Tal valor (Tabela 3) indica um material com alto grau de substituição, com poucas hidroxilas não substituídas, como já indicado pelo espectro FTIR (Figura 9) considerando que para o acetato de celulose, o GS pode variar numa escala de 0 (para a celulose, não substituída) a 3 (acetato tri substituído).

4.1.3. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 11 apresenta o difratograma do acetato de celulose em estudo.

Figura 11: Difratograma do Acetato de Celulose.



Fonte: Autoria própria.

O índice de cristalinidade do acetato de celulose foi determinado a partir da equação de Buschle-Diller-Zeronian (BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992), Equação 3:

$$I_c = 1 - \frac{I_{\min}}{I_{\max}} \quad (3)$$

em que, I_{\min} é a intensidade no pico mínimo de difração, que corresponde a parte não cristalina e I_{\max} é a intensidade no pico cristalino máximo, correspondente à parte cristalina do material em análise.

A Tabela 4 indica os valores das intensidades nos picos máximo e mínimo, bem como os valores referentes ao ângulo de Bragg, 2θ , e o índice de cristalinidade calculado para o acetato de celulose.

Tabela 4: Valores obtidos para cálculo do índice de cristalinidade.

	Intensidade ($\times 10^3$ u. a.)	Ângulo de Bragg (2θ)	Índice de Cristalinidade (%)
I_{\min}	4,03	11,69	28
I_{\max}	5,61	17,71	

A introdução de grupos acetilas em substituição aos átomos de hidrogênio dos grupos hidroxilas do anel de celulose está diretamente relacionada à cristalinidade, uma vez que um volume maior do grupo acetila em relação ao átomo de hidrogênio pode interferir na ordenação das cadeias, ou seja, no afastamento das mesmas, o que pode tornar as interações intermoleculares menos intensas, dificultar o empacotamento cristalino e, portanto, levar a uma menor cristalinidade (PERES DE PAULA; LACERDA; FROLLINI, 2008; MORGADO, 2009).

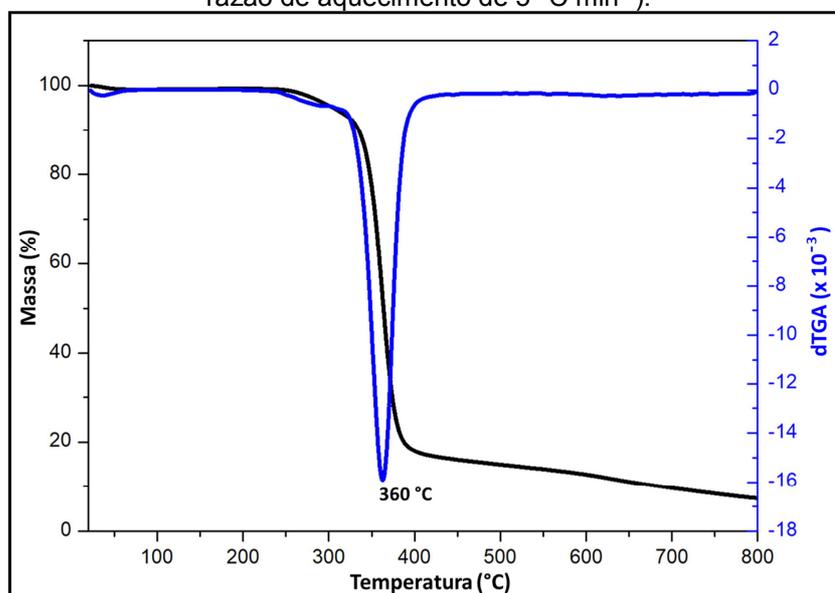
Assim, quanto maior a quantidade de grupos acetilas presentes no anel de celulose (aumento no GS), maior será a dificuldade de empacotamento das cadeias de celulose substituídas e, conseqüentemente, menor será a cristalinidade. Tal fato é observado na Tabela 4, para o acetato de celulose do presente trabalho, cujo alto GS (2,5) levou a uma cristalinidade relativamente baixa (28%).

4.1.4. Termogravimetria (TGA)

A decomposição térmica do acetato de celulose foi avaliada através da análise termogravimétrica, TGA. A Figura 12 mostra a curva TGA do acetato de celulose com a sua respectiva derivada (dTGA). Na tabela 5 encontram-se as

descrições dos parâmetros obtidos a partir das análises da curva TGA do acetato de celulose.

Figura 12: Curvas TGA e dTGA do acetato de celulose (atmosfera de N₂, fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5: Resultado obtido via TGA para o acetato de celulose.

Amostra	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (T _f – T _i) (%)	T _p (°C)
Acetato de Celulose	230	420	84	360

T_i e T_f referem-se às temperaturas inicial e final de decomposição.

T_p refere-se à temperatura do pico na curva dTGA.

Na Figura 12 observa-se muito pouca variação entre 25 – 100°C, que é associado à perda de umidade residual, indicando que a presença de umidade residual não foi significativa. O segundo estágio, correspondente ao intervalo entre 230 – 420°C, pode ser atribuído à decomposição térmica da amostra (MORGADO; FROLLINI, 2011). Em 360 °C observa-se um pico na curva dTGA, em que a taxa de decomposição atinge um valor máximo.

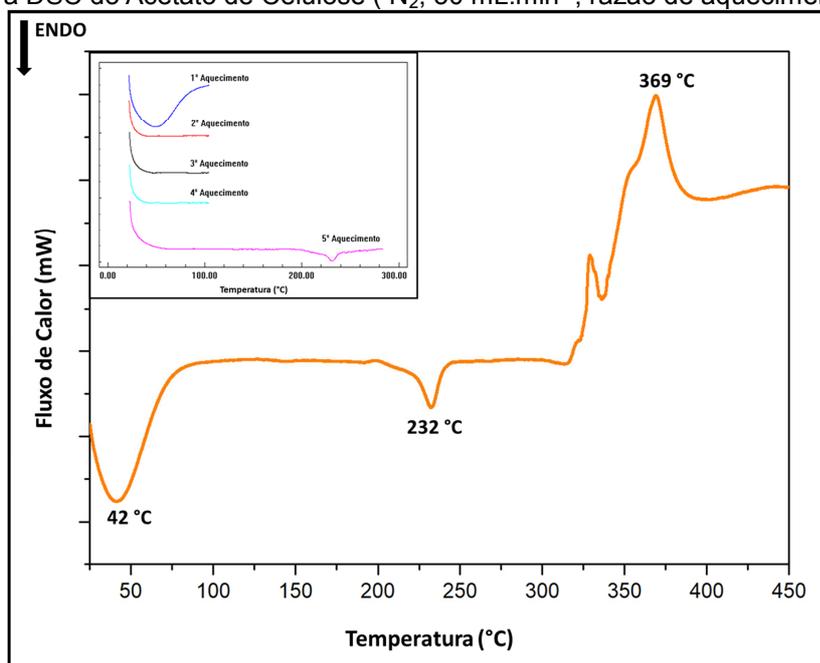
A decomposição térmica dos acetatos de celulose é conhecida por uma série de eventos, ocorrendo a partir de 230 °C, no caso do acetato usado no presente estudo, e reações de desacetilação em torno de 320 °C (clivagem da ligação éster e simultânea remoção do grupo acetila) (HUANG; LI, 1998; LI *et al.*, 2001; MORGADO *et al.*, 2013).

Em geral, ésteres mais substituídos podem exibir maior estabilidade térmica (BARUD *et al.*, 2008). No trabalho reportado por Almeida *et al.* (2013) para acetatos de celulose, acetatos mais substituídos (GS próximo a 3,0) exibiram picos relativos à decomposição (T_p) numa temperatura mais elevada comparativamente aos acetatos com GS em torno de 1,0.

4.1.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 13 apresenta a curva DSC do acetato de celulose.

Figura 13: Curva DSC do Acetato de Celulose (N_2 , $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria.

O intervalo entre 25 – 80 °C, a presença de um pico endotérmico. Como na mostra curva dTGA (Figura 12) não se observou perda significativa de massa neste intervalo, fez-se sucessivas varreduras de aquecimento/resfriamento neste intervalo (Figura 13), observando-se que o pico desapareceu a partir da 2ª. varredura, sugerindo perda de voláteis, como água, que poderiam estar interagindo fortemente com o acetato, e não totalmente eliminados durante TGA. Destaca-se que no cromatograma obtido via SEC (a seguir) somente um pico foi detectado, descartando a possibilidade de este pico endotérmico corresponder à fusão de oligômeros do acetato. Em 232 °C nota-se um pico endotérmico de baixa intensidade, atribuído à fusão dos domínios cristalinos do acetato. A fusão é seguida de decomposição, que inicia em torno de 260 °C (Tabela 5). No intervalo entre 325 – 425 °C, são observados picos exotérmicos referentes às etapas de decomposição térmica do acetato de celulose.

A técnica de DSC permite avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g), a qual pode ser determinada a partir de uma alteração na linha base da curva DSC. Para os acetatos de celulose, a T_g varia de acordo com o grau de substituição dos grupos acetilas em relação aos átomos de hidrogênio presentes no anel de celulose. Glasser reportou valores de T_g em torno de 190 °C para acetatos de celulose com GS igual a 2,4 e 172 °C para acetatos de celulose com GS igual a 3,0 (GLASSER *et al.*, 1995).

Na Figura 13, não se observa nenhuma inflexão da linha base na curva DSC que possa ser atribuída a T_g , não tendo sido este parâmetro avaliado via DSC no presente trabalho.

4.1.6. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

A Tabela 6 mostra as massas molares médias do acetato de celulose calculadas a partir dos cromatogramas obtidos (análise feita em triplicata, somente um pico detectado)

A polidispersividade ou polidispersão informa sobre a distribuição de massas molares, sendo definida pela relação entre M_w/M_n (Massa molar ponderal média/Massa molar numérica média) O valor da polidispersividade será sempre maior ou igual a um, ou seja, quando $M_w = M_n$ o polímero é monodisperso (todas as cadeias possuem o mesmo comprimento). Quanto maior o afastamento de M_w/M_n , maior a dispersão de massa molar, ou seja, o polímero possui cadeias com diferentes comprimentos (CANEVAROLLO, 2003).

Tabela 6: Massas molares numérica média (M_n) e ponderal média (M_w) do acetato de celulose.

Massa Molar Numérica Média (M_n) g mol ⁻¹	Massa Molar Ponderal Média (M_w) (g mol ⁻¹)	Polidispersividade (M_w / M_n)
64700,0 ± 15,5	174600,0 ± 7,3	2,8 ± 0,6

Assim, as análises permitiram caracterizar o acetato de celulose de partida que apresentou um alto Grau de Substituição, correspondente a 2,5; baixo Índice de Cristalinidade, em torno de 28% e massa molar ponderal média em torno de 174600,0 g mol⁻¹.

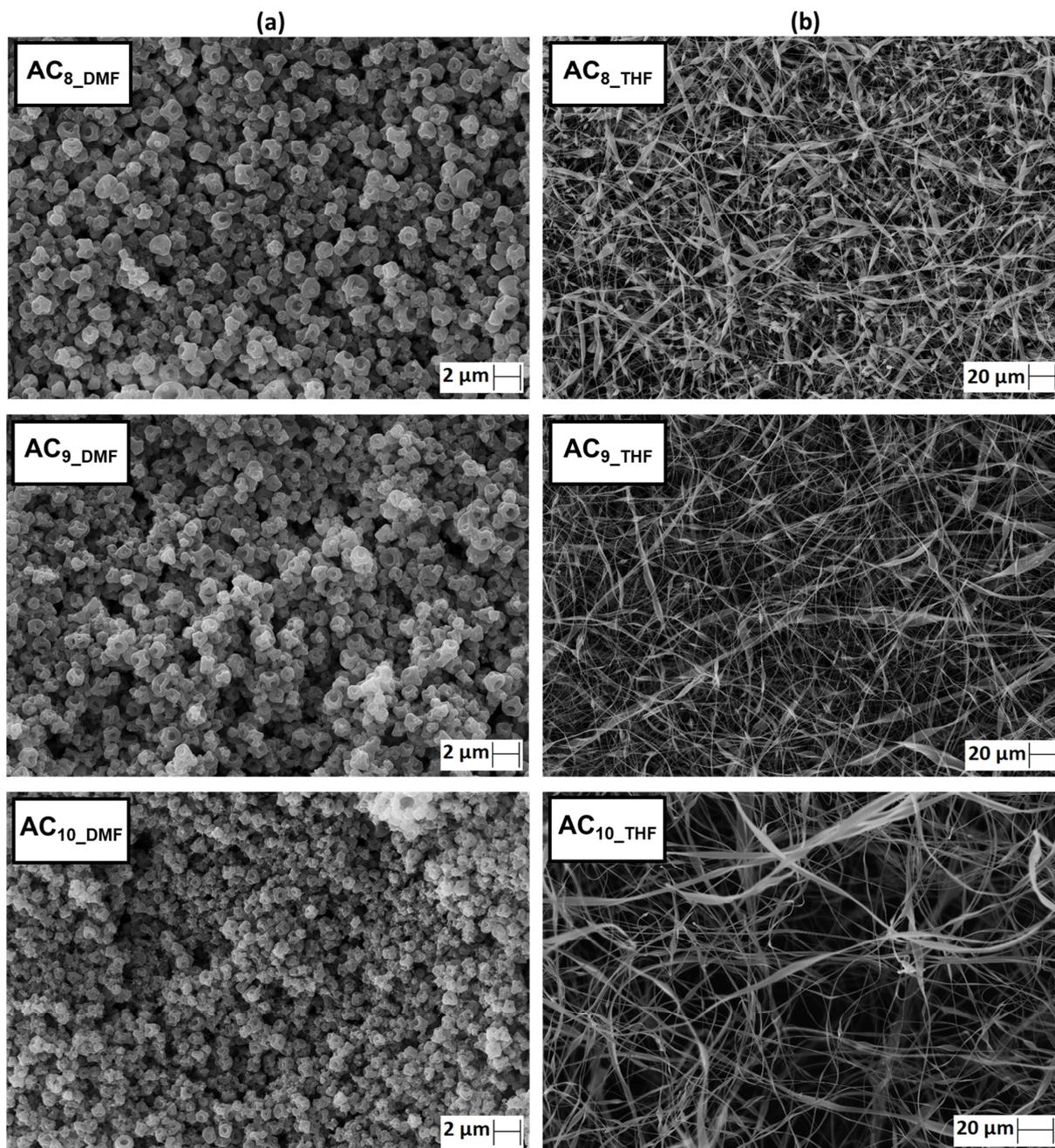
4.2. Eletrofiação de soluções de acetato de celulose

4.2.1 Uso de DMF e THF como solventes

Os resultados apresentados na Figura 14 referem-se às eletrofiações de soluções poliméricas de acetato de celulose usando DMF (Figura 14-a) e THF (Figura 14-b) como solventes. Destaca-se que foram realizados testes preliminares para a definição de parâmetros, tais como voltagem, vazão de fluxo, distância entre a ponta da agulha e o coletor e parâmetros ambientais como temperatura e umidade. Uma vez estabelecidos parâmetros adequados, os mesmos foram mantidos em todas as eletrofiações, para fins comparativos.

A Figura 14 apresenta as micrografias dos materiais obtidos via técnica de eletrofiação para soluções contendo 8, 9 e 10% (em massa) de celulose nos solventes DMF e THF.

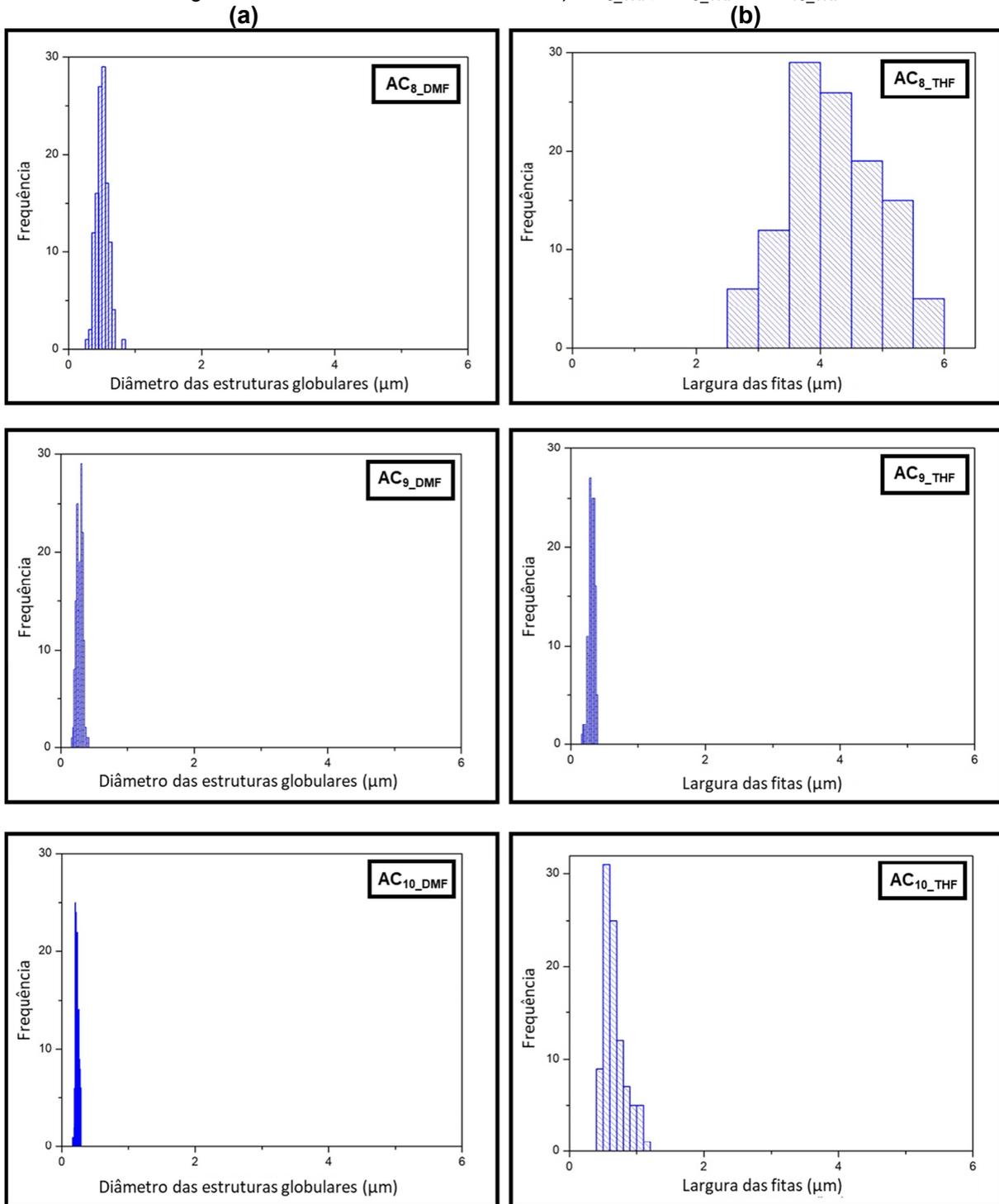
Figura 14: Micrografias dos materiais obtidos a partir de soluções de acetato de celulose 8, 9 e 10% em DMF e THF. Voltagem: 25 kV, Vazão: $5,5 \mu\text{L min}^{-1}$ e Distância: 22 cm.



Fonte: Autoria própria.

Os histogramas apresentados na Figura 15 referem-se, respectivamente, ao diâmetro formado nas estruturas globulares (*beads*) a partir de soluções contendo DMF como solvente (Figura 14-a) e largura das fibras com o formato de fitas formadas em soluções contendo THF como solvente (Figura 14-b).

Figura 15: Histogramas dos diâmetros das estruturas globulares a) AC_{8_DMF} , AC_{9_DMF} e AC_{10_DMF} e largura das fibras com formato de fitas b) AC_{8_THF} , AC_{9_THF} e AC_{10_THF} .



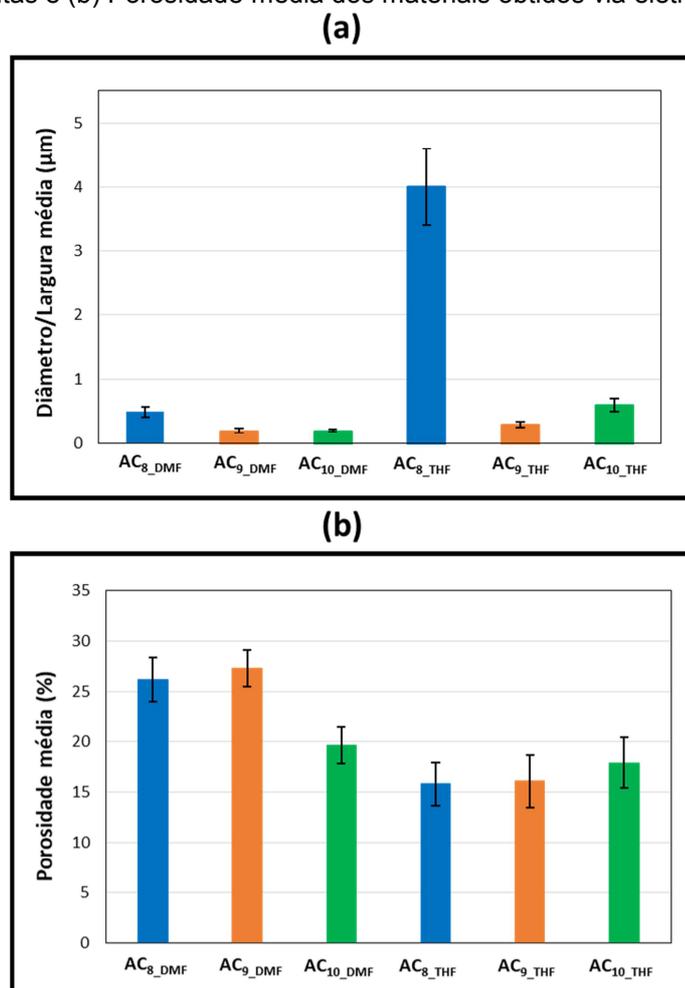
Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 apresenta os valores das viscosidades dinâmicas das soluções dos materiais obtidos via técnica de eletrofiação. Para o cálculo dos diâmetros das estruturas globulares, bem como da largura das fibras com formato de fitas, área de poros e porosidade, que serão discutidos a seguir, utilizou-se o programa *ImageJ*.

Tabela 7: Viscosidade dinâmica média das soluções usadas para eletrofiiação.

Viscosidade dinâmica média das soluções (cP)		
Acetato de Celulose (% em massa)	DMF	THF
8	344,2 ± 8,4	577,2 ± 6,7
9	596,4 ± 9,6	871,6 ± 28,8
10	869,5 ± 8,8	1 561,2 ± 22,4

Na Figura 17 são apresentadas a largura média das fibras com morfologia de fitas (Figura 14-b), bem como o diâmetro médio das estruturas globulares (Figura 14-a) e a porosidade média dos materiais obtidos via técnica de eletrofiiação.

Figura 16: (a) Diâmetro médio das estruturas globulares e largura média das fibras com morfologia com fitas e (b) Porosidade média dos materiais obtidos via eletrofiiação.

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que nas micrografias da Figura 14-a, não houve a formação de fibras. Observa-se, no entanto, a formação de estruturas globulares e

aglomerados com diâmetros variando entre 0,3 e 0,8 μm para o AC_{8_DMF} , 0,2 e 0,4 μm para o AC_{9_DMF} e 0,2 e 0,3 para o AC_{10_DMF} (Figura 15-a). Nota-se que a diferença entre os tamanhos de diâmetro são significativos apenas para a solução contendo 8% de acetato de celulose, podendo ser observado na Figura 16-a que os diâmetros médios dessas estruturas variam, respectivamente, entre $0,50 \pm 0,08 \mu\text{m}$; $0,20 \pm 0,04 \mu\text{m}$ e $0,20 \pm 0,02 \mu\text{m}$.

A formação dessas estruturas globulares podem estar diretamente relacionadas a um espalhamento eletrostático, fenômeno conhecido como *electrospraying*, em que *beads* podem ser formados, ou ainda formar fibras interrompidas por *beads* (COSTA *et al.* 2012). Outra provável razão é que a formação de *beads* durante o processo de eletrofiação ocorreu devido à baixa viscosidade das soluções poliméricas (FONG *et al.* (1999). Pode ser observado na Tabela 7 que os valores das viscosidades dinâmicas médias das soluções AC_{8_DMF} , AC_{9_DMF} e AC_{10_DMF} , respectivamente, corresponderam a $344,2 \pm 8,4 \text{ cP}$; $596,4 \pm 9,6 \text{ cP}$ e $869,5 \pm 8,8 \text{ cP}$, sendo inferiores quando comparados às viscosidades dinâmicas médias das amostras contendo THF como solvente (AC_{8_THF} , AC_{9_THF} e AC_{10_THF} , $577,2 \pm 6,7 \text{ cP}$; $871,6 \pm 28,8 \text{ cP}$ e $1561,2 \pm 22,4 \text{ cP}$, respectivamente).

Na Figura 14-b, as mesmas condições foram utilizadas, alterando apenas o solvente, observando-se nas micrografias das amostras AC_{8_THF} , AC_{9_THF} e AC_{10_THF} a formação de uma rede de fibras planas (fitas) contínuas e heterogêneas, com largura variando entre 10 e 3 μm para o AC_{8_THF} , 0,4 e 0,2 μm para o AC_{9_THF} e 1,2 e 0,4 μm para o AC_{10_THF} (Figura 15-b), e média de $4,0 \pm 0,6 \mu\text{m}$; $0,30 \pm 0,04 \mu\text{m}$ e $0,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (Figura 16-a) respectivamente, formando, portanto, microfibras em AC_{8_THF} e fibras ultrafinas em AC_{9_THF} e AC_{10_THF} . Essas fibras são distribuídas de forma aleatória, apresentando área média de poro entre $10 \pm 8 \mu\text{m}^2$ (AC_{8_THF}), $9 \pm 6 \mu\text{m}^2$ (AC_{9_THF}) e $16 \pm 12 \mu\text{m}^2$ (AC_{10_THF}) e porosidade média de $15,8 \pm 2,1\%$; $16,1 \pm 2,6\%$ e $17,9 \pm 2,5\%$, Figura 16-b. Ainda, observa-se também que algumas dessas fitas são interrompidas pela presença de *beads*.

A formação de fitas planas via técnica de eletrofiação ocorre à medida que o solvente evapora durante o percurso entre a ponta da agulha e o coletor. Neste processo, parte do solvente é evaporado enquanto uma película é formada e essa tende a se colapsar, uma vez que as forças coesivas se distribuem uniformemente ao longo da superfície da película, provocando uma força lateral que favorece esse colapso (KOOMBHONGSE; LIU; RENEKER, 2001).

Com relação à deposição de material durante o processo de eletrofiação, observou-se que para os materiais AC₈_{DMF}, AC₉_{DMF} e AC₁₀_{DMF} (Figura 14-a), não ocorreu a formação de *mats*, o que impossibilitou a retirada do material do disco de vidro acoplado ao coletor metálico do aparelho de eletrofiação. Para os materiais AC₈_{THF}, AC₉_{THF} e AC₁₀_{THF} (Figura 14-b) houve a formação de *mats*, no entanto, os *mats* formados apresentaram-se frágeis durante a retirada dos mesmos do disco de vidro acoplado ao coletor metálico, uma vez que se rompiam. Tal comportamento pode ser justificado devido às condições experimentais durante o procedimento de eletrofiação, em que uma gota foi formada na ponta da agulha e a partir dela começou a sair o jato de solução em direção ao coletor, sendo necessário pausar o experimento, limpar a ponta da agulha e então retomá-lo. Considera-se então que parte da solução contida na seringa foi perdida no processo de limpeza, fazendo com que menos solução fosse depositada no coletor.

Em todos os casos (Figura 14 a e b), não foi possível avaliar propriedades mecânicas dos materiais devido à impossibilidade de retirar os mesmos do coletor.

4.3. Sistema de solvente misto (THF/DMF)

A partir dos testes utilizando as soluções de acetato de celulose em DMF e THF, separadamente, descritos na seção anterior (4.2.), notou-se que as micrografias dos materiais testados (Figura 14) mostraram a formação de *beads* ou de fitas com uma quantidade significativa de *beads*, além de não ser possível a retirada dos *mats* do coletor. Assim, com o objetivo de minimizar a formação de *beads* e possibilitar a retirada do material do coletor, novos testes foram feitos utilizando misturas dos solventes tetraidrofurano (THF) e N,N-dimetilformamida (DMF).

Em alguns trabalhos reportados na literatura envolvendo a técnica de eletrofiação, misturas dos solventes THF e DMF em soluções poliméricas são frequentemente utilizados. Mansouri *et al.* (2018) fez uma avaliação sobre as nanofibras de PVDF (difluoreto de polivinilideno) formadas a partir de diferentes proporções dos solventes THF/DMF. Kucinska-lipka *et al.*(2015), utilizaram a mistura dos solventes (THF/DMF) para a produção de fibras à base de poliuretano. Ainda, Liu *et al.* (2015) avaliaram o efeito de sistemas de solventes, tais como THF/DMF em diferentes proporções para a eletrofiação de fibras de poliestireno. Até o presente

momento, não se tem conhecimento de trabalhos utilizando a técnica de eletrofiação para a obtenção de fibras ultrafinas e nanofibras de acetato de celulose em diferentes proporções de THF/DMF. Assim, no presente estudo, buscou-se avaliar a formação de *mats* formados a partir de soluções de acetato de celulose utilizando o sistema misto THF/DMF em diferentes proporções. A escolha da proporção de solventes foi aleatória, iniciando numa proporção de 50% de cada solvente, a qual foi alterada conforme os resultados obtidos.

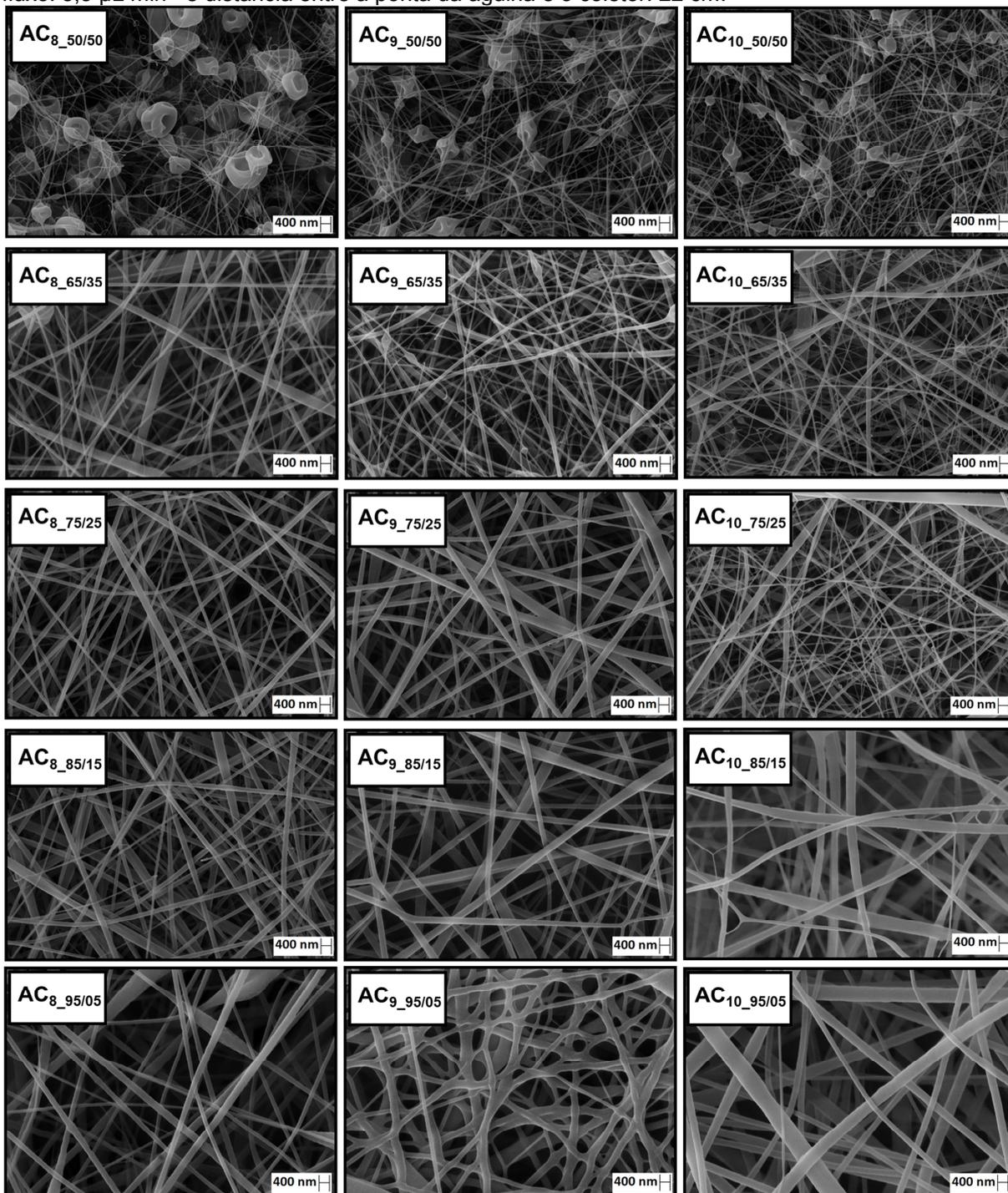
A Figura 17 apresenta o conjunto de micrografias dos *mats* obtidos da eletrofiação de soluções de acetato de celulose (8, 9 e 10% em massa), as quais foram preparadas utilizando o sistema misto dos solventes THF/DMF, nas seguintes proporções (% em volume), respectivamente, 50/50; 65/35; 75/25; 85/15 e 95/05. Destaca-se ainda que os *mats* obtidos via técnica de eletrofiação são referentes à eletrofiação de 1 mL de solução. Este aspecto é destacado porque posteriormente serão considerados resultados obtidos a partir da eletrofiação de 2 mL de solução.

A Tabela 8 apresenta os valores das viscosidades dinâmicas das soluções eletrofiadas para gerar os *mats* AC_{8_50/50}, AC_{9_50/50}, AC_{10_50/50}, AC_{8_65/35}, AC_{9_65/35}, AC_{10_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25}, AC_{10_75/25}, AC_{8_85/15}, AC_{9_85/15}, AC_{10_85/15}, AC_{8_95/05}, AC_{9_95/05} e AC_{10_95/05}, cujas micrografias são mostradas na Figura 17.

Tabela 8: Viscosidade dinâmica das soluções usadas na eletrofiação.

Viscosidade dinâmica das soluções (cP)					
Acetato de Celulose (% em massa)	Proporções de Solventes (%THF/%DMF)				
	50/50	65/35	75/25	85/15	95/05
8	299,5 ± 0,6	284,0 ± 1,0	285,8 ± 0,7	293,3 ± 0,7	342,9 ± 0,4
9	428,0 ± 4,0	414,9 ± 0,2	490,0 ± 1,0	560,0 ± 1,0	609,0 ± 1,0
10	682,0 ± 1,0	632,0 ± 4,0	697,2 ± 0,2	764,0 ± 2,0	950,0 ± 3,0

Figura 17: Micrografia dos *mats* obtidos via eletrofiação das soluções contendo acetato de celulose 8, 9 e 10% (em massa) e diferentes proporções dos solventes THF/DMF. Voltagem: 25 kV, Vazão de fluxo: $5,5 \mu\text{L min}^{-1}$ e distância entre a ponta da agulha e o coletor: 22 cm.



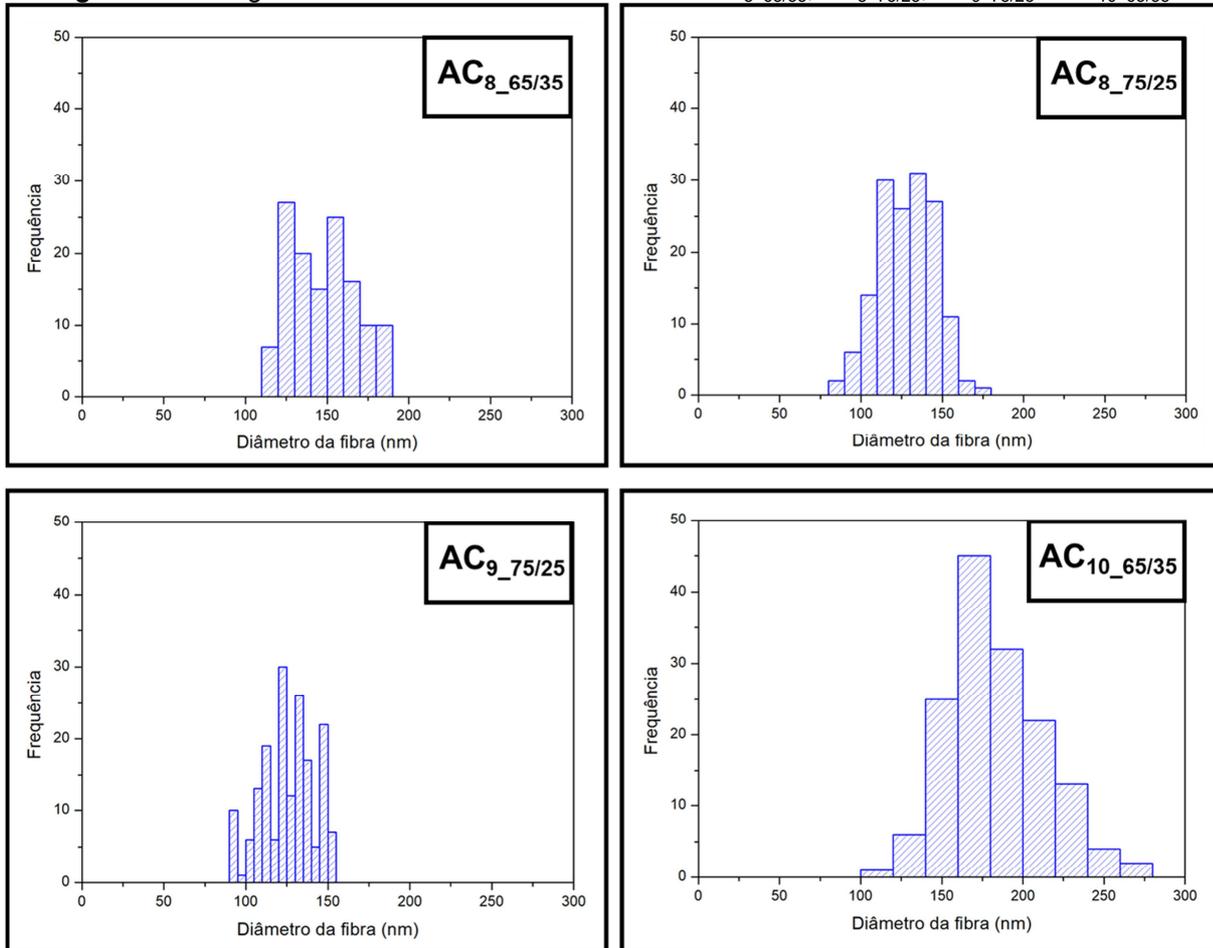
Fonte: Autoria própria.

Foi possível a retirada de *mats* do coletor após eletrofiação, para posteriores análises, apenas para as amostras AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} (Figura 17). Dessa forma os resultados apresentados a seguir serão baseados nesses materiais, uma vez que a retirada dos mesmos do coletor viabilizou a avaliação de

propriedades tais como ângulo de contato e propriedades de tração.

A Figura 18 apresenta os histogramas do diâmetro dos *mats* $AC_{8_65/35}$, $AC_{8_75/25}$, $AC_{9_75/25}$ e $AC_{10_65/35}$ obtidos via técnica de eletrofição.

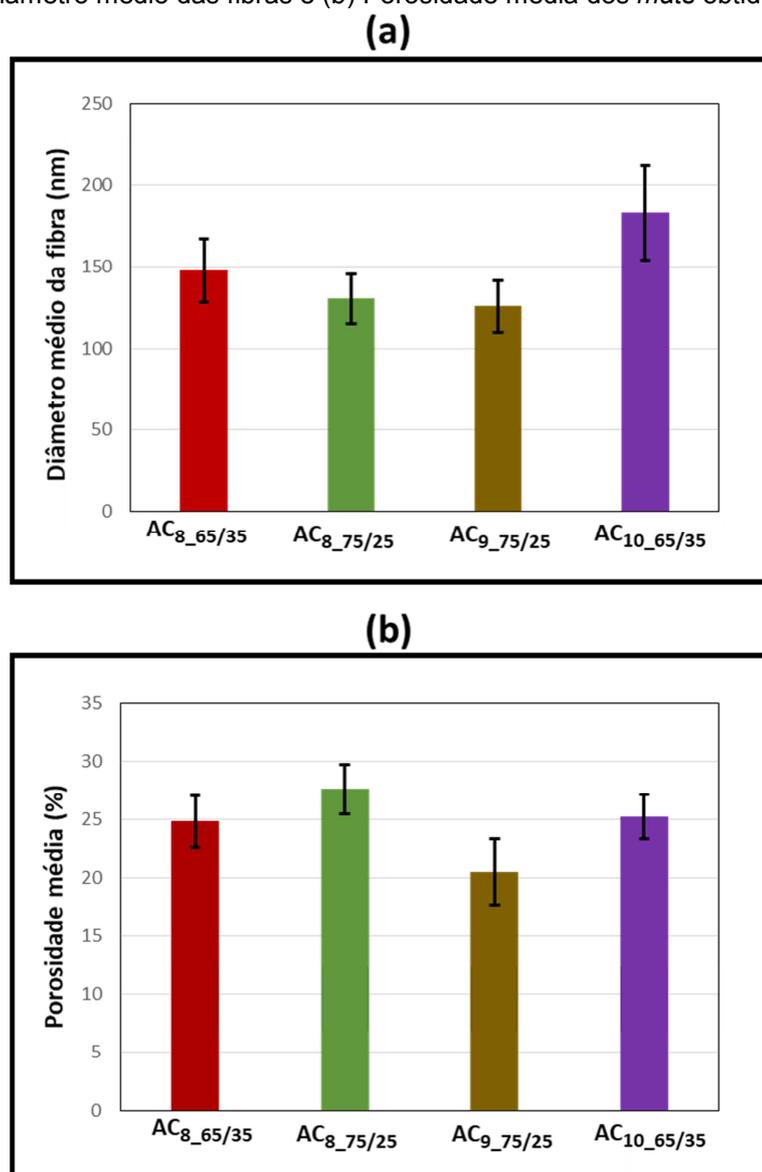
Figura 18: Histogramas do diâmetro de fibra dos *mats* $AC_{8_65/35}$, $AC_{8_75/25}$, $AC_{9_75/25}$ e $AC_{10_65/35}$.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 19 são apresentados o diâmetro médio das fibras, a área média dos poros e a porosidade média dos *mats* $AC_{8_65/35}$, $AC_{8_75/25}$, $AC_{9_75/25}$ e $AC_{10_65/35}$ (Figura 17) obtidos via técnica de eletrofição.

Figura 19: (a) Diâmetro médio das fibras e (b) Porosidade média dos *mats* obtidos via eletrofiação.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17, para os *mats* com a mesma proporção de solventes (65% THF e 35% DMF), AC_{8_65/35} e AC_{10_65/35}, observa-se a formação de uma rede de fibras, no geral contínuas (sendo algumas descontínuas em AC_{10_65/35}), morfologicamente cilíndricas e com a presença de alguns *beads*. Em AC_{8_65/35}, observa-se a formação de fibras ultrafinas (ou submicrométricas – diâmetros acima de 100 nm e abaixo de 1 μm), com certa homogeneidade, tendo seus diâmetros variando entre 115 e 187 nm (Figura 18) e diâmetro médio de $147,4 \pm 19,3$ nm (Figura 19-a). Observa-se também a formação de fibras ultrafinas em AC_{10_65/35}, com certa heterogeneidade entre as mesmas e com diâmetro variando entre 116 a 269 nm (Figura 18), e diâmetro médio

de $182,9 \pm 28,8$ nm (Figura 19-a).

A deposição das fibras no coletor ocorreu com considerável espaçamento entre as mesmas, o que justifica o significativo desvio padrão referente à área média do poro de $2,3 \pm 1,9 \times 10^2$ nm² para AC_{8_65/35} e $2,5 \pm 1,8 \times 10^2$ nm² para AC_{10_65/35}, apresentando porosidade média de $24,8 \pm 2,2\%$ e $25,9 \pm 1,9\%$ (Figura 19-b), respectivamente. Tais valores foram obtidos por meio do programa *ImageJ*, que faz uma varredura da quantidade de poros a partir da superfície da imagem obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Observa-se na Figura 17 para o *mat* AC_{8_75/25}, a formação de uma rede de fibras cilíndricas, com a formação de alguns *beads*. Nota-se que essas fibras são contínuas, homogêneas, compostas por fibras ultrafinas, com diâmetros variando entre 101 e 175 nm (Figura 18) e diâmetro médio de 130 ± 15 nm (Figura 19-a). Também para este *mat* foi observado um significativo desvio padrão referente a área média do poro ($1,7 \pm 1,4 \times 10^2$ nm²) e porosidade média de $27,6 \pm 2,1\%$ (Figura 19-b).

Na Figura 19, para o *mat* de AC_{9_75/25}, observa-se a formação de uma rede de fibras contínuas e homogêneas, compostas, em geral, por nanofibras (diâmetros até 100 nm) e fibras ultrafinas, com diâmetros variando entre 94 e 152 nm (Figura 18) e diâmetro médio de $125,2 \pm 15,9$ nm. Observa-se que são fibras cilíndricas, com pouca ramificação e ausente de *beads*, com área média do poro de $1,5 \pm 1,3 \times 10^2$ nm² (desvio padrão significativo, como nos casos anteriores), e porosidade média de $19,5 \pm 2,3\%$ (Figura 19-b).

Os histogramas dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} (Figura 18), mostram que nos *mats* cuja proporção de solventes é 75% THF e 25% DMF nas soluções eletrofiadas, as fibras formadas possuem menores diâmetros, quando comparadas aos *mats* com proporção de solventes de 65% THF e 35% DMF, resultando em fibras com diâmetros na ordem de nanômetros (AC_{9_75/25}).

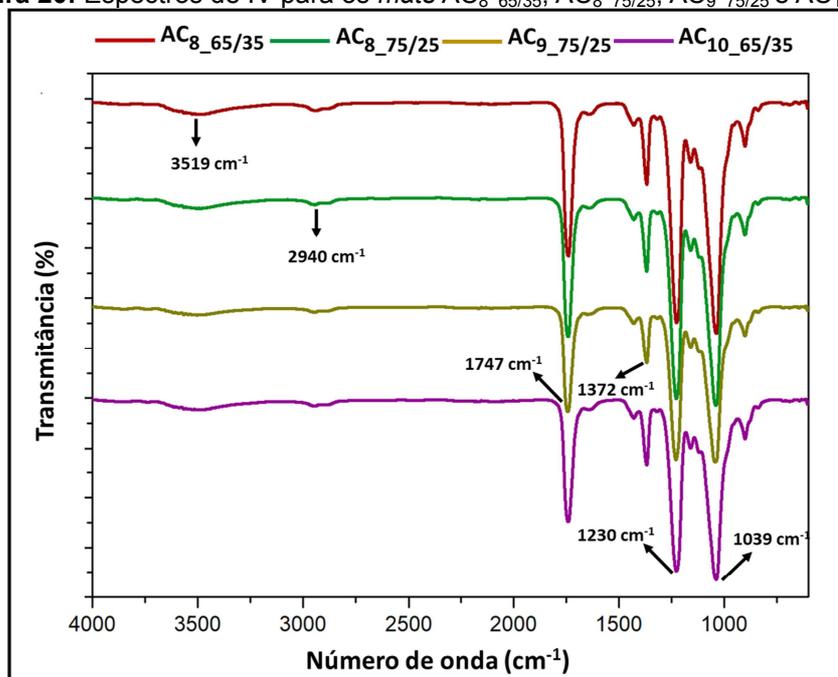
Verifica-se na Tabela 8, para as amostras que formaram *mats* (AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_63/35}), que as viscosidades das soluções de acetato de celulose em DMF e THF aumentam conforme aumenta a concentração de acetato de celulose (AC₈ e AC₉), como esperado, uma vez que aumenta o grau de emaranhamento de cadeias na solução polimérica. No entanto, ao misturar os solventes THF e DMF para preparar as soluções (independente da proporção adotada), observa-se a diminuição das viscosidades [$284,0 \pm 1,0$ cP (AC_{8_65/35}); $285,8 \pm 0,7$ cP (AC_{8_75/25}); $490,0 \pm 1,0$ cP (AC_{9_75/25}) e $632,0 \pm 4,0$ cP (AC_{10_65/35})]

(Tabela 8), mostrando que as cadeias de acetato de celulose (GS 2,5) assumem diferentes conformações nas soluções de THF/DMF, comparativamente a THF ou DMF, resultando na formação de fibras ultrafinas e nanofibras (Figura 17), que antes se restringia à formação de *beads* e fitas em escalas micrométricas (Figura 14).

4.3.1. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A Figura 20 apresenta os espectros na região do infravermelho para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.

Figura 20: Espectros de IV para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.



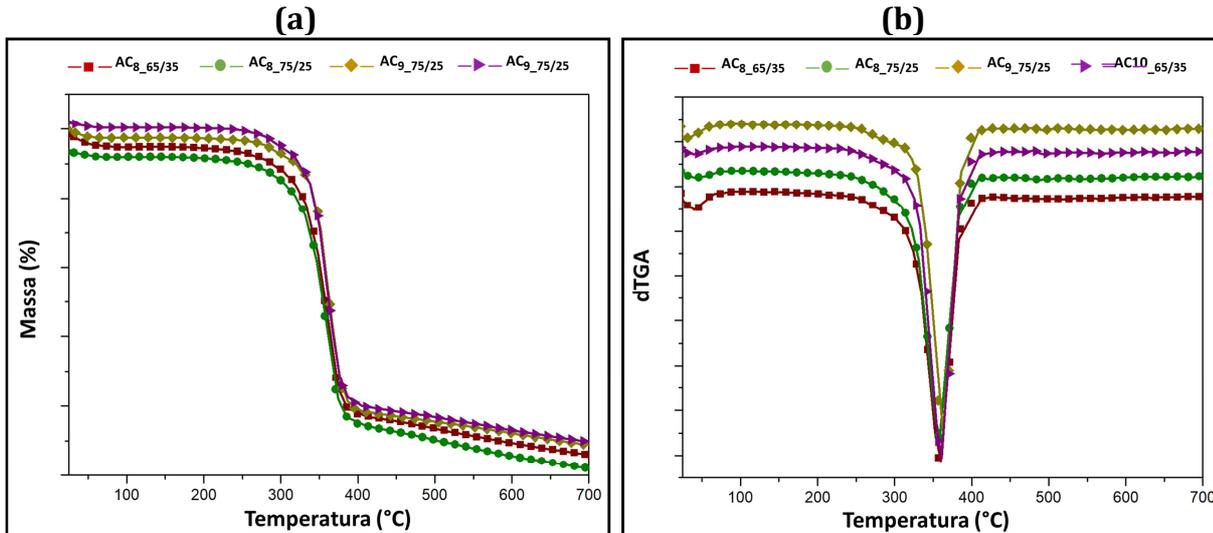
Fonte: Autoria própria.

As principais bandas que caracterizam o acetato de celulose, descritas na Tabela 2, referentes ao espectro do acetato de celulose (Figura 9) também são observadas para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}, indicando que a eletrofiação não alterou a estrutura do polímero.

4.3.2. Termogravimetria (TGA)

A Figura 21 apresenta as curvas TGA (Figura 21-a) e dTGA (Figura 21-b) para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.

Figura 21: Curvas (a) TG e (b) dTGA para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} (atmosfera de N₂, fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 9 apresenta as temperaturas características de decomposição térmica e as perdas de massas correspondentes dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.

Tabela 9: Temperaturas características de decomposição térmica e perdas de massas correspondentes para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.

Amostra	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (T _i – T _f) (%)	T _p (°C)
AC _{8_65/35}	212	395	77	360
AC _{8_75/25}	239	396	76	359
AC _{9_75/25}	250	409	79	361
AC _{10_65/35}	236	405	81	361

T_i e T_f referem-se às temperaturas inicial e final de decomposição.

T_p refere-se à temperatura do pico na curva dTG.

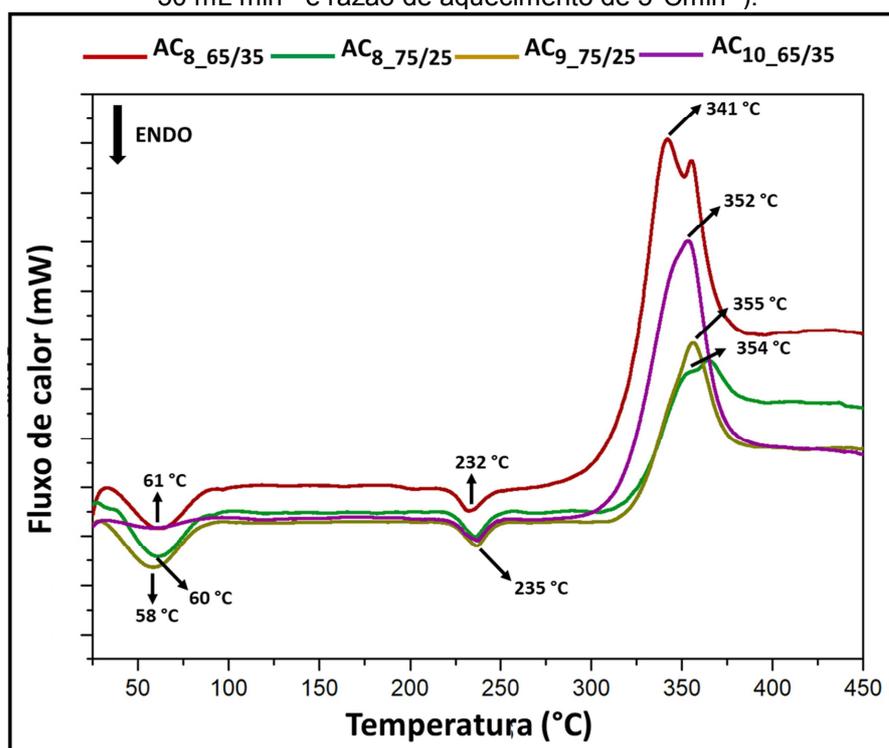
As curvas TGA dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} (Figura 21-a), como discutido para a curva de TGA do acetato de celulose (item 4.1.4), apresentam um estágio de perda de massa no intervalo de aproximadamente 212 a 408 °C (Figura 21-a), referente à decomposição térmica do polímero (aproximadamente 80%), com os valores de T_f pouco inferiores se comparados aos valores da curva de acetato de celulose, respectivamente, 230 a 420 °C (estágio de perda de massa) e 84% de decomposição térmica (Figura 12, Tabela 5). A taxa de decomposição máxima dos *mats* de acetato de celulose atingiu maior valor em torno de 360 °C (Figura 21-b), mesmo valor encontrado para o acetato de celulose de

partida (Figura 12).

4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 22 apresenta as curvas DSC dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.

Figura 22: Curvas DSC para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} (atmosfera de N₂, fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 5°Cmin⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

As curvas DSC dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} (Figura 22) apresentam, inicialmente, um pico endotérmico de baixa intensidade na região entre 25 e 80 °C que pode ser atribuído à vaporização de umidade residual, e a solvente não volatilizado durante a eletrofição. Observa-se também um pico endotérmico, pouco intenso, na região entre 200 e 250°C, provavelmente referente a fusão de domínios cristalinos do acetato de celulose. Destaca-se que os *mats* não foram avaliados por DRX, devido à baixa massa dos materiais eletrofiados. No entanto, a presença deste pico endotérmico de baixa intensidade indica que na eletrofição foram gerados domínios cristalinos, lembrando que os domínios cristalinos do acetato de celulose de partida foram destruídos pela dissolução do mesmo.

Ainda, observa-se no intervalo entre 300 e 400 °C, picos exotérmicos de alta

intensidade que podem ser atribuídos à etapa de decomposição térmica do acetato de celulose, em concordância com o observado na Figura 19 e com os dados da Tabela 9. Os valores obtidos quanto aos eventos térmicos dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} nas curvas DSC (Figura 22), são próximos aos valores obtidos para os eventos térmicos da curva DSC do acetato de celulose (Figura 13, item 4.1.5.), indicando que não houve alteração na estrutura química do acetato de celulose. A inflexão das linhas base das curvas DSC dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} não apareceram de forma clara, não sendo possível detectar a temperatura de transição vítrea do acetato de celulose via DSC.

4.3.4. Ensaio de resistência à tração

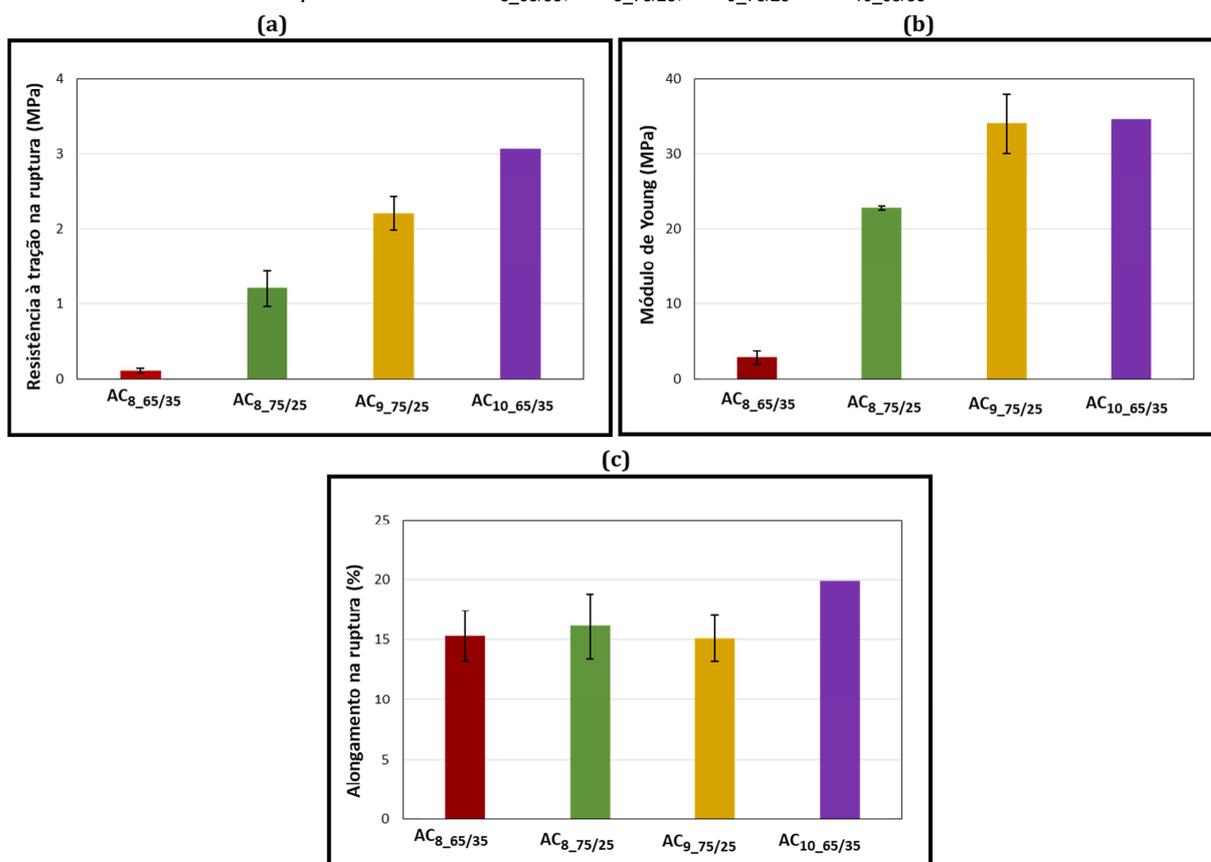
A Figura 23 e a Tabela 10 apresenta os resultados referentes à resistência à ruptura, módulo de Young e alongamento dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.

Tabela 10: Valores obtidos no ensaio de resistência à tração para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.

Mats	Resistência à Tração na Ruptura MPa	Módulo MPa	Alongamento %
AC _{8_65/35}	0,11 ± 0,03	2,90 ± 0,90	15,30 ± 2,10
AC _{8_75/25}	1,20 ± 0,20	22,70 ± 0,30	16,10 ± 2,70
AC _{9_75/25}	2,20 ± 0,20	34,00 ± 4,00	15,10 ± 1,90
AC _{10_65/35}	3,10	34,50	19,90*

*Devido a questões experimentais, somente um ensaio foi realizado.

Figura 23: (a) Resistência à tração na ruptura, (b) Módulo de Young e (c) Alongamento na ruptura para os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 23-a que o *mat* AC_{10_65/35} apresentou um maior valor de resistência à tração na ruptura (3,10 MPa) em relação aos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25} e AC_{9_75/25}, que apresentaram valores de resistência à ruptura, respectivamente 0,11 ± 0,03 MPa; 1,20 ± 0,20 MPa e 2,20 ± 0,20 MPa. Destaca-se porém que somente uma análise foi realizada para AC_{10_65/35}, ou seja, sendo possível então considerar que uma tendência foi indicada de maior resistência à tração para este *mat*. Observa-se também que os valores obtidos aumentam conforme aumenta a concentração de acetato de celulose, o que pode ser atribuído a maior concentração de cadeias de acetato no *mat*, aumentando a resistência à tração. No entanto, para os *mats* com mesma concentração de polímero, AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, o aumento da resistência à ruptura pode estar relacionado ao uso de maior proporção do solvente mais volátil (THF), que favoreceu a formação de fibras com menor diâmetro médio (Figura 17).

Na Figura 23-b observa-se uma tendência frente ao aumento do módulo de Young associado ao aumento da concentração de acetato de celulose. Assim,

observa-se que o *mat* AC_{10_65/35} apresentou um maior valor de módulo de Young (34,5 MPa) em relação aos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25} e AC_{9_75/25}, que apresentaram valores de módulo de Young, respectivamente $2,90 \pm 0,90$ MPa; $22,70 \pm 0,30$ MPa e $34,0 \pm 4,0$ MPa, embora os valores de AC_{10_65/35} e AC_{9_75/25} não possam ser distinguidos.

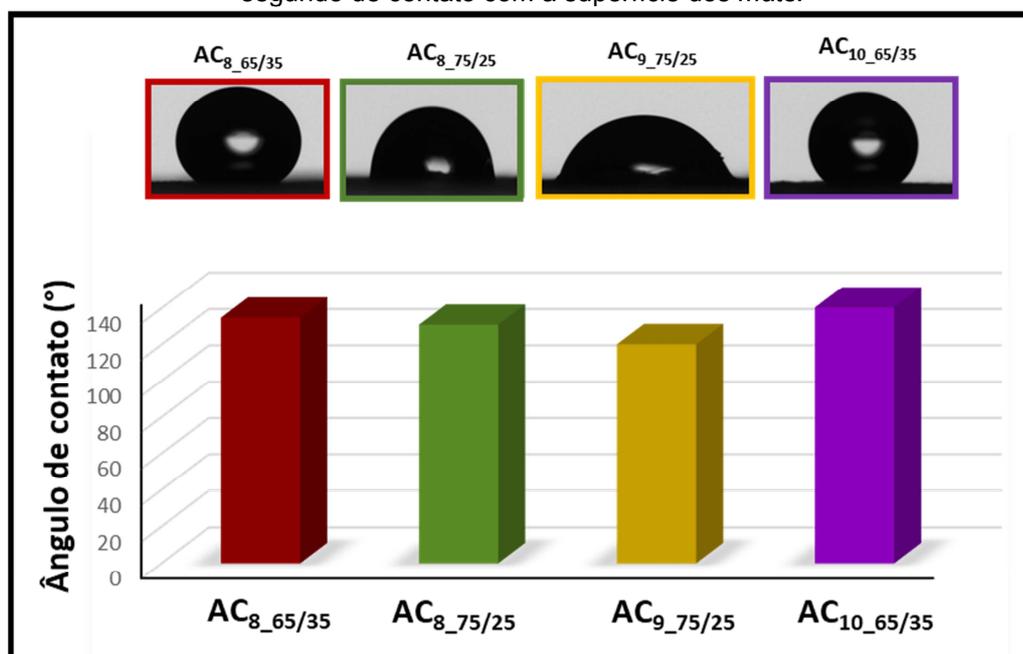
Com relação ao alongamento na ruptura dos *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}, observa-se na Figura 23-c que os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25} e AC_{9_75/25} apresentaram equivalência em seus valores, respectivamente $15,30 \pm 2,10\%$; $16,10 \pm 2,70\%$ e $15,10 \pm 1,90\%$, ao passo que para o *mat* AC_{10_65/35} observou-se uma tendência frente ao aumento no alongamento na ruptura (19,9%), sugerindo que a maior concentração de cadeias no *mat* favorece esta propriedade.

Destaca-se ainda que os *mats* AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35} correspondem a materiais muito finos, constituídos por fibras distribuídas aleatoriamente e com heterogeneidade em relação aos poros, o que contribui relativamente para uma baixa resistência à tração.

4.3.5. Ângulo de Contato

Caracterizar um material quanto às suas propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas é importante para definir a aplicação do mesmo. Ainda, a possibilidade de poder controlar essas propriedades torna-se útil quando é solicitado ou desejado um determinado grau de hidrofilicidade/hidrofobicidade. Dessa forma, visando avaliar tais efeitos nas superfícies dos *mats* produzidos via eletrofiação, foi medido o ângulo de contato entre a superfície desses *mats* e a gota de água. A Figura 24 apresenta o ângulo de contato de avanço (ACA, máximo), bem como as imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície dos *mats*.

Figura 24: Ângulo de contato de avanço (máximo) e imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície dos *mats*.



Fonte: Autoria própria.

A condição principal para que a água flua sobre a superfície de um determinado material é que a força de adesão entre a água e o material analisado exceda o trabalho de coesão da água. Assim, o primeiro estágio de interação em nível molecular entre a água e a superfície do mesmo é a *molhabilidade* da superfície do material pela água. A hidrofobicidade de uma superfície pode ser quantificada a partir da medida de ângulo de contato estático de uma gota de líquido com a superfície de uma determinada amostra. Assim, quanto maior o valor do ângulo, maior será a hidrofobicidade da superfície. As superfícies hidrofílicas são caracterizadas pelas forças de interação entre a interface líquido-sólido que, quando em contato com a superfície possui uma grande tendência a se espalhar, apresentando uma superfície com alta *molhabilidade* e, conseqüentemente, o valor do ângulo de contato será baixo, apresentando ângulos inferiores a 90°. Para materiais cujos ângulos de contato são superiores a 90° considera-se que os mesmos possuem caráter hidrofóbico, ou seja, quando líquidos entram em contato com esse tipo de superfície, a gota formada tende a assumir uma forma esférica, a fim de minimizar a sua energia, exibindo baixa *molhabilidade* e, portanto, maiores valores de ângulo de contato (DE GENNER, 1985).

Observa-se na Figura 24 que os *mats* AC_{8_65/35} e AC_{10_65/35} apresentaram os maiores valores de ângulo de contato de avanço (138 ± 7° e 140 ± 4°,

respectivamente), após o primeiro segundo de contato da gota de água com a superfície dos materiais, indicando que as superfícies desses *mats* possuem características hidrofóbicas. Tal fato pode ser justificado devido ao grau de substituição do acetato de celulose, uma vez que os grupos hidroxilas presentes na celulose (que são hidrofílicos) foram substituídos por grupos acetatos (que são menos hidrofílicos). O acetato de celulose usado no presente trabalho possui alto grau de substituição ($GS = 2,5$), conforme já mencionado, o que confere características menos hidrofílicas. Observa-se ainda, que os *mats* $AC_{8_75/25}$ e $AC_{9_75/25}$ apresentaram menores valores de ângulo de contato de avanço ($130,9 \pm 0,6^\circ$ e $116 \pm 10^\circ$, respectivamente), comparativamente aos já citados, após o primeiro segundo de contato da gota de água com a superfície dos mesmos. Porém, todos os *mats* podem ser considerados como tendo superfícies altamente hidrofóbicas.

4.4. *Mats* baseados em acetatos de celulose e nanopartículas de CdSe

A partir dos resultados obtidos na exploração realizada utilizando soluções de acetato de celulose em sistema misto de solventes, THF/DMF (item 4.3), selecionou-se a condição de 9% (em massa) de acetato de celulose na proporção de solventes 75% THF e 25% DMF, para preparar *mats* a partir da eletrofiação de 2 mL de solução (anteriormente 1 mL). Tal condição ($AC_{9_75/25}$) foi definida para os testes seguintes por apresentar menor diâmetro das fibras (nanofibras e fibras ultrafinas), além de o *mat* ter sido mais facilmente retirado do coletor ao final da eletrofiação, comparativamente aos demais. Ainda, a escolha de 2 mL de solução foi para tentar obter *mats* com maior resistência à tração, comparativamente aos formados a partir de 1 mL de solução.

Preparou-se também, a partir de 2 mL de solução, *mats* contendo as nanopartículas de CdSe. Destaca-se que testes preliminares foram realizados utilizando determinado volume de solução das nanopartículas em n-hexano, tais como 10 μL , 250 μL e 500 μL (adicionados aos 2 mL de solução de acetato de celulose), no entanto, somente o *mat* referente à eletrofiação da solução contendo 500 μL das nanopartículas de CdSe será apresentado, pois, visualmente, foi o *mat* que apresentou maior diferença de coloração, visto que as nanopartículas em solução de n-hexano apresentam coloração alaranjada. Destaca-se que as nanopartículas adicionadas à solução de acetato de celulose em sistema solvente

misto (THF/DMF) estavam em soluções de n-hexano, ou seja, um terceiro solvente foi adicionado. .

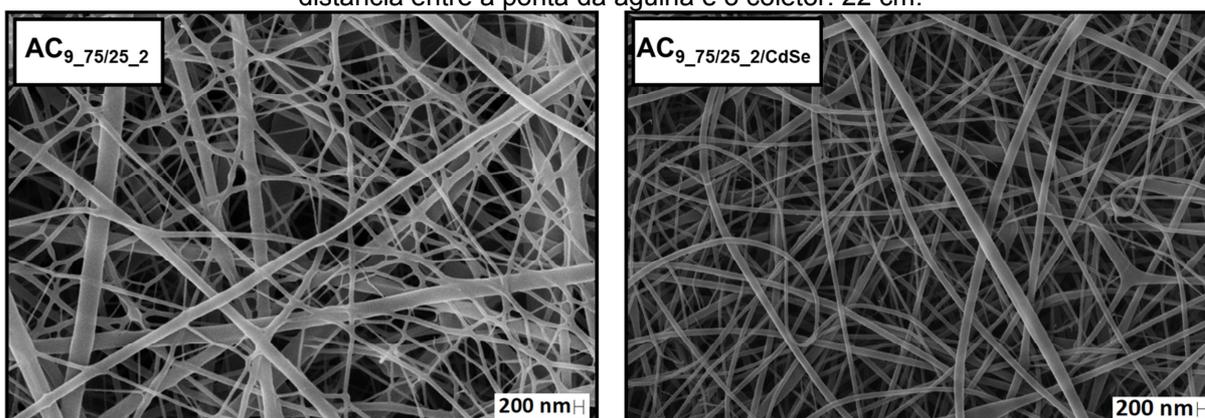
Na Figura 25 são apresentadas as micrografias dos *mats* referentes às eletrofições a partir de 2 mL de solução, em que o *mat* AC_{9_75/25_2} foi obtido à partir de solução sem adição das nanopartículas de CdSe (*mat* controle) e o *mat* AC_{9_75/25_2/CdSe} foi obtido a partir de solução contendo as nanopartículas de CdSe.

A Tabela 11 apresenta os valores das viscosidades dinâmicas das soluções que levaram aos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.

Tabela 11: Viscosidade dinâmica das soluções dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.

Mats	Viscosidade dinâmica das soluções (cP)
AC _{9_75/25_2}	490,0 ± 1,0
AC _{9_75/25_2/CdSe}	457,3 ± 3,0

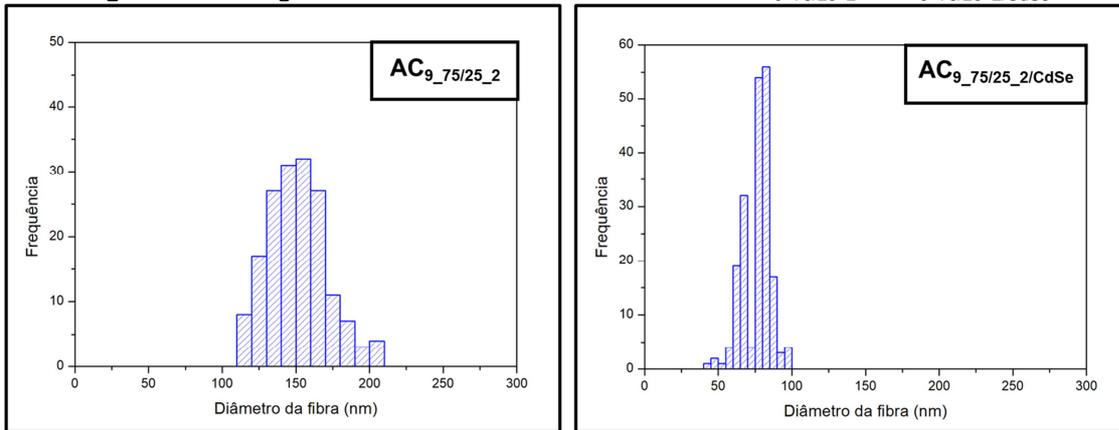
Figura 25: Micrografia dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}. Voltagem: 25 kV, Vazão: 5,5 µL min⁻¹ e distância entre a ponta da agulha e o coletor: 22 cm.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 26 apresenta os histogramas do diâmetro dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe} obtidos via técnica de eletrofição.

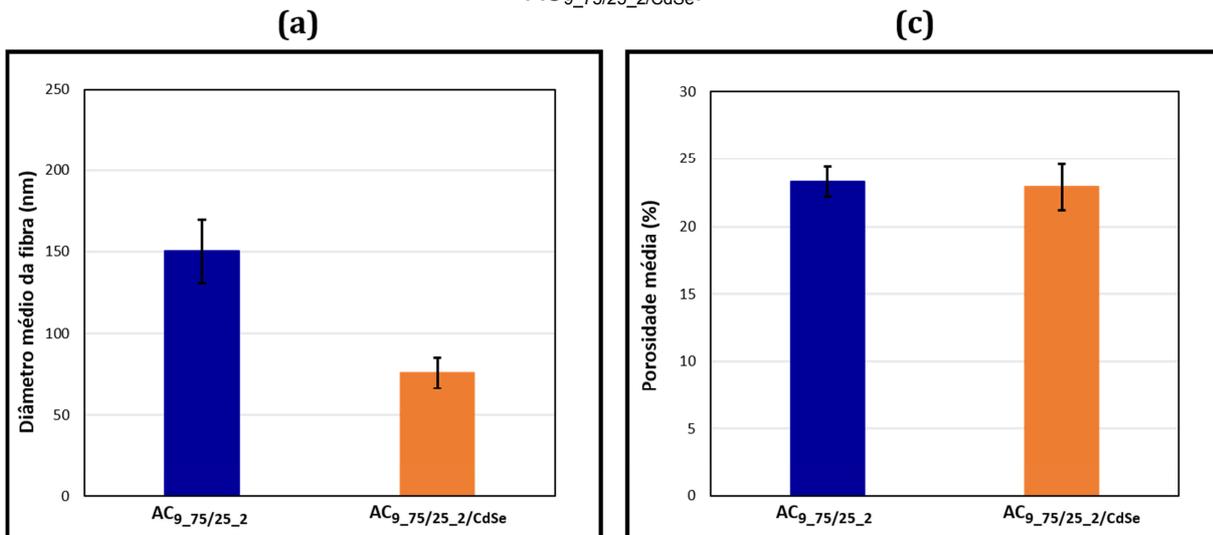
Figura 26: Histogramas do diâmetro de fibra dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 27 são apresentados o diâmetro médio das fibras, a área média dos poros e a porosidade média dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.

Figura 27: (a) Diâmetro médio das fibras e (b) Porosidade média dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.



Fonte: Autoria própria.

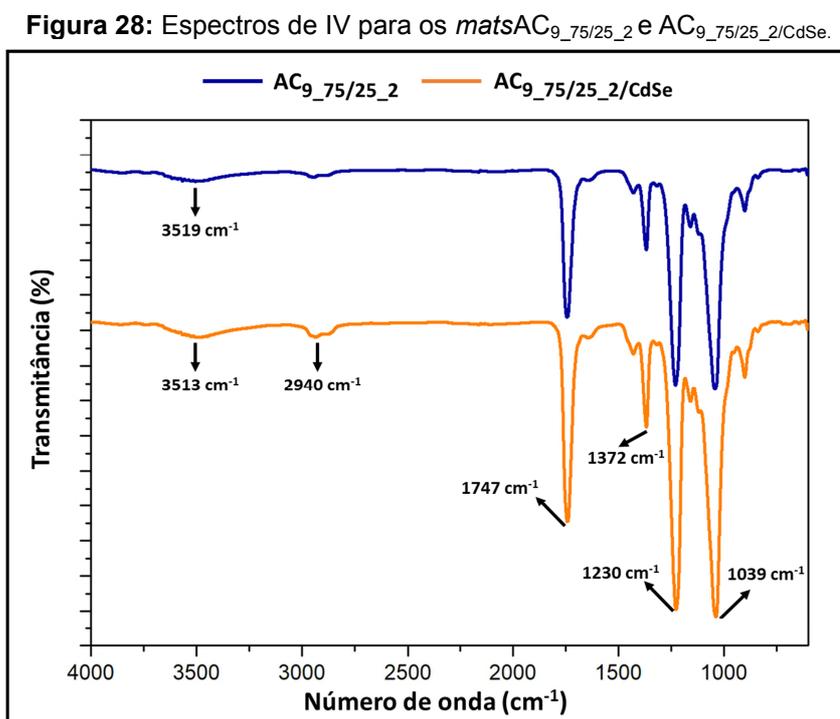
Observa-se na Figura 25, que a micrografia do *mat* AC_{9_75/25_2} apresenta a formação de uma rede de fibras cilíndricas, compostas por fibras contínuas e com ramificação. As fibras formadas apresentam diâmetro variando entre 118,0 a 209,0 nm (Figura 26) e diâmetro médio de 150 ± 19 nm (Figura 27-a), indicando a formação de fibras ultrafinas. Observa-se ainda uma variação significativa no desvio padrão referente à área média dos poros que corresponde a $1,4 \pm 1,1 \times 10^2$ nm² e porosidade média de $23,3 \pm 1,1\%$ (Figura 27-b).

Na Figura 25, *mat* AC_{9_75/25_2/CdSe}, observa-se também que houve a formação

de uma rede de fibras, em geral cilíndricas, contínuas e homogêneas. Observa-se ainda, a formação de fibras sem a presença de ramificações, como observado para a amostra do *mat* AC_{9_75/25_2}, com diâmetros variando entre 43,0 e 96,0 nm (Figura 26), ou seja, nanofibras, com diâmetro médio de $61,2 \pm 11,2$ nm (Figura 27-a). Ainda, a deposição das fibras no coletor ocorreu de tal forma que levou a uma maior distribuição das áreas de poros, correspondendo à uma média de $2,1 \pm 1,8 \times 10^2$ nm² e porosidade média de $22,9 \pm 1,7\%$ (Figura 27-b). De acordo com as definições de nanofibras, como já comentado no presente trabalho, nota-se para esta amostra a formação de uma rede de fibras com dimensões na escala nanométrica.

4.4.1. Espectroscopia de reflexão atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A Figura 28 apresenta os espectros dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe} obtidos via técnica de eletrofiação.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 28, observa-se que as bandas presentes nos espectros referentes aos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe} possuem valores às bandas referentes ao material de partida (acetato de celulose) apresentado na Figura 9, com exceção à banda referente à deformação axial dos grupos hidroxilas do *mat* AC_{9_75/25_2/CdSe}.

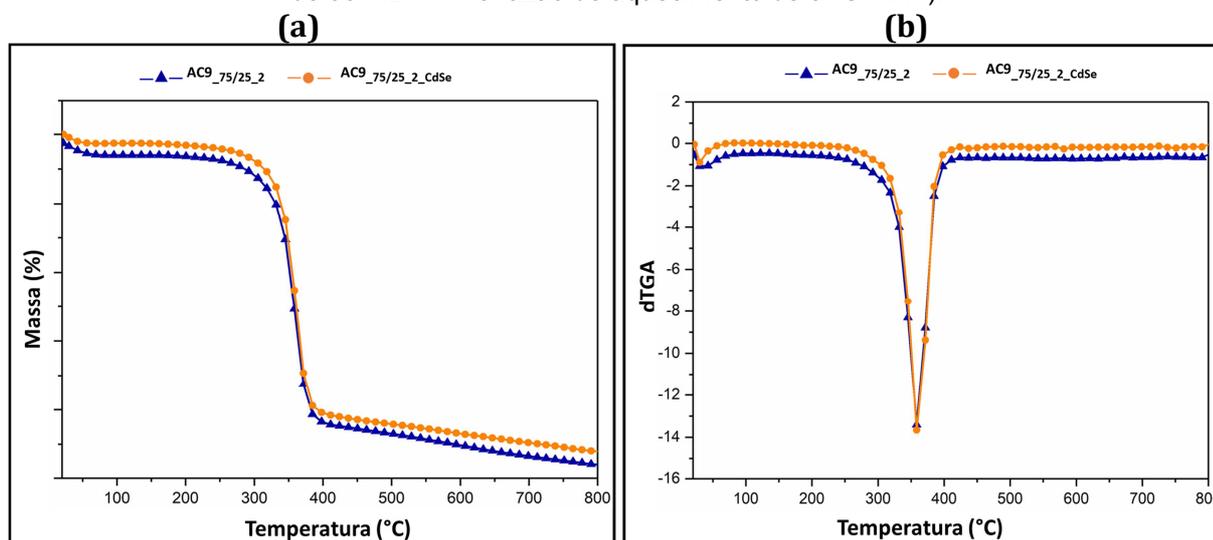
Porém, esse valor (3513 cm^{-1}) se encaixa dentro do intervalo do conjunto de bandas com baixa intensidade na região entre 3700 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , que são atribuídas aos grupos hidroxilas não substituídos (HE *et al.*, 2009; MORGADO, 2009).

Observa-se ainda, que a adição das nanopartículas de CdSe não levou a nenhuma alteração no espectro.

4.4.2. Termogravimetria (TGA)

A Figura 29 apresenta as curvas de TGA (Figura 29-a) e dTGA (Figura 29-b) para os *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.

Figura 29: Curvas (a) TGA e (b) dTGA para os *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe} (atmosfera de N₂, fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 12 apresenta as temperaturas características de decomposição térmica e as perdas de massas correspondentes dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.

Tabela 12: Temperaturas características de decomposição térmica e perdas de massas correspondentes para os *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2/CdSe}.

Amostra	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (T _i – T _f) (%)	T _p (°C)
AC _{9_75/25_2}	198	415	76	360
AC _{9_75/25_2/CdSe}	173	411	82	361

T_i e T_f referem-se às temperaturas inicial e final de decomposição.

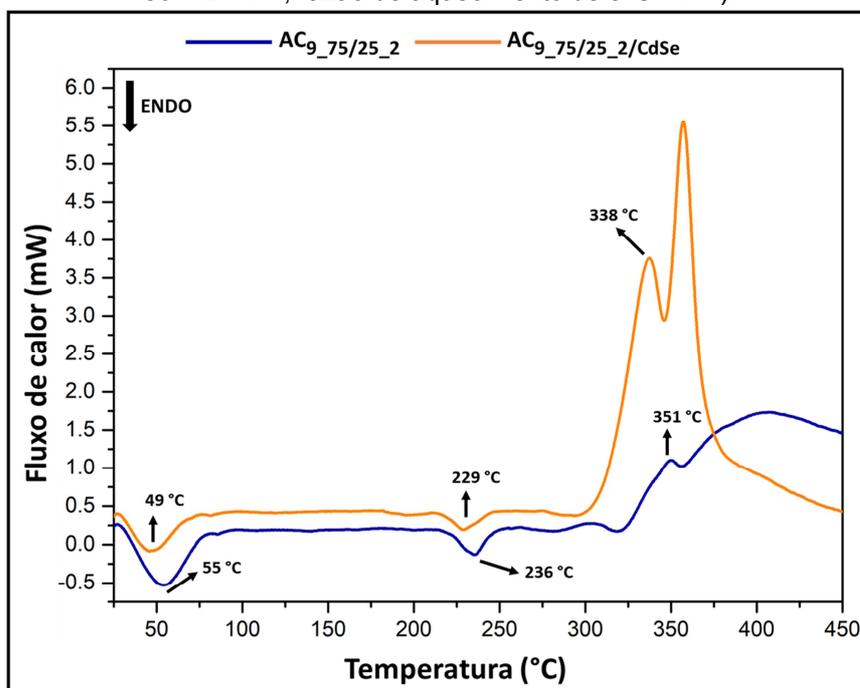
T_p refere-se à temperatura do pico na curva dTG.

Observa-se na Figura 29 que o *mat* AC_{9_75/25_2} apresenta um comportamento equivalente ao apresentado no item 4.3.2, indicando um estágio de perda de massa entre 198 e 415 °C (Figura 29-a). Observa-se também que ao se adicionar nanopartículas de CdSe a temperatura inicial de decomposição do material (AC_{9_75/25_2}/CdSe) é inferior à relatada para o acetato de celulose (Figura 12), item 4.1.4, e para os *mats* apresentados no item 4.3.2 (Figura 21-a). No entanto, observa-se que a temperatura final (T_f) de decomposição do *mat* contendo as nanopartículas, bem como o intervalo referente à perda de massa ($T_i - T_f$) e a temperatura máxima de decomposição (T_p) mantêm-se equivalentes comparativamente para o acetato de celulose, para os *mats* apresentados no (Figura 12), item 4.1.4 e para os *mats* apresentados no item 4.3.2 (Figura 21-a).

4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 30 apresenta as curvas DSC dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2}/CdSe.

Figura 30: Curvas DSC para os *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2}/CdSe (atmosfera de N₂, fluxo de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na curva DSC do *mat* AC_{9_75/25_2} (Figura 30) um pico inicial em 55 °C, endotérmico e de baixa intensidade, que possivelmente corresponde à vaporização de umidade residual na superfície do material, ou de solvente residual.

Em seguida, observa-se um outro pico endotérmico de baixa intensidade, em 229 °C, referente a fusão dos domínios cristalinos do acetato de celulose, indicando que a eletrofiação das soluções de acetato de celulose gerou uma pequena porcentagem de cristalinidade nos *mats*, conforme já mencionado para os *mats* anteriormente analisados. Observa-se também a presença de picos exotérmicos de alta intensidade na região entre 300 e 400°C, que podem ser atribuídos à etapa de decomposição térmica do acetato de celulose. Nota-se que os valores encontrados são inferiores aos apresentados para o acetato de celulose (Figura 13), item 4.1.5. e para os *mats* apresentados no item 4.3.3. (Figura 22), no entanto, essa redução não altera significativamente a propriedade do material analisado.

Na Figura 30, *mat* AC_{9_75/25_2}/CdSe, observa-se que com a adição das nanopartículas de CdSe ocorre um pequeno deslocamento da curva DSC, porém os valores encontrados nos picos endotérmicos são equivalentes aos encontrados no *mat* AC_{9_75/25_2} e referem-se às possíveis atribuições como a vaporização de moléculas pequenas presentes no material (49 °C) e fusão dos domínios cristalinos do acetato de celulose (229 °C), respectivamente. Observa-se também, no intervalo entre 325 e 450 °C, picos exotérmicos, com resolução inferior ao observado para AC_{9_75/25_2}/CdSe que podem ser atribuídos à etapa de decomposição térmica do acetato de celulose.

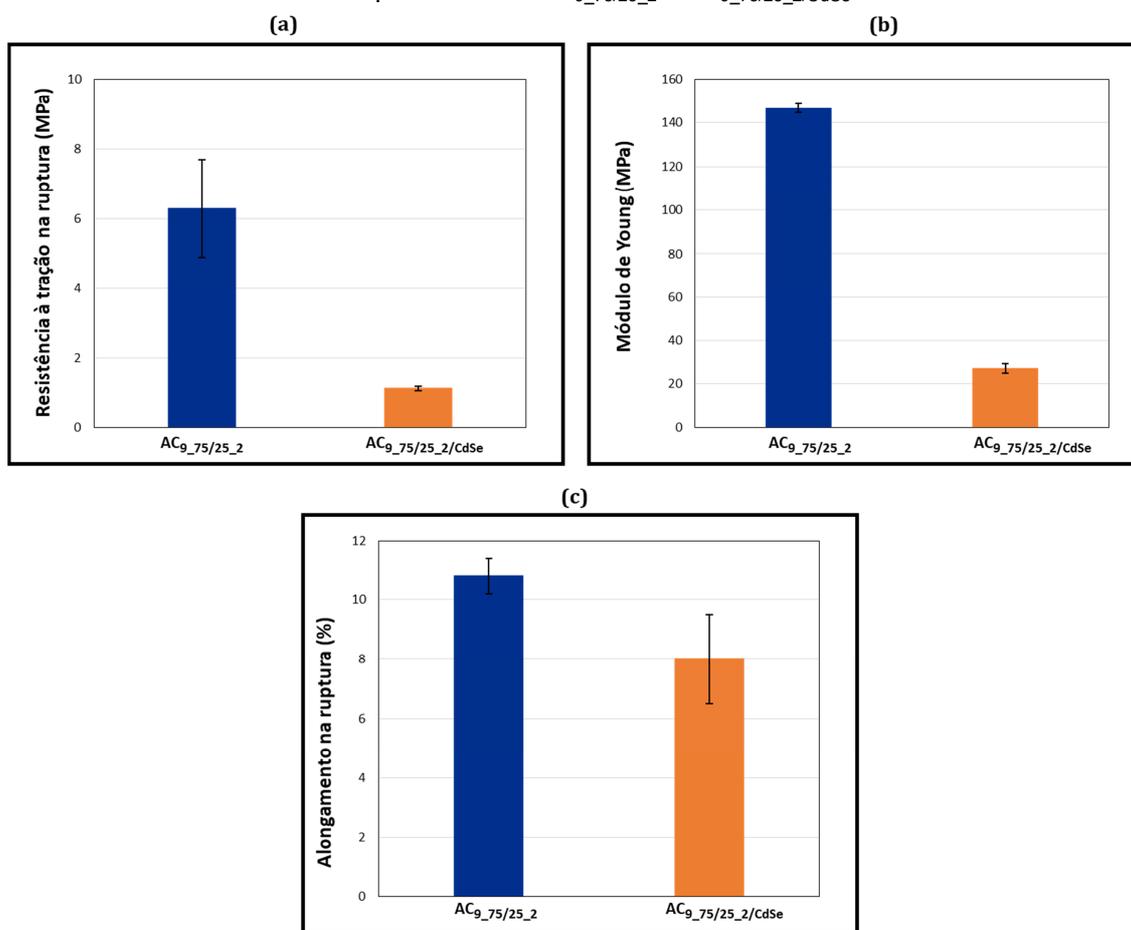
4.4.4. Ensaio de resistência à tração

A Figura 31 e a Tabela 13 apresentam os resultados referentes à resistência à ruptura, módulo de Young e alongamento dos *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2}/CdSe.

Tabela 13: Valores obtidos no ensaio de resistência à tração para os *mats* AC_{9_75/25_2} e AC_{9_75/25_2}/CdSe.

<i>Mats</i>	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento (%)
AC _{9_75/25_2}	6,30 ± 1,40	147,0 ± 2,0	10,8 ± 0,6
AC _{9_75/25_2} /CdSe	3,10 ± 0,10	55,4 ± 5,0	9,4 ± 0,9

Figura 31: (a) Resistência à tração na ruptura, (b) Módulo de Young e (c) Alongamento na ruptura para os *mats* $AC_{9_75/25_2}$ e $AC_{9_75/25_2/CdSe}$.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 31-a que o *mat* $AC_{9_75/25_2}$ apresentou maior resistência à ruptura ($6,30 \pm 1,40$ MPa) em comparação ao *mat* $AC_{9_75/25}$ ($2,20 \pm 0,20$) apresentado na Figura 23-a (item 4.3.5). Tal aumento era esperado devido à eletrofiação com 2 mL de solução. No entanto, ao eletrofiar 2 mL de solução contendo nanopartículas de CdSe, observa-se o *mat* formado ($AC_{9_75/25_2/CdSe}$) tem sua resistência à ruptura diminuída para $3,10 \pm 0,10$ MPa. A mesma observação pode ser feita com relação aos valores obtidos para o módulo de Young, Figura 31-b, em que o *mat* $AC_{9_75/25_2}$ obteve, significativamente, um maior módulo de Young ($147,0 \pm 2,0$ MPa) em relação ao *mat* $AC_{9_75/25}$ ($34,0 \pm 4,0$ MPa) apresentado na Figura 23-b (item 4.3.5). No entanto, ao adicionar as nanopartículas de CdSe ($AC_{9_75/25_2/CdSe}$) o módulo de Young diminui para $55,4 \pm 5,0$ MPa, porém apresenta-se maior comparativamente ao *mat* $AC_{9_75/25}$ ($34,0 \pm 4,0$ MPa) apresentado na Figura 23-b.

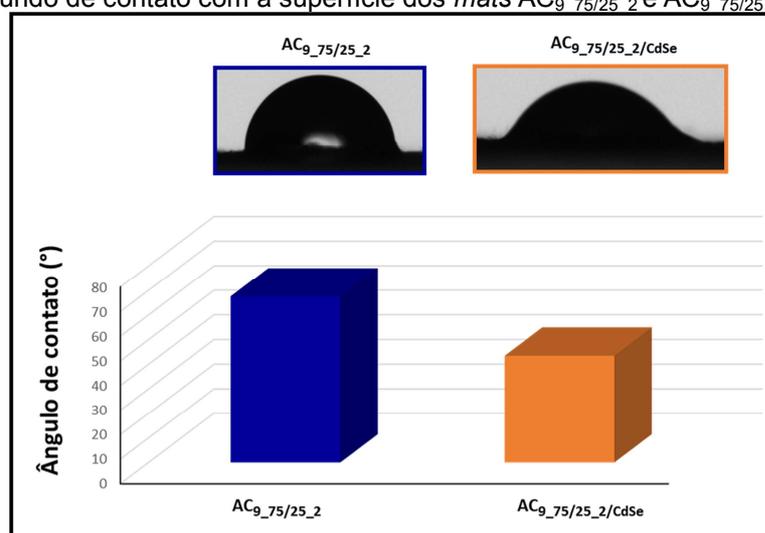
Com relação ao alongamento na ruptura, observa-se na Figura 31-c que tanto o *mat* sem adição das nanopartículas ($AC_{9_75/25_2}$) quanto o *mat* contendo as mesmas ($AC_{9_75/25_2/CdSe}$) apresentaram valores de alongamento na ruptura inferiores ao *mat* $AC_{9_75/25}$ ($15,1 \pm 1,9 \%$) (Figura 23-c), Além disso, o alongamento na ruptura torna-se ligeiramente menor ao adicionar as nanopartículas de CdSe ($AC_{9_75/25_2/CdSe}$) em relação ao *mat* $AC_{9_75/25_2}$, conforme observado na Figura 31-c, apresentando valores de alongamento de $10,8 \pm 0,6\%$ e $9,4 \pm 0,9\%$, $AC_{9_75/25_2}$ e $AC_{9_75/25_2/CdSe}$ respectivamente.

A diminuição nas propriedades de tração devido a adição de nanopartículas de CdSe em suspensão à solução de acetato de celulose não era esperada, e requisita novos experimentos para buscar uma possível explicação para tal.

4.4.5. Ângulo de Contato (AC)

A Figura 32 apresenta o ângulo de contato de avanço (ACA, máximo), bem como as imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície dos *mats* $AC_{9_75/25_2}$ e $AC_{9_75/25_2/CdSe}$.

Figura 32: Ângulo de contato de avanço (máximo) e imagens da gota de água após o primeiro segundo de contato com a superfície dos *mats* $AC_{9_75/25_2}$ e $AC_{9_75/25_2/CdSe}$.



Fonte: Autoria própria.

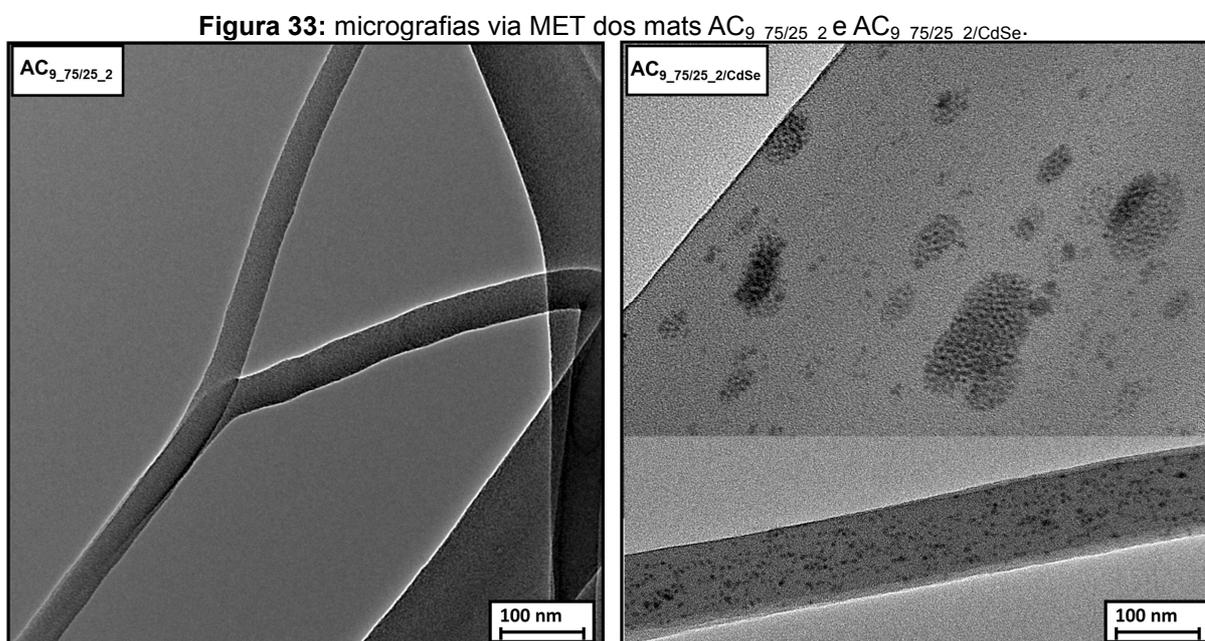
Observa-se na Figura 32 que o *mat* $AC_{9_75/25_2}$ apresentou maior valor de ângulo de contato de avanço ($67,6 \pm 6,2^\circ$), após o primeiro segundo de contato da gota de água com a superfície do material comparativamente a $AC_{9_75/25_2/CdSe}$ ($43,5 \pm 10,3^\circ$), indicando a formação de um *mat* cuja superfície tem maior afinidade pela

água quando CdSe está presente. O caráter hidrofílico dos grupos funcionais presentes no ácido oleico e na oleilamina, que recobrem as nanopartículas de CdSe (Figura 8), podem explicar, pelo menos em parte, o maior caráter hidrofílico observado quando as nanopartículas de CdSe estão presentes.

Comparando-se os ângulos de contato de $AC_{9_75/25_2}$ (em torno de 68° , Figura 32) e $AC_{9_75/25}$ (em torno de 116° , Figura 24, *mat* eletrofiado a partir de 1 mL de solução) observa-se que a superfície do *mat* mudou de hidrofóbica (ângulo de contato $> 90^\circ$) para hidrofílica (ângulo de contato $< 90^\circ$). Estes resultados sugerem que quando a concentração de cadeias de acetato duplicou na solução eletrofiada, as hidrofílicas carbonilas, presentes na estrutura do grupo acetato, orientaram-se preferencialmente para a superfície do material.

4.4.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas via MET para os *mats* $AC_{9_75/25_2}$ e $AC_{9_75/25_2/CdSe}$.

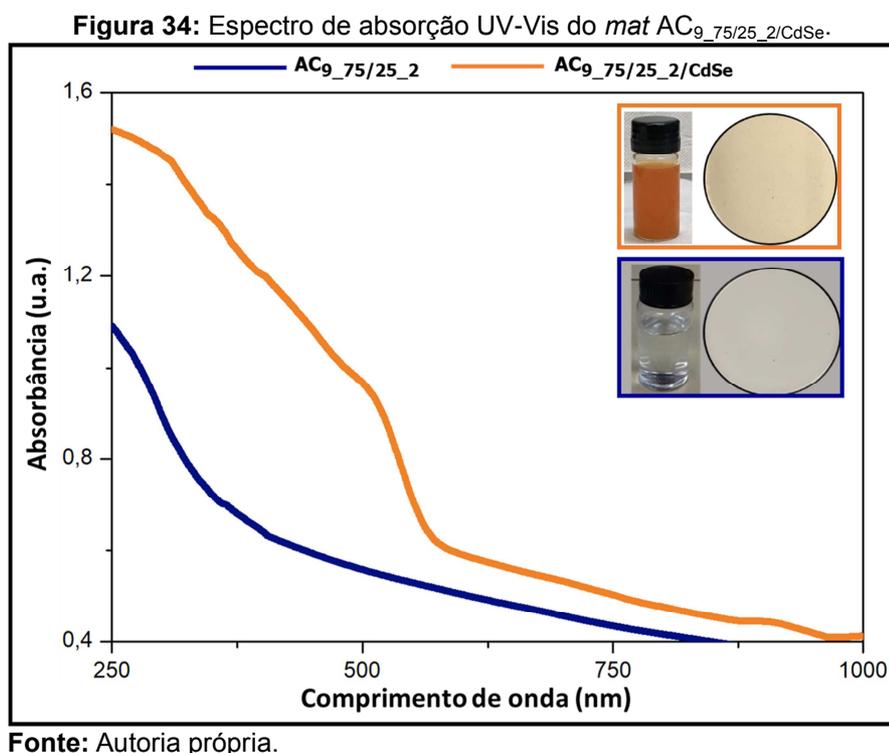


Fonte: Autoria própria.

Comparativamente à micrografia do *mat* $AC_{9_75/25_2}$, em que não foram adicionadas as nanopartículas de CdSe, observa-se na micrografia do *mat* $AC_{9_75/25_2/CdSe}$, que houve a dispersão das nanopartículas no material.

4.4.7. Espectroscopia na região UV-Vis

A Figura 34 apresenta o espectro de absorção UV-Vis, bem como a imagem da solução e *mat* formado após técnica de eletrofição (2 mL) para a amostra $AC_{9_75/25_2}/CdSe$.



Observa-se no espectro UV-Vis do *mat* $AC_{9_75/25_2}/CdSe$ (Figura 34) uma absorção mais intensa a partir de 250 nm, até aproximadamente 550 nm, que corresponde à região de absorção de *clusters* de CdSe (SOUZA JÚNIOR, 2017), comparativamente a $AC_{9_75/25}$. Lembra-se que uma pequena quantidade de nanopartículas foi utilizada para preparar o *mat*, as quais são as responsáveis pela absorção nesta região. Este resultado mostra que a presença de nanopartículas de CdSe levou a um *mat* com absorção significativamente mais intensa em parte da região de luz visível do espectro de radiação eletromagnética.

5. Conclusões

Foram inicialmente preparados materiais via eletrofiação, variando a concentração de acetato de celulose (8, 9 e 10%) em sistema simples de solvente (DMF e THF). Observou-se inicialmente o fenômeno conhecido como *electrospraying* quando DMF foi utilizado como solvente. Em seguida, preparou-se sob as mesmas condições, porém utilizando THF como solvente, materiais que levaram à formação de fitas com largura de ordem micrométrica. Para ambos os casos (AC_DMF e AC_THF), observou-se que não houve a formação de fibras (AC_DMF), ou a formação de *mats* capazes de serem retirados completamente do coletor (AC_THF), impossibilitando análises que requisitam a retirada do material do coletor.

Sequencialmente, foram preparados materiais a partir de soluções com as mesmas concentrações de acetato de celulose (8, 9 e 10%) usadas inicialmente, mas usando diferentes proporções do sistema de solventes misto (THF/DMF), resultando em um conjunto de materiais dos quais apenas quatro deles levaram à formação de *mats* cuja retirada do coletor foi possível (AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25}, AC_{9_75/25} e AC_{10_65/35}), sendo os mesmos constituídos por fibras submicrométricas (fibras ultrafinas) e nanométricas.

Com relação à concentração de acetato de celulose observou-se que nas condições em que foram realizados os experimentos o aumento da mesma para 10% levou a formação de *mats* (AC_{10_65/35}), no entanto, a micrografia desse *mat* mostrou fibras morfologicamente cilíndricas, com grandes quantidades de *beads* e algumas fibras descontínuas, além de certa heterogeneidade em relação aos diâmetros, levando a um maior diâmetro médio. Entretanto, se avaliarmos as propriedades de resistência à tração desse *mat* (AC_{10_65/35}), com relação aos *mats* preparados somente com 1 mL de solução (AC_{8_65/35}, AC_{8_75/25} e AC_{9_75/25}), nota-se que o mesmo apresentou maior resistência à tração na ruptura, bem como maior módulo de Young e maior alongamento. Nesse sentido, tais observações indicam que novas explorações devem ser realizadas a partir de amostras contendo maiores concentrações de acetato de celulose, porém em condições diferentes como submeter as soluções a temperaturas acima da ambiente, o que leva a uma diminuição na viscosidade, facilitando a eletrofiação da solução e possibilitando a formação de fibras com diâmetro médio inferior ao obtido e próximos ao obtido

quando utilizado 9% de acetato de celulose, por exemplo.

Com base nos resultados obtidos para os *mats* formados a partir do sistema misto de solventes, foram preparados materiais, via técnica de eletrofiação, duplicando o volume de solução (2 mL) (AC_{9_75/25_2}), com relação ao usado nas etapas anteriores, visando avaliar o impacto do aumento do volume eletrofiado sobre as propriedades dos materiais obtidos. Para isso, foi selecionada a solução AC_{9_75/25} devido a facilidade de retirar o respectivo *mat* do coletor. Ainda, sob essas condições, foram adicionadas nanopartículas de CdSe (AC_{9_75/25_2/CdSe}), visando avaliar, além da morfologia das fibras constituintes, a dispersão das mesmas ao longo das fibras, bem como as propriedades ópticas do material obtido.

Destaca-se, que de fato o *mat* eletrofiado a partir de 2 mL de solução, apresentou propriedades mecânicas superiores quando comparadas ao *mat* contendo 1 mL de solução eletrofiada (AC_{9_75/25}). No entanto, ao se adicionar as nanopartículas de CdSe, ocorreu um decaimento nessas propriedades, o que leva a necessidade de novas eletrofiações, buscando-se condições que levem a *mats* contendo nanopartículas de CdSe e com boas propriedades.

Os objetivos apresentados para o presente estudo foram atingidos, uma vez que a partir da otimização das condições usadas na eletrofiação foram obtidos *mats* baseados em acetato de celulose que foram retirados do coletor, viabilizando assim a avaliação de propriedades como as de tração. Ainda, a partir das condições pré-estabelecidas foi possível obter novos *mats* contendo nanopartículas de CdSe, as quais conferiram propriedades ópticas ao material. Os *mats* obtidos podem ser testados futuramente em aplicações diversificadas, como sistemas de filtração de ar e biossensores, por exemplo. Ainda, o presente estudo leva a novas possibilidades, como otimizar as condições quanto a concentração do acetato de celulose, visando a obtenção de fibras com diâmetros em escala nanométrica, o que pode ser viabilizado submetendo o sistema experimental a temperaturas acima da ambiente. Outra possibilidade consiste na otimização das condições quanto a adição de nanopartículas de CdSe (ou outras), visando a obtenção de *mats* com melhores propriedades mecânicas que aquelas encontradas no presente estudo quando as nanopartículas estavam presentes.

6. Referências Bibliográficas

AGARWAL, S.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Use of electrospinning technique for biomedical applications. **Polymer**, v. 49, n. 26, p. 5603-5621, 2008.

ALMEIDA, E. V. R.; MORGADO, D. L.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Sisal cellulose and its acetates: Generation of films and reinforcement in a one-pot process. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 453-465, 2013.

ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

AMIM JR, J.; PETRI, D. F. S.; MAIA, F. C. B.; MIRANDA, P. B. Filmes ultrafinos de ésteres de celulose: Preparo, caracterização e imobilização de proteínas. **Química Nova**, v. 33, p. 2064-2069, 2010.

BAE, J.; BAEK, I.; CHOI, H. Mechanically enhanced PES electrospun nanofiber membranes (ENMs) for microfiltration: The effects of ENM properties on membrane performance. **Water Research**, v. 105, p. 406–412, 2016.

BAETS, S.; VANDAMME, E.; STEINBUCHER, A. (eds.), **Biopolymers – Polysaccharides II**. New York: Wiley – VCH, 2002. P. 664.

BARUD, H. S.; JUNIOR, A. M. A.; SANTOS, D. B.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, v. 471, p. 61-69, 2008.

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

BLACHECHEN, L. S.; SOUZA, M. A.; PETRI, D. F. S. Effect of humidity and solvent vapor phase on cellulose esters films. **Cellulose**, v. 19, p. 443-457, 2012.

BOCHECK, A. M.; KALYUZHNYAYA. Interaction of water with cellulose and cellulose acetates as influenced by the Hydrogen Bond System and Hydrophilic-Hydrophobic balance of the Macromolecules. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n. 6, p. 989-993, 2002.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal Applied Polymer Science**, v. 45, p. 967-979, 1992.

CAI, J.A.; NIU, H.B.; YU, Y.C.; XIONG, H.A.; LIN, T.B. Effect of solvent treatment on morphology, crystallinity and tensile properties of cellulose acetate nanofiber mats. **Journal of the Textile Institute**, v. 108, n. 4, p. 555-561, 2017.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora, p.117-145, 2003.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. de A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por 1 H-RMN. **Polímeros**, vol. 20, n.2, p. 85-91, 2010.

CHAU, C-F.; WU, S-H.; YEN, G-C. The development of regulations for food nanotechnology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 5, p. 269-280, 2007.

CHENG, J.; JUN, Y.; QIN, J.; LEE, S. H. Electrospinning versus microfluidic spinning of functional fibers for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 114, p. 121–143, 2017.

CHENG, M.; QIN, Z.; HU, S.; YU, H.; ZHU, M. Use of electrospinning to directly fabricate threedimensional nanofiber stacks of cellulose acetate under high relative humidity condition. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 219-229, 2017.

CHOU, Wen-Li.; YU, Da-G.; YAN, M. C. The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment. **Polymers for Advanced Technologies**, v.16, p. 600-607, 2005.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E. DE; PAULA, G. F. DE; MEDEIROS, E. S. DE; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.; PICCIANI, P. H. DE S. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170–177, 2012.

COZZOLI, P. D.; PELLEGRINO, T.; MANNA, L. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 5, p. 449-493, 2010.

DE GENNES, P. G. Wetting: statics and dynamics. In: *Reviews of Modern Physics*, v. 57, p. 827-863, 1985.

DEITZEL, J.; KLEINMEYER, J.; HARRIS, D.; BECK TAN, N. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer**, v. 42, n. 1, p. 261-272, 2001.

DONEGA, C. D. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 3, p. 1512-1546, 2011.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. **Journal of Electrostatics**, vol.35, p.151-160, 1995.

EDGAR, K. J. Cellulose esters in drug delivery. **Cellulose**, v. 14, p. 49-64, 2007.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.9, p.1605-1688, 2001.

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

EL SEOUD, O. A.; FIDALE, L. C.; RUIZ, N.; D'ALMEIDA, M. L. O.; FROLLINI, E. Cellulose swelling by protic solventes: which properties of the biopolymer and the solvent matter? **Cellulose**, v.15, p.371-392, 2008.

FANG, X.; RENEKER, D. H. DNA fibers by electrospinning. **Journal of Macromolecular Science**, Part B, v. 36, n. 2, p. 169-173, 1997.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, p. 4585-4592, 1999.

GABRIEL, L. P.; RODRIGUES, A. A.; MACEDO, M.; JARDINI, A. L.; MACIEL FILHO, R. Electrospun polyurethane membranes for Tissue Engineering applications. **Materials Science and Engineering**, v. 72, p. 113–117, 2017.

GILBERT, R. D. **Cellulosic polymers, blends and composites**. New York: Hanser Publishers, p. 244, 1994.

GLASSER, W. G.; SAMARANAYAKE, G.; DUMAY, M.; DAVE, V. Novel cellulose derivatives III. Thermal analysis of mixed esters with butyric and hexanoic acid. **Journal of Polymer Physics**, v. 33, p. 2045, 1995.

GOMES, D. S.; SILVA, A. N. R. S.; MORIMOTO, N. I.; MENDES, L. T. F.; FURLAN, R.; RAMOS, I. Characterization of an Electrospinning Process Using Different PAN/DMF Concentrations. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 206–211, 2007.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 2007.

GUERRINI, M. L.; DE OLIVEIRA, M. P.; BRANCIFORTI, M.C.; CUSTÓDIO, T. A.; BRETAS, R. E. S. Thermal and Structural Characterization of Nanofibers of Poly (Vinyl Alcohol) Produced by Electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1680 – 1687, 2008.

HE, J.; ZHANG, M.; CUI, S.; WANG, S. Y.; J. High-Quality Cellulose Triacetate Prepared from Bamboo Dissolving Pulp. **Applied Polymer Science**, v. 113, p. 456, 2009.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.9, p.1689-1762, 2001.

HO, J. A. A.; WAUCHOPE, R. D. A strip liposome immunoassay for aflatoxin b1. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 7, p. 1493-1496, 2002.

HUANG, M.-R.; LI, X.-G. Thermal degradation of cellulose esters. **Journal Applied Polymer Science**, v. 68, p. 293-304, 1998.

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**, v. 63, p. 2223–2253, 2003.

JAEGER, R.; SCHÖNHERR, H.; VANCISO, G. J. Chain Packing in Electro-Spun Poly(ethylene oxide) Visualized by Atomic Force Microscopy. **Macromolecules**, v. 29, n. 23, p. 7634–7636, 1996.

JIN, W.-J.; JEON, H. J.; KIMB, J. H.; YOUK, J. H. A study on the preparation of poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles. **Synthetic Metals**, v.157, p. 454–459, 2007.

KIM, J.-H.; SHIM, B. S.; KIM, H. S.; LEE, Y.-J.; MIN, S.-K.; JANG, D.; ABAS, Z.; KIM, J. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 2, n. 2, p. 197–213, 2015.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. General considerations on structure and reactivity of cellulose: Section 2.1-2.1.4. In: (Ed.). **Comprehensive cellulose chemistry**. New York: Wiley. VCH, 2004. p. 9-29.

KONWARH, R.; KARAK, N.; MISRA, M. Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 4, p. 421-437, 2013.

KOOMBHONGSE, S.; LIU, W.; RENEKER, D. H. Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 39, p. 2598–2606, 2001.

KOSAKA, P. M.; KAWANO, Y.; PETRI, D. F. S. Dewetting and surface properties of ultrathin films of cellulose esters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 671-677, 2007a.

KUCINSKA-LIPKA, J.; GUBANSKA, I.; JANIK, H.; SIENKIEWICZ, M. Fabrication of Polyurethane and Polyurethane based Composite Fibres by the Electrospinning Technique for Soft Tissue Engineering of Cardiovascular System. **Materials Science and Engineering**, v. 46, p.166-176, 2015.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, vol. 90, p.735–764, 2012.

LEE, H.; NISHINO, M.; SOHN, D.; LEE, J.S.; KIM, I.S. Control of the morphology of cellulose acetate nanofibers via electrospinning. **Cellulose**, v. 25, n. 5, p. 2829-2837, 2018.

LI, B.; KONECKE, S.; WEGIEL, L. A.; TAYLOR, L. S.; EDGAR, K. J. Both solubility and chemical stability of curcumin are enhanced by solid dispersion in cellulose derivative matrices. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1108-1116, 2013.

LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? **Advanced Materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LI, S.; LYONS-HART, J.; BANYASZ, J.; SHAFER, K. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1809-1817, 2001.

LI, Z.; WANG, C. Effects of Working Parameters on Electrospinning. In: **One-Dimensional Nanostructures Electrospinning Technique and Unique Nanofibers**. SpringerBriefs in Materials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 141.

LIU, W.; HUANG, C.; JIN, X. Electrospinning of Grooved Polystyrene Fibers: Effect of Solvent Systems. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 237, p. 10, 2015.

LIU, X.; LIN, T.; GAO, Y.; XU, Z.; HUANG, C.; YAO, G.; JIANG, L.; TANG, Y.; WANG, X. Antimicrobial electrospun nanofibers of cellulose acetate and polyester urethane composite for wound dressing. **Journal Biomed Mater Res. Part B**, p. 1556-1565, 2012.

LIU, Y.; ZHOU, J.; FU, W.; ZHANG, P.; PAN, X.; XIE, E. In situ synthesis of CoSx@carbon core-shell nanospheres decorated in carbon nanofibers for capacitor electrodes with superior rate and cycling performances. **Carbon**, v. 114, p. 187-197, 2017.

LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHUETH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.

MANSOURI, S.; SHEIKHOESLAMI, F. T.; BEHZADMEHR, A.; MOGHADDAM, M. A. H. Effect of Source Solution Components on Quality of Electrospun PVDF Nanofibers for Nanogenerator Application. **Journal of Nano- and Electronic Physics**, v. 10, n. 1, p. 1-6, 2018.

MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, n. 17, p. 2327–2338, 2004.

MOHAMMADI, T.; SALJOUGH, E. Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes. **Desalination**, v. 243, n. 1–3, p. 1–7, 2009.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetato de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MORGADO, D. L.; FROLLINI, E. Thermal Decomposition of Mercerized Linter Cellulose and its Acetates Obtained from a Homogeneous Reaction. **Polímeros**, vol. 21, nº 2, p. 111-117, 2011.

MORGADO, D. L.; RODRIGUES, B. V. M.; ALMEIDA, E. V. R.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Bio-based films from linter cellulose and its acetates: Formation and Properties. **Materials**, v. 6, p. 2410-2435, 2013.

NGADIMAN, N. H. A.; NOORDIN, M. Y.; IDRIS, A.; KURNIAWAN, D. Effect of Electrospinning Parameters Setting towards Fiber Diameter. **Advanced Materials Research**, v. 845, p. 985–988, 2013.

NISTA, S. V.G.; PERES, L.; D'ÁVILA, M. A.; SCHMIDT, F. L. Nanostructured Membranes Based on Cellulose Acetate Obtained by Electrospinning, Part 1: Study of the Best Solvents and Conditions by Design of Experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.126, p. 70-78, 2012.

PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y.; HYEON, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.

PASSOS, R. de O. S. **Valorização de biomassa lignocelulósica e de polímero reciclado: materiais preparados a partir da eletrofiliação de PET, fibra de sisal e seus componentes majoritários**. 2017. Tese (Doutorado em ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

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

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**, v. 456, p. 125–134, 2013.

PENG, S.; LI, L.; KONG YOONG LEE, J.; TIAN, L.; SRINIVASAN, M.; ADAMS, S.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun carbon nanofibers and their hybrid composites as advanced materials for energy conversion and storage. **Nano Energy**, v. 22, p. 361–395, 2016.

PERES DE PAULA, M.; LACERDA, T. M.; FROLLINI, E. Sisal cellulose acetates obtained from heterogeneous reactions. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 6, p. 423-428, 2008.

PUTTI, M.; SIMONET, M.; SOLBERG, R.; PETERS, G. W. M. Electrospinning poly(ϵ -caprolactone) under controlled environmental conditions: Influence on fiber morphology and orientation. **Polymer (United Kingdom)**, v. 63, p. 189–195, 2015.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387–2425, 2008.

RINAUDO, M.; REGUANT, J. Polysaccharide Derivatives. **Natural Polymers and Agrofibers Based**. Elisabete Frollini, Alcides Leão, Luiz Henrique Caparelli Mattoso (eds), São Carlos, p. 15-38, 2000.

RIVERO, P. J.; URRUTIA, A.; GOICOECHEA, J.; ARREGUI, F. J. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 501, 2015.

RODRIGUES, B. V. M. **Valorização de fibras de sisal: síntese de ésteres de celulose e preparação de materiais**. 2014. 260 f. Tese(Doutorado em ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

RODRIGUES, B. V. M.; HEIKKILA, E.; FROLLINI, E. FARDIM, P. Multi-technique surface characterization of bio-based films from sisal cellulose and its esters: A fe-sem, μ -xps and tof-sims approach. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 15, 2014.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 20-31, 2007.

SANTOS, R. P. O.; RODRIGUES, B. V. M.; SANTOS, D. M.; CAMPANA FILHO, S. P.; RUVOLO-FILHO, A. C.; FROLLINI, E. Electrospun recycled PET-based mats: Tuning the properties by addition of cellulose and/or lignin. **Polymer Testing**, v. 60, p. 422-431, 2017.

SAUNDERS, K. J. **Organic Polymer Chemistry**. 2. Ed. London Chapman & Hall, 1988. P. 286-291.

SHALABY, T. I.; EL-KADY, M. F.; ZAKI, A. E. H. M.; EL-KHOLY, S. M. Preparation and application of magnetite nanoparticles immobilized cellulose acetate nanofibers for lead removal from polluted water. **Water Science & Technology: Water Supply**, v. 17, p. 176-187, 2017.

SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor Nanocrystals: structures, properties, and band gap engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190-200, 2010.

SON, W. K.; YOUK, J. H.; LEE, T. S.; PARK, W. H. Preparation of Antimicrobial Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Silver Nanoparticles. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, p. 1632-1637, 2004.

SOUZA JÚNIOR, J. B. **Síntese de nanoestruturas core/shell de Co/Au magnetoplasmônica e pontos quânticos de CdSe/ZnS**. 2017. Tese (Doutorado em ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

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

TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. Proceedings of the Royal Society A: **Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 313, n. 1515, p. 453–475, 1969.

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

VARANDA, L. C.; IMAIZUMI, M.; SANTOS, F. J., JAFELICCI, M. Iron oxide versus Fe₅₅Pt₄₅/Fe₃O₄: improved magnetic properties of core/shell nanoparticles for biomedical applications. **Ieee Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, p. 4448-4451, 2008.

VAZ Jr., S. Rumo a uma Química Renovável Brasileira a partir da Biomassa Vegetal. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n.1, p. 238-247, 2017.

XU, Y.; WANG, C.; STARK, N. M.; CAI, Z.; CHU, F. Miscibility and thermal behavior of poly (ϵ -caprolactone)/long-chain ester of cellulose blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 422-427, 2012.

YANG, W.; SOUZA, A. M.M.; FAN, X.; JIN, T.; LI, X. Electrospun ultra-fine cellulose acetate fibrous mats containing tannic acid-Fe³⁺ complexes. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, n.10, p. 1173-1179, 2017.

YUAN, X. Y.; ZHANG, Y. Y.; DONG, C.H.; SHENG, J. Morphology of Ultrafine Polysulfone fibers Prepared by Electrospinning. **Polymer International**, vol.53, p. 1704-1710, 2004.

ZHANG, J.; SONG, M.; WANG, X.; WU, J.; YANG, Z.; CAO, J.; CHEN, Y.; WEI, Q. Preparation of a cellulose acetate/organic montmorillonite composite porous ultrafine fiber membrane for enzyme immobilization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 33, 2016.

ZHOU, W.; HE, J.; CUI, S.; GAO, W. Studies of Electrospun Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes. **The Open Materials Science Journal**, v.5, n.5, p. 51-55, 2011.