

**José de Ávila Júnior**

***Nanomembranas Interlaminares  
Para Compósitos de Alto Desempenho***

Belo Horizonte – MG

Agosto / 2010

**José de Ávila Júnior**

***Nanomembranas Interlaminares  
Para Compósitos de Alto Desempenho***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Projeto Mecânico

Orientador:

Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte – MG

Agosto / 2010

Aos meus pais,  
José (*in memoriam*) e Maria

## *Agradecimentos*

À Deus, que sempre me deu forças para vencer todos os desafios e atingir meus objetivos;

Ao professor Antônio Ferreira Ávila, que muito mais que um orientador, se tornou um grande amigo e fonte de inspiração, pelos ensinamentos, motivação, paciência e confiança;

À minha família, que sempre me apoiou incondicionalmente;

Aos companheiros do Laboratório de Nanocompósitos da UFMG, Eder, Diego, Gabriela, Finotti e Luisa, por tornarem mais prazeroso meu ambiente de trabalho e, em especial, aos meus caros amigos Almir, que me incentivou a seguir em frente mesmo quando eu já começava a demonstrar sinais de cansaço, e Priscila, que gentilmente colocou à minha disposição todo seu *know-how* em tratamento de imagens;

Aos técnicos Cleberson de Paula e Breno Barbosa, do Centro de Microscopia da UFMG, e à professora Elisângela Silva Pinto, do IFMG de Ouro Preto, pela grande cooperação;

À CAPES, pelos incentivos acadêmico e financeiro;

À Maria das Dores, secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFMG, pela paciência e ajuda com a burocracia dos últimos três semestres;

E à todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho;

Os meus sinceros agradecimentos!



*“Find your passion and follow it.”*  
**Dr. Randolph Frederick “Randy” Pausch**

## *Resumo*

Neste estudo, procurou-se investigar o processo de síntese de nanomembranas e sua incorporação em compósitos laminados. As nanomembranas foram geradas utilizando a técnica de *electrospinning*. O PVA foi utilizado nos estudos preliminares e o PA-66 nos estudos das influências dos parâmetros operacionais (concentração do polímero, diferença de potencial elétrico aplicada, vazão da solução, distância entre ponta da agulha e o coletor) na morfologia das nanofibras. Outro parametro estudado foi o efeito da adição de nanopartículas (grafeno) na morfologia das nanofibras. Os resultados demonstraram que, para o PA-66, o diâmetro médio das nanofibras é diretamente proporcional à vazão, à concentração do polímero e à diferença de potencial elétrico aplicada. A adição de nanopartículas de base carbono fez com que o diâmetro médio das nanofibras aumentasse. Os diâmetros médios para as concentrações de grafeno de 0%, 1%, e 2% variaram de 57 nm (0%) até 141 nm (2%). É importante salientar que os diâmetros médios das nanofibras obtidas estão 37% menores que aqueles reportados na literatura. As nanofibras dopadas com grafeno foram incorporadas à compósitos laminados de fibra de carbono e epóxi por meio do processo de *hand lay-up*. Os ensaios de flexão de três pontos mostraram um decréscimo da tensão máxima de flexão com a adição das nanomembranas. Uma das hipóteses para tal fato é a possibilidade da nanomembrana ter agido como um filtro, o que gerou a formação de vazios interlaminares.

**Palavras-chave:** *electrospinning*, nanofibras, nanomembranas, compósitos, grafeno

## *Abstract*

This investigation deals with the synthesis of polymeric nanomembranes and their application to laminated composites. The nanomembranes were generated using the *electrospinning* technique. PVA was employed during the preliminary studies, while PA-66 was used for the parametric study (polymer concentration, applied tension, solution flow rate, gap between needle and target) and nanofibers incorporation to the carbon fiber/epoxy composite. An additional investigated parameter was the graphene effect into nanofiber diameter. Obtained data showed that, for the PA-66, the average diameter is directly proportional to polymeric concentration, flow rate, and applied tension. The addition of graphene led to an increase of average diameter. The average diameters for graphene concentrations of 0 wt%, 1 wt% and 2 wt% ranged from 57 nm (0 wt%) to 141 nm (2 wt%). Moreover, the average diameters were 37% smaller than the one reported into literature. The nanofibers/nanomembranes were incorporated to carbon fiber/epoxy laminates by *hand lay-up*. Three point bending tests demonstrated a decrease on flexural strength due to the nanomembrane addition. One possible explanation for such behavior is the “filter effect”, which can lead to interlaminates void formation.

**Keywords:** *electrospinning*, nanofibers, nanomembranes, composites, graphene

## *Lista de Figuras*

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| FIGURA 1  | Nanomembranas de PCL produzidas por <i>electrospinning</i> .....   | 4  |
| FIGURA 2  | Fases de um material compósito .....   | 5  |
| FIGURA 3  | Classificação dos materiais compósitos .....   | 6  |
| FIGURA 4  | Imagem TEM de nanofibras de TiO <sub>2</sub> revestidas com nanopartículas de ouro .....   | 7  |
| FIGURA 5  | Imagem MEV de nanofibras de PS revestidas com nanopartículas de PCL .....  | 8  |
| FIGURA 6  | Imagem TEM de nanofibras de PAN revestidas com nanopartículas de ferro cuja superfície foi utilizada para o crescimento de nanotubos de carbonos ..... | 8  |
| FIGURA 7  | Fibroblastos interagindo com nanomembrana de EVOH após 7 dias de cultura .....   | 9  |
| FIGURA 8  | Expansão de células-tronco sobre nanomembrana de PES após 10 dias de cultura .....   | 9  |
| FIGURA 9  | Nanofibras para tratamento de feridas sendo depositadas diretamente sobre a pele .....   | 10 |
| FIGURA 10 | Imagens MEV de nanomembrana contendo nanopartículas de preenchimento para utilização em sistemas de purificação de ar .....                            | 11 |
| FIGURA 11 | Aparato de Cooley para dispersão elétrica de flúidos .....   | 12 |
| FIGURA 12 | Método de Morton para dispersão flúidos .....  | 12 |
| FIGURA 13 | Método de Formhals para produção de fibras artificiais .....   | 13 |
| FIGURA 14 | Montagem esquemática de um sistema de <i>electrospinning</i> .....   | 15 |
| FIGURA 15 | Fibras de 10% polieterimida em hexafluoro-2-propanol geradas por <i>electrospinning</i> .....  | 17 |
| FIGURA 16 | Influência da concentração (% em peso) de PVA na morfologia das fibras geradas por <i>electrospinning</i> .....  | 18 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| FIGURA 17 | Imagens MEV de nanomembranas de PCL .....   | 19 |
| FIGURA 18 | Imagem MEV de um corte transversal de uma nanomembrana de PVA ..  | 21 |
| FIGURA 19 | Imagens MEV de nanomembranas de PVP .....   | 21 |
| FIGURA 20 | Imagens MEV de nanomembranas de PHBV .....  | 22 |
| FIGURA 21 | Imagem MEV de nanolâminas de grafite após 5 h de dispersão por ultrassom .....  | 24 |
| FIGURA 22 | Imagens MEV das fases de obtenção do nanografite .....  | 24 |
| FIGURA 23 | Resumo das tarefas experimentais desenvolvidas .....  | 25 |
| FIGURA 24 | Misturador magnético com placa aquecida IKA® CERAMAG Midi ....  | 27 |
| FIGURA 25 | Misturador por ultrassom Misonix Microson™ XL200 .....  | 27 |
| FIGURA 26 | Unidade de <i>electrospinning</i> do <i>Laboratório de Nanocompósitos</i> .....   | 28 |
| FIGURA 27 | Estufa a vácuo Quimis Q-819V2 .....   | 28 |
| FIGURA 28 | Bal-Tec MED 020 Coating System .....  | 29 |
| FIGURA 29 | Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200-FEG .....  | 29 |
| FIGURA 30 | Nanomembrana de PA-66 depositada sobre fibras de carbono .....  | 33 |
| FIGURA 31 | Ensaio de três pontos segundo a norma ASTM D970-10 .....  | 34 |
| FIGURA 32 | Ferramenta de corte Dremel® 395 MultiPro .....  | 35 |
| FIGURA 33 | Máquina Universal de Ensaios EMIC DL10000 .....   | 35 |
| FIGURA 34 | Morfologia das fibras da amostra A-I .....  | 36 |
| FIGURA 35 | Morfologia das fibras da amostra A-II .....   | 37 |
| FIGURA 36 | Morfologia das fibras da amostra A-III .....  | 38 |
| FIGURA 37 | Morfologia das fibras da amostra A-IV .....   | 38 |
| FIGURA 38 | Dispersão das medições de diâmetros das amostras B-I a B-XV .....   | 39 |
| FIGURA 39 | Morfologia das fibras da amostra B-I .....  | 40 |
| FIGURA 40 | Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração do polímero na solução polimérica ..... | 41 |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| FIGURA 41 | Varição do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da diferença de potencial elétrico aplicada                         | 43 |
| FIGURA 42 | Varição do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da vazão da solução polimérica                                      | 44 |
| FIGURA 43 | Varição do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da distância entre a agulha e o coletor                             | 45 |
| FIGURA 44 | Varição do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração de nanografite na solução polimérica (10% de PA-66) | 45 |
| FIGURA 45 | Varição do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração de nanografite na solução polimérica (12% de PA-66) | 46 |
| FIGURA 46 | Varição do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração de nanografite na solução polimérica (15% de PA-66) | 47 |
| FIGURA 47 | Dispersão dos valores de força máxima suportada pelos corpos de prova fabricados a partir dos compósitos C-I a C-IV                | 48 |
| FIGURA 48 | Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-I  | 49 |
| FIGURA 49 | Presença de vazios nas regiões interlaminares do compósito C-III   | 50 |
| FIGURA 50 | Morfologia das fibras da amostra B-II  | 59 |
| FIGURA 51 | Morfologia das fibras da amostra B-III   | 60 |
| FIGURA 52 | Morfologia das fibras da amostra B-IV  | 60 |
| FIGURA 53 | Morfologia das fibras da amostra B-V   | 61 |
| FIGURA 54 | Morfologia das fibras da amostra B-VI  | 61 |
| FIGURA 55 | Morfologia das fibras da amostra B-VII   | 62 |
| FIGURA 56 | Morfologia das fibras da amostra B-VIII  | 62 |
| FIGURA 57 | Morfologia das fibras da amostra B-IX  | 63 |
| FIGURA 58 | Morfologia das fibras da amostra B-X   | 63 |
| FIGURA 59 | Morfologia das fibras da amostra B-XI  | 64 |
| FIGURA 60 | Morfologia das fibras da amostra B-XII   | 64 |

|           |   |       |    |
|-----------|---|-------|----|
| FIGURA 61 | Morfologia das fibras da amostra B-XIII                               | ..... | 65 |
| FIGURA 62 | Morfologia das fibras da amostra B-XIV                                | ..... | 65 |
| FIGURA 63 | Morfologia das fibras da amostra B-XV                                 | ..... | 66 |
| FIGURA 64 | Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-II  | ...   | 67 |
| FIGURA 65 | Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-III | ..    | 68 |
| FIGURA 66 | Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-IV  | ..    | 68 |

## *Lista de Tabelas*

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Polímeros processados por <i>electrospinning</i> desde a década de 70 .....  | 14 |
| 2  | Amostras geradas nos experimentos preliminares com o <i>electrospinning</i> de PVA ..                              | 26 |
| 3  | Parâmetros usados no estudo do processo de <i>electrospinning</i> .....  | 30 |
| 4  | Amostras com nanomembranas de PA-66 depositadas por <i>electrospinning</i> sobre tecidos de fibra de carbono ..... | 32 |
| 5  | Índices de média e desvio padrão para o diâmetro da fibra das amostras geradas por <i>electrospinning</i> .....    | 40 |
| 6  | Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-II e B-III .....  | 41 |
| 7  | Comparação os entre diâmetros das amostras B-I e B-II com os resultados de Lingaiah <i>et al.</i> (2008) .....     | 42 |
| 8  | Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-IV e B-V .....  | 42 |
| 9  | Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-VI e B-VII .....  | 43 |
| 10 | Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-VIII e B-IX .....   | 44 |
| 11 | Tabela ANOVA para as amostras B-I e B-XI .....   | 46 |
| 12 | Variação das condições climáticas do ambiente durante a fabricação das amostras B-II, B-XII e B-XIII .....         | 47 |
| 13 | Tabela ANOVA para as amostras B-II, B-XII e B-XIII .....   | 47 |
| 14 | Índices de média e desvio padrão para a força máxima resistida pelos compósitos laminados .....                    | 49 |
| 15 | Tabela ANOVA para as amostras C-I a C-IV .....   | 49 |



## *Lista de Abreviaturas e Siglas*

|       |  |
|-------|--|
| AFM   | microscopia de força atômica                         |
| ANOVA | análise de variância                                 |
| ASTM  | American Society for Testing and Materials           |
| CF    | fibra de carbono                                     |
| CFRP  | polímero reforçado por fibras de carbono (compósito) |
| CNTs  | nanotubos de carbono                                 |
| DCM   | diclorometano  |
| DEMEC | Departamento de Engenharia Mecânica                  |
| DGEBA | diglicidil éter de bisfenol A                        |
| DMAc  | dimetilacetamida                                     |
| DMF   | dimetilformamida                                     |
| DSC   | análise diferencial de calorimetria                  |
| EVOH  | poli(etileno-co-álcool vinílico)                     |
| MEV   | microscopia eletrônica de varredura                  |
| NG    | nanografite  |
| NSF   | National Science Foundation                          |
| PA-6  | poliamida-6  |
| PA-66 | poliamida-66   |
| PAN   | poliacrilonitrila                                    |
| PANI  | polianilina  |
| PBI   | polibenzimidazol                                     |
| PC    | policarbonato  |
| PCL   | policaprolactone                                     |

|      |  |
|------|--|
| PEO  | polietilenoglicol                          |
| PES  | poli(etileno sulfona)                      |
| PEVA | poli(etileno-co-acetato de vinila)         |
| PHBV | poli(hidroxi butirato-co-hidroxi valerato) |
| PLA  | ácido polilático                           |
| PLGA | poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)     |
| PLLA | poli(ácido L-lático)                       |
| PPTA | poli(p-fenileno tereftalamida)             |
| PS   | poliestireno                               |
| PSF  | polisulfona                                |
| PU   | poliuretano                                |
| PVA  | álcool polivinílico                        |
| PVC  | cloreto de polivinila                      |
| PVP  | poli(vinil pirrolidona)                    |
| rpm  | rotações por minuto                        |
| SPM  | microscopia de varredura por sonda         |
| TEA  | trietanolamina                             |
| TEM  | microscopia eletrônica de transmissão      |
| TGA  | análise termogravimétrica                  |
| THF  | tetrahidrofurano                           |
| UFMG | Universidade Federal de Minas Gerais       |
| wt%  | porcentagem em peso                        |
| XRD  | difração de raios X                        |

# *Sumário*

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Objetivos . . . . .   | 2         |
| <b>2</b> | <b>Revisão da Literatura</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1      | Nanotecnologia, Nanofibras e Nanomembranas . . . . .                              | 3         |
| 2.1.1    | Aplicações . . . . .  | 4         |
| 2.1.1.1  | Compósitos Estruturais . . . . .  | 4         |
| 2.1.1.2  | Exocompósitos . . . . .   | 7         |
| 2.1.1.3  | Nanobiotecnologia . . . . .   | 8         |
| 2.1.1.4  | Sistemas de Purificação de Ar . . . . .   | 11        |
| 2.1.1.5  | Outras Aplicações . . . . .   | 11        |
| 2.2      | <i>Electrospinning</i> . . . . .  | 12        |
| 2.2.1    | O Processo de <i>Electrospinning</i> . . . . .                                    | 13        |
| 2.2.2    | Fatores Que Influenciam o Processo . . . . .                                      | 16        |
| 2.2.2.1  | Parâmetros da Solução Polimérica . . . . .  | 16        |
| 2.2.2.2  | Condições de Processamento . . . . .  | 19        |
| 2.2.2.3  | Parâmetros Ambientais . . . . .   | 22        |
| 2.3      | Nanografite . . . . .   | 23        |
| <b>3</b> | <b>Metodologia</b>  | <b>25</b> |
| 3.1      | Estudos Preliminares do Processo de <i>Electrospinning</i> . . . . .              | 25        |
| 3.2      | Estudo dos Parâmetros de Operação do Processo de <i>Electrospinning</i> . . . . . | 29        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.3      | Nanomembranas Interlaminares em Compósitos . . . . .  | 31        |
| <b>4</b> | <b>Resultados e Discussão</b>   | <b>36</b> |
| 4.1      | Estudos Preliminares do Processo de <i>Electrospinning</i> . . . . .  | 36        |
| 4.2      | Estudo dos Parâmetros de Operação do Processo de <i>Electrospinning</i> . . . . .   | 39        |
| 4.2.1    | Influência da Concentração do Polímero na Solução Polimérica . . . . .  | 41        |
| 4.2.2    | Influência da Diferença de Potencial Elétrico Aplicada . . . . .  | 42        |
| 4.2.3    | Influência da Vazão da Solução . . . . .  | 42        |
| 4.2.4    | Influência da Distância Entre a Agulha e o Coletor . . . . .  | 43        |
| 4.2.5    | Influência da Concentração de Nanografite na Solução Polimérica . . . . .   | 44        |
| 4.3      | Nanomembranas Interlaminares em Compósitos . . . . .  | 48        |
| <b>5</b> | <b>Considerações Finais</b>   | <b>51</b> |
| 5.1      | Sugestões Para Trabalhos Futuros . . . . .  | 52        |
|          | <b>Referências</b>  | <b>54</b> |
|          | <b>APÊNDICE A – Informações Adicionais Sobre o Estudo de Parâmetros que Governam o Processo de <i>Electrospinning</i></b> | <b>59</b> |
|          | <b>APÊNDICE B – Curvas Carga vs. Deformação Obtidas nos Ensaios de Flexão dos Compósitos Laminados</b>                    | <b>67</b> |
|          |   | <b>69</b> |

# 1 *Introdução*

Os avanços tecnológicos, em todas as áreas de conhecimento, estão cada vez maiores, trazendo consigo a demanda por novos materiais avançados, inteligentes, auto-reparáveis, mais leves e com propriedades mecânicas, elétricas, eletrônicas, químicas e físicas cada vez melhores.

Um dos tipos de materiais que costumam atender bem às necessidades criadas, são os materiais compósitos. Segundo Mazumdar (2002), o desenvolvimento de novas tecnologias, automação industrial e a queda no preços das fibras nas últimas décadas, fizeram com que o mercado de materiais compósitos se expandisse rapidamente. Atualmente, os compósitos podem ser encontrados nas indústrias aeroespacial, automotiva, de construção civil e naval, de artigos esportivos, biomédica, entre outras.

A possibilidade de se aprimorar as características de materiais compósitos tem levado muitos pesquisadores a utilizar a nanotecnologia na criação de novos materiais. Dentre as infindáveis opções, pode-se citar a fabricação de nanocompósitos ou de compósitos nanoestruturados. Com o crescente desenvolvimento e utilização da técnica de *electrospinning*, criou-se uma nova vertente de pesquisas: os compósitos contendo nanomembranas interlaminares.

Embora a técnica de *electrospinning* seja relativamente antiga, foi apenas nos últimos anos que atraiu a atenção de pesquisadores do mundo inteiro. As nanofibras e nanomembranas criadas por este processo tem grande potencial de aplicação em diversas áreas do conhecimento. O crescente número de artigos sendo publicados sobre o assunto mostram claramente que o grande foco de pesquisas sobre *electrospinning* está no desenvolvimento de novos materiais avançados para a área estrutural e biomédica.

A fabricação de nanofibras e nanomembranas via *electrospinning* é muito mais barata e mais simples do que as outras técnicas disponíveis no momento, o que justifica sua recente popularização. De fato, a grande maioria dos pesquisadores desenvolvem seu próprios equipamentos e obtém resultados muito bons. Entretanto, vale lembrar que tais equipamentos sempre possuem uma série de limitações, permitindo aos pesquisadores a variação de apenas al-

guns parâmetros operacionais. Note que parâmetros que dependem das propriedades da solução polimérica, da configuração do equipamento e das condições ambientais podem ter grande impacto nos diâmetros e na morfologia das nanofibras geradas. Pesquisadores como Carroll e Joo (2008), Reneker e Yarin (2008), Zhmayev *et al.* (2008) e Zhang *et al.* (2009), vem tentando desenvolver modelos matemáticos para entender melhor o mecanismo de alongamento das nanofibras mas, até o momento, não existe nada muito conclusivo a respeito.

## 1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência de nanomembranas poliméricas na resistência mecânica de compósitos laminados, quando colocadas entre as camadas de fibras que o compõem.

Os objetivos específicos deste estudo envolvem:

- i. Estudar os princípios de funcionamento da técnica de fabricação de nanofibras e nanomembranas por *electrospinning*;
- ii. Estudar os parâmetros de operação que governam o processo *electrospinning*;
- iii. Analisar a influência de nanomembranas interlaminares em compósitos.

## 2 *Revisão da Literatura*

### 2.1 Nanotecnologia, Nanofibras e Nanomembranas

Segundo a National Science Foundation (NSF) (ROCO *et al.*, 1999), nanotecnologia é um termo popular utilizado para designar estruturas funcionais que possuam pelo menos uma de suas dimensões características medida em nanômetros (geralmente entre 1 e 100 nm).

De acordo com Li (2008), é importante ressaltar que as propriedades de nanomateriais são distintas das apresentadas pelos materiais em macroescala. A diminuição das dimensões e o aumento da relação entre a área superficial e o volume desses materiais alteram significativamente suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas, possibilitando uma variada gama de novas aplicações para os materiais nanoestruturados. Nanotubos de carbono, folhas de grafeno, nanopartículas de prata, ouro e sílica coloidal, e nanocerâmicas estão entre as nanopartículas mais utilizadas na síntese de materiais nanoestruturados. As nanoestruturas formadas na matriz (polimérica, cerâmica ou metálica) podem assumir uma de três configurações:

- Esfoliada<sup>1</sup>;
- Intercalada<sup>2</sup>;
- Mista.

No entanto, é possível identificar mais um tipo de nanoestrutura: as nanofibras. Nanofibras são nanomateriais lineares de estado sólido, que possuem boa flexibilidade e comprimentos maiores que mil vezes seus diâmetros e representam um ramo muito importante da nanotecnologia. A combinação de alta área superficial específica, flexibilidade e resistência direcional elevada, faz com que as nanofibras sejam a forma preferida de materiais utilizados

---

<sup>1</sup>Uma configuração esfoliada é aquela na qual as nanopartículas estão dispersas na matriz e a interação nanopartícula-nanopartícula é quase nula.

<sup>2</sup>A configuração intercalada é aquela na qual há a formação de uma nanoestrutura na qual existem “nanocamadas” de matriz entre as nanopartículas.

em muitas aplicações, indo desde o recobrimento de superfícies diversas ao reforço de estruturas aeroespaciais (KO, 2004). Nanomembranas são conjuntos de nanofibras, geralmente não entrelaçadas, que possuem um aspecto de “teia de aranha”. A FIG. 1 mostra uma imagem feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanomembranas de policaprolactone (PCL) fabricadas por *electrospinning*.

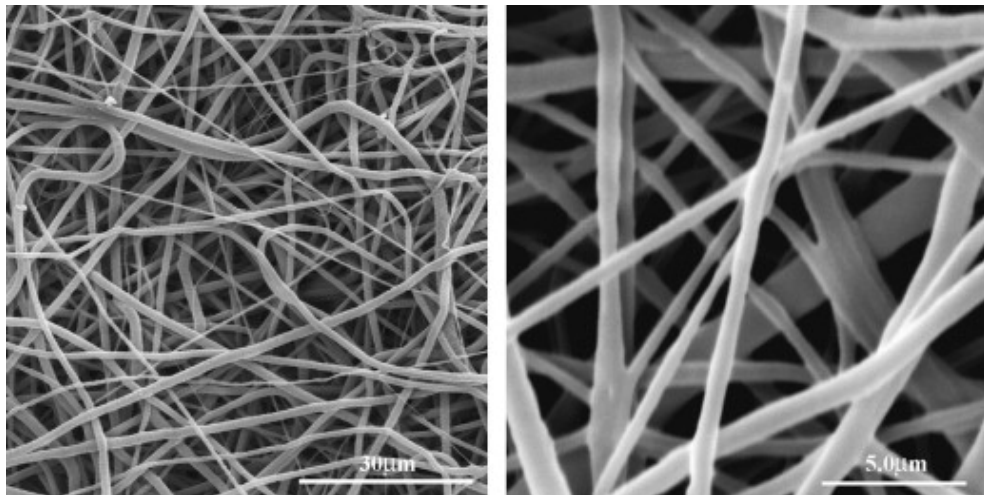


FIGURA 1 – Nanomembranas de PCL produzidas por *electrospinning*  
 Fonte: NISBET *et al.*, 2009, p. 3.

## 2.1.1 Aplicações

Devido à elevada relação entre sua área e seu volume, à interconectividade de suas fibras e à existência de espaço intersticial, as nanomembranas são de grande interesse em um grande número de aplicações onde estruturas porosas são desejáveis.

### 2.1.1.1 Compósitos Estruturais

Compósitos são materiais que apresentam duas ou mais fases de constituições químicas dissimilares, separados uma interface distinta (CALLISTER JR., 2006), conforme mostrado na FIG. 2. Uma das fases é um material descontínuo, mais rígido e resistente, e é chamado de reforço. A fase contínua, com menores rigidez e resistência, recebe o nome de matriz. A interface é uma fase que aparece entre a matriz e o reforço devido às interações químicas entre as duas outras fases ou devido o efeitos de processamento do compósito. Basicamente, a matriz fornece proteção e suporte para as fibras e transferem os esforços locais de uma fibra à outra. Já a interface, embora menor em tamanho, faz um papel importante no controle dos mecanismos de falha, na resistência à fratura e no comportamento geral das tensões/deformações do material compósito (DANIEL; ISHAI, 1994).



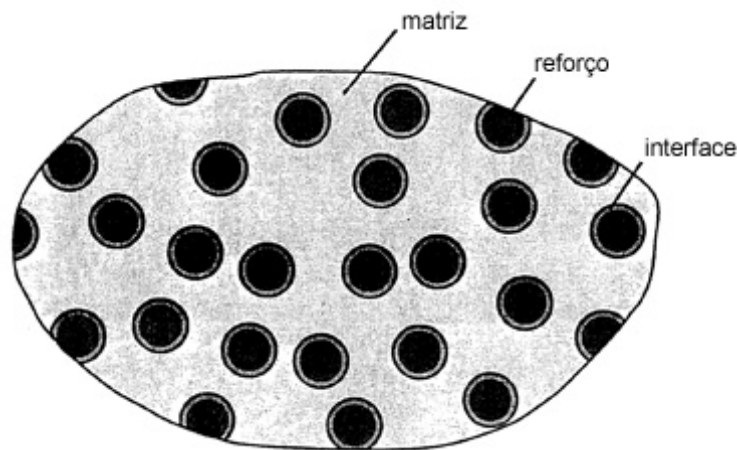


FIGURA 2 – Fases de um material compósito  
Adaptado de: DANIEL; ISHAI, 1994, p. 3.

Os compósitos estruturais são projetados de forma que seu desempenho e propriedades mecânicas sejam superiores às de seus materiais constituintes quando considerados separadamente. Tais propriedades dependem das propriedades dos constituintes, da geometria e da distribuição das fases no compósito (DANIEL; ISHAI, 1994). Algumas das propriedades que podem ser melhoradas com a utilização de compósitos são: resistência mecânica, rigidez, resistência superficial e à corrosão, peso, isolamento térmico e acústico, condutividade térmica, comportamento frente a variações de temperatura (JONES, 1999).

Segundo Daniel e Ishai (1994), os compósitos, conforme mostrado na FIG. 3, podem ser classificados como:

- **Compósitos particulados:** constituídos por partículas de tamanhos e formas variados dispersos aleatoriamente na matriz, o que faz com que tais compósitos possam ser considerados quasi-homogêneos e quasi-isotrópicos;
- **Compósitos de fibras curtas:** constituídos por fibras curtas ou *whiskers* dispersos na matriz de forma aleatória ou orientados em uma direção, o que os tornam materiais quasi-isotrópicos e anisotrópicos/ortotrópicos, respectivamente;
- **Compósitos de fibras longas:** constituídos por fibras longas e contínuas dispersas de forma orientada (unidirecional, multidirecional ou em forma de tecitura) na matriz.

Kaw (2006) e Carvalho (2009) destacam também a existência de um quarto tipo de compósito: os **nanocompósitos**. Estes compósitos são constituídos por materiais de reforço com dimensões nanométricas dispersos na matriz. Por possuírem materiais em escala nanométrica, muitas das propriedades do nanocompósito são melhores do que os compósitos que

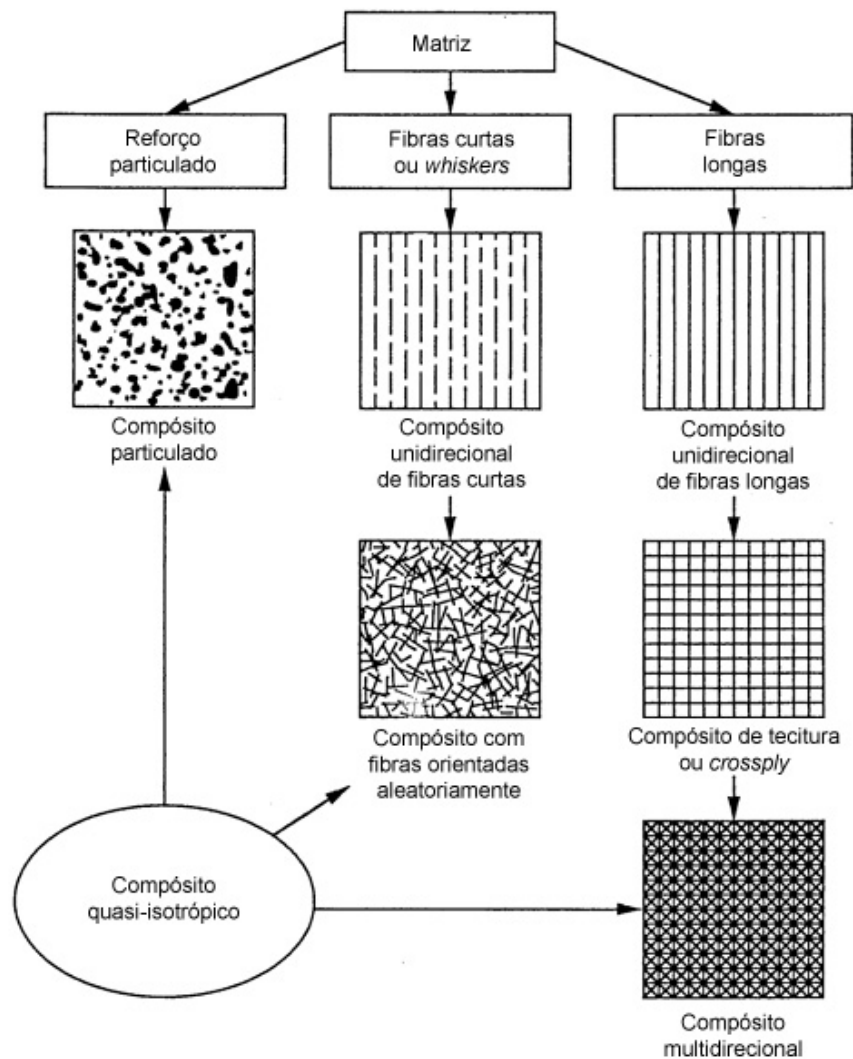


FIGURA 3 – Classificação dos materiais compósitos  
Adaptado de: DANIEL; ISHAI, 1994, p. 19.

utilizam fibras convencionais. Entretanto, a dureza e a resistência ao impacto podem diminuir em alguns casos (KAW, 2006).

Os compósitos de alto desempenho mais comuns são os compósitos de matriz polimérica, constituídos de um polímero (*i.e.*: epóxi, poliéster, uretano) reforçado por fibras (*i.e.*: carbono, aramida, boro) de pequenos diâmetros. Isto se deve, basicamente, aos seus baixos custos, altas resistências e princípios simples de fabricação (KAW, 2006).

Como o objetivo das fibras tradicionais em um compósito é proporcionar a melhoria de suas propriedades, a utilização de nanofibras pode ser uma opção interessante. Segundo Huang *et al.* (2003), as nanofibras podem apresentar propriedades mecânicas superiores às das microfibras do mesmo material, gerando nanocompósitos com propriedades estruturais melhores. Outra vantagem seria a possibilidade de se fabricar compósitos transparentes.

Li *et al.* (2008) prepararam compósitos de fibra de carbono com matriz epoxídica contendo nanomembranas (com diâmetro médio das nanofibras igual a 230 nm) de polisulfona (PSF) entre algumas camadas do laminado, com o objetivo de se melhorar resistência à fratura do compósito. Como resultado, a resistência à fratura do modo I aumentou em 280%. Da mesma forma, Shivakumar *et al.* (2009) fabricaram compósitos de fibra de carbono com matriz epoxídica contendo nanomembranas interlaminares de poliamida-66 (PA-66), para melhorar as resistências à fratura, ao impacto e à delaminação. Segundo os resultados apresentados, a resistência à fratura do modo I aumentou em 150%, o tamanho do dano causado por impacto foi reduzido a um terço e a resistência à delaminação aumentou em dois terços.

### 2.1.1.2 Exocompósitos

Segundo Andrady (2008), exocompósitos são nanofibras compósitas onde as partículas (nanopartículas, nanotubos ou folhas de grafeno) são fixadas primariamente na superfície externa das nanofibras, revestindo-as. Ao contrário das tradicionais nanofibras onde as partículas são colocadas em seus interiores, tais partículas não servem como reforço do exocompósito, sendo utilizadas principalmente em dispositivos biomédicos e em sensores bioquímicos, onde o aumento da área superficial causado pela adição de partículas externas é altamente desejável. As FIG. 4 a 6 mostram exemplos de exocompósitos para aplicações diversas.

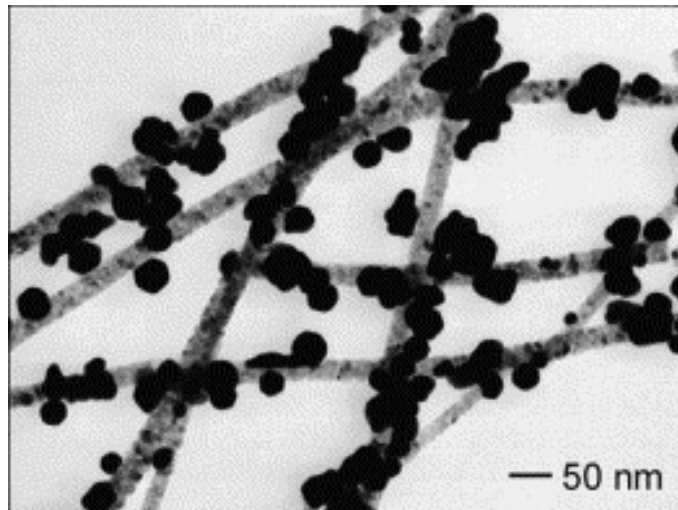


FIGURA 4 – Imagem TEM de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  revestidas com nanopartículas de ouro

Fonte: LI *et al.*, 2004, p. 388.

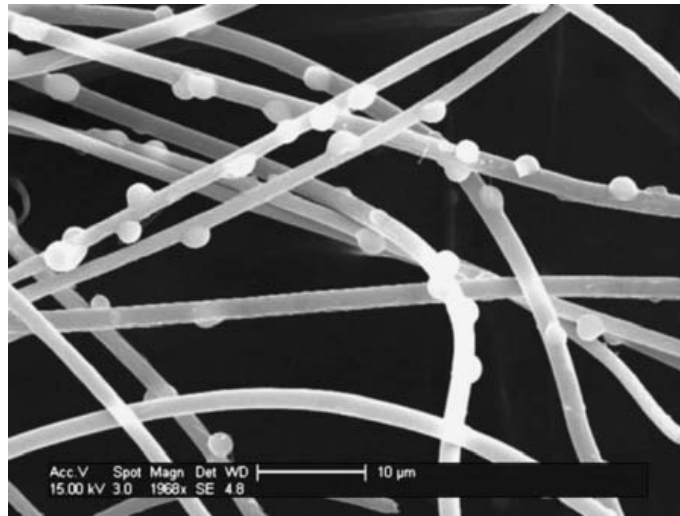


FIGURA 5 – Imagem MEV de nanofibras de PS revestidas com nanopartículas de PCL

Fonte: ANDRADY, 2008, p. 179.

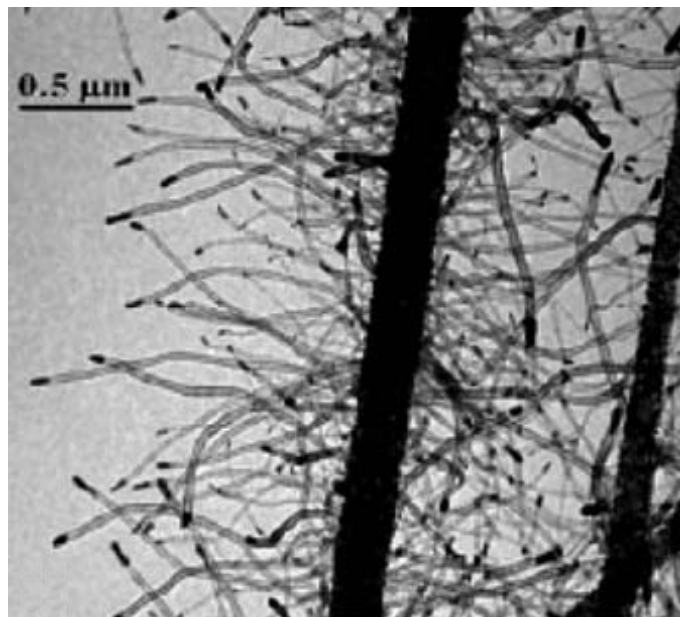


FIGURA 6 – Imagem TEM de nanofibras de PAN revestidas com nanopartículas de ferro cuja superfície foi utilizada para o crescimento de nanotubos de carbonos

Fonte: HOU; RENEKER, 2004 apud ANDRADY, 2008, p. 181.

### 2.1.1.3 Nanobiotecnologia

De acordo com Huang *et al.* (2003), um dos grandes desafios no tratamento de tecidos ou órgãos do corpo humano em mal funcionamento é o desenvolvimento de uma estrutura de sustentação que possa simular a matriz extracelular natural. As células humanas podem se fixar e se desenvolver ao redor de fibras com diâmetros menores que suas dimensões (LAUREN-

CIN *et al.*, 1999 apud HUANG *et al.*, 2003, p. 2240). Dessa forma, nanoestruturas fibrosas podem propiciar o ambiente ideal para o crescimento e a proliferação celular (FIG. 7 e 8).

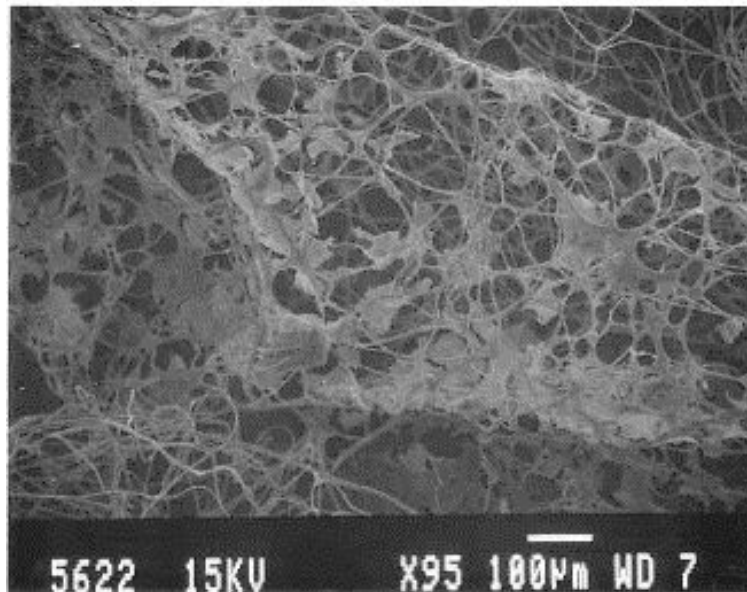


FIGURA 7 – Fibroblastos interagindo com nanomembrana de EVOH após 7 dias de cultura

Fonte: KENAWY *et al.*, 2003, p. 912.

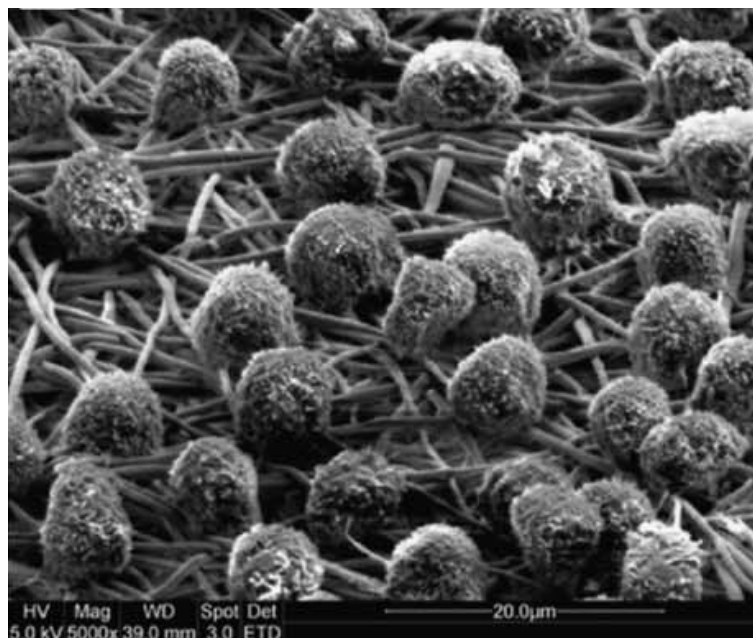


FIGURA 8 – Expansão de células-tronco sobre nanomembrana de PES após 10 dias de cultura

Fonte: CHUA *et al.*, 2006, p. 6049.

A criação de estruturas tridimensionais biocompatíveis que resultem em biocompósitos que sirvam de matriz para diversos reparos de tecidos humanos é de grande interesse para a comunidade científica. Acredita-se que a conversão de biopolímeros em nanofibras e

nanomembranas que imitam estruturas naturais aumentará consideravelmente a utilidade desses materiais (HUANG *et al.*, 2003).

O objetivo do tratamento de feridas com nanomembranas fibrosas (FIG. 9) é a produção de uma estrutura ideal que seja altamente porosa, permeável aos gases (notadamente o oxigênio) e propicie uma boa proteção da ferida contra infecções e desidratação (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Nanomembranas fibrosas não-entrelaçadas para tratamento de feridas geralmente possuem poros com tamanhos variando de 500 nm a 1  $\mu\text{m}$ , o que é pequeno o suficiente para proteger a ferida da penetração de bactérias. E suas altas áreas superficiais, variando entre 5 a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , são extremamente eficientes para a absorção de flúidos e transporte pela derme (HUANG *et al.*, 2003).



FIGURA 9 – Nanofibras para tratamento de feridas sendo depositadas diretamente sobre a pele

Fonte: HUANG *et al.*, 2003, p. 2241.

Embora o medicamento seja transportado pelo corpo até atingir as áreas doentes, a concentração terapêutica da droga no organismo decai após sua administração oral. Além disso, a droga não é transportada somente aos locais onde era necessária e acaba se espalhando por todo o corpo. Isso faz com que seja necessária a ingestão de uma quantidade muito grande de medicamentos, várias vezes ao dia, de forma a se evitar uma concentração sub-terapêutica na região doente, o que, por sua vez, pode acarretar o aparecimento de concentrações tóxicas da droga em outras partes do organismo. Baseado nisso, muitas pesquisas estão sendo realizadas com nanomembranas poliméricas cujas fibras contenham, em seu interior, medicamentos que

podem ser liberados a medida que as nanomembranas vão se degradando (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

#### 2.1.1.4 Sistemas de Purificação de Ar

Seja qual for o ambiente, a purificação do ar (que pode conter partículas sólidas, vírus, poeira, etc.) com a utilização de filtros é essencial para proteger as pessoas e os equipamentos de precisão. Para remover partículas ultrafinas, o tamanho dos poros da malha dos filtros deve ser pequeno o suficiente ou a malha deve ser bastante espessa (FIG. 10). De acordo com Ramakrishna *et al.* (2005), as nanomembranas compostas de fibras não-entrelaçadas tem alcançado grande potencial de utilização, uma vez que o mercado de filtros estimado para 2020 deverá atingir cerca de US\$ 700 bilhões por ano.

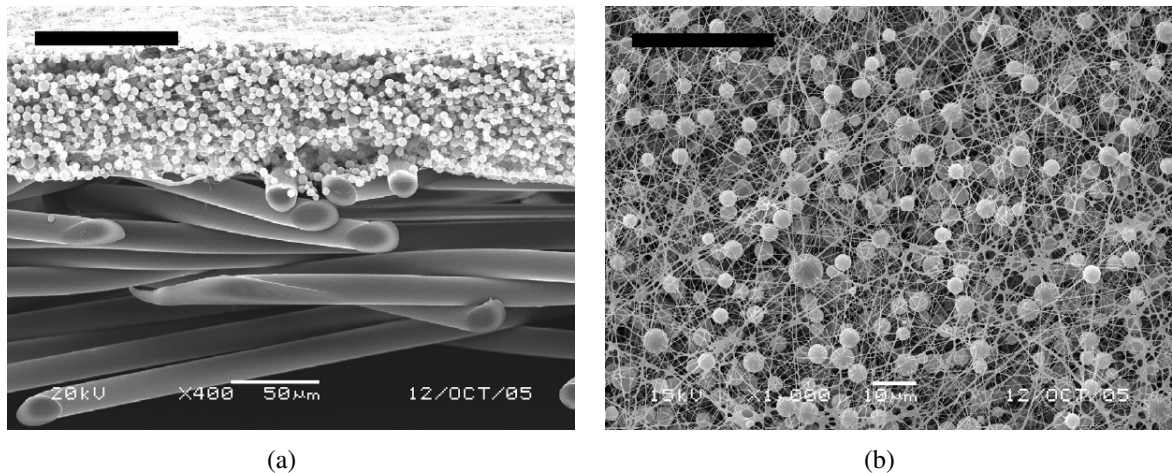


FIGURA 10 – Imagens MEV de nanomembrana contendo nanopartículas de preenchimento para utilização em sistemas de purificação de ar

Fonte: KALAYCI *et al.*, 2006, p. 292-293.

#### 2.1.1.5 Outras Aplicações

Além das aplicações mencionadas anteriormente, as nanofibras e as nanomembranas tem grande potencial em diversas outras áreas (HUANG *et al.*, 2003; RAMAKRISHNA *et al.*, 2005):

- Bioengenharia: utilização em cosméticos e fabricação de próteses médicas (como vasos sanguíneos);
- Engenharia ambiental;
- Energia e eletrônica: aplicações ópticas e elétricas;

- Defesa e segurança: vestuário de proteção para soldados.

## 2.2 *Electrospinning*

O processo de fabricação de fibras por *electrospinning* começou há mais de um século atrás, quando Cooley (1902) e Morton (1902) inventaram aparatos elétricos para dispersão de fluidos. Conforme mostrado nas FIG. 11 e 12, uma descarga elétrica era utilizada para gerar as fibras e direcioná-las para os carretéis aos quais seriam enroladas.

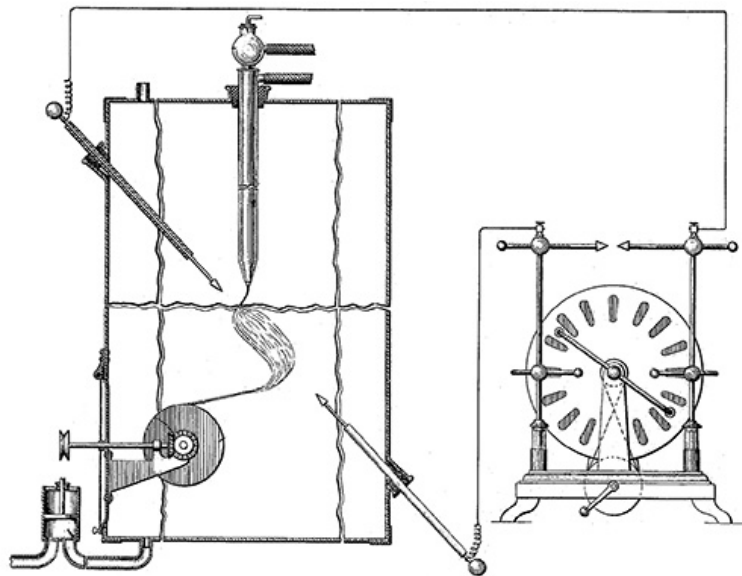


FIGURA 11 – Aparato de Cooley para dispersão elétrica de fluidos  
Adaptado de: COOLEY, 1902.

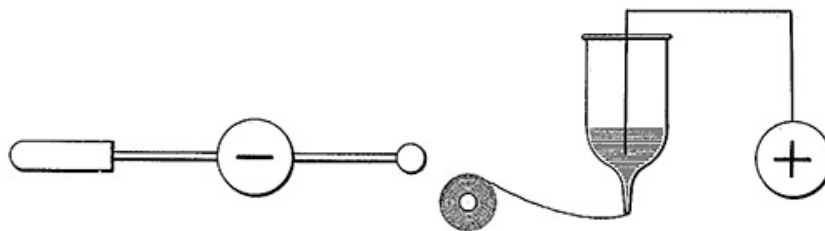


FIGURA 12 – Método de Morton para dispersão de fluidos  
Adaptado de: MORTON, 1902.

A partir da década de 30, vislumbrando a grande aplicabilidade do *electrospinning* na indústria têxtil, Formhals (1934, 1938a, 1938b, 1939, 1940, 1944) patenteou diversos processos de fabricação de fibras sintéticas. A FIG. 13 mostra um de seus inventos, no qual o fluido era liberado por diversos orifícios e direcionado, por meio de uma diferença de potencial elétrico, ao fio a ser revestido.



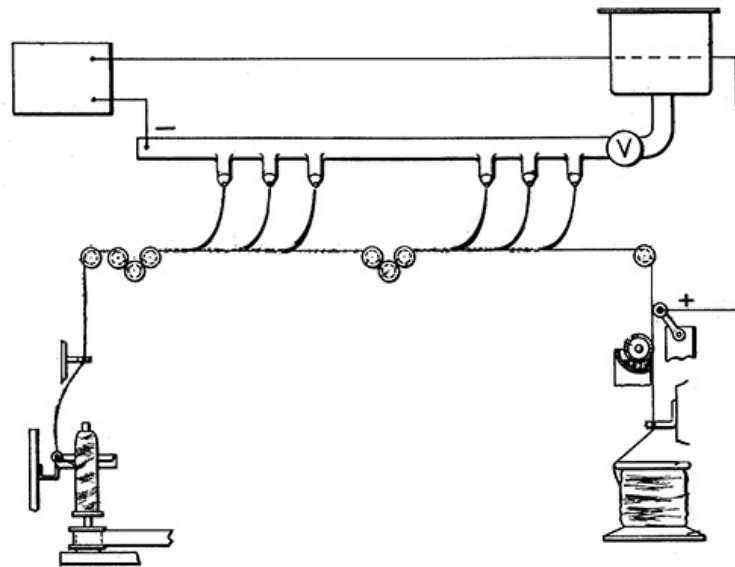


FIGURA 13 – Método de Formhals para produção de fibras artificiais  
Adaptado de: FORMHALS, 1940.

Embora tal tecnologia tenha sido descoberta no século passado, foi apenas recentemente que o *electrospinning* tornou-se alvo de um grande número de pesquisadores em todo o mundo (KO, 2004). Dentre tais pesquisadores, pode-se destacar Doshi e Reneker (1995), que publicaram um dos primeiros estudos sobre o assunto, retratando o funcionamento e os parâmetros de influência no processo, a morfologia das fibras geradas (obtendo fibras com diâmetros variando entre 50 nm e 5  $\mu$ m) e a sua possível utilização comercial em diversas áreas do conhecimento.

A TAB. 1 mostra alguns exemplos de polímeros que foram processados por *electrospinning* após o “ressurgimento” do processo.

### 2.2.1 O Processo de *Electrospinning*

O princípio operacional do processo de *electrospinning* é relativamente simples, o que o torna bastante vantajoso quando comparado aos outros métodos de fabricação de nanofibras (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Além disso, o controle dimensional das nanofibras geradas, a reprodutibilidade de resultados e o grande potencial para aplicações industriais em larga escala fizeram com que o processo de *electrospinning* se tornasse bastante “popular” nos últimos anos.

A técnica de *electrospinning* envolve a aplicação de um forte campo elétrico entre o polímero e um coletor metálico (NORRIS *et al.*, 2000; AYUTSEDE, 2005; ANDRADY, 2008), conforme mostrado na FIG. 14. Geralmente, o polímero, fundido ou em solução, está contido em um reservatório com um tubo capilar. Tipicamente, utiliza-se uma seringa hipodérmica para

TABELA 1  
Polímeros processados por *electrospinning* desde a década de 70

| Polímero   | Solvente                    | Diâmetro das fibras (nm) | Ano  |
|--|-----------------------------|--------------------------|------|
| poliacrilonitrila (PAN)  | dimetilformamida (DMF)      | 50 – 1.100               | 1971 |
| polietilenoglicol (PEO)  | água                        | 50 – 2.000               | 1981 |
| PEO  | água                        | 50 – 5.000               | 1995 |
| poli(p-fenileno tereftalamida) (PPTA) <sup>a</sup>                 | ácido sulfúrico             | > 40                     | 1995 |
| polibenzimidazol (PBI)   | dimetilacetamida (DMAc)     | ~ 300                    | 1999 |
| poliamilina (PANI) + PEO   | clorofórmio                 | 950 – 2.100              | 2000 |
| poli(ácido L-lático) (PLLA)  | diclorometano (DCM)         | 100 – 5.000              | 2001 |
| policarbonato (PC)   | DCM                         | 101 – 5.000              | 2001 |
| poliestireno (PS)  | tetrahidrofurano (THF)      | ~ 30,5                   | 2001 |
| poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA) (85:15)               | THF + DMF (1:1)             | 500 – 800                | 2002 |
| PAN  | DMF                         | ~ 100                    | 2002 |
| poli(etileno-co-acetato de vinila) (PEVA) + ácido polilático (PLA) | clorofórmio                 | 1.000 – 3.000            | 2002 |
| poliamida-6 (PA-6) <sup>b</sup>                                    | ácido fórmico               | > 50                     | 2003 |
| PLA  | DCM                         | > 50                     | 2003 |
| PCL  | clorofórmio + metanol (3:1) | 300 – 5.000              | 2003 |
| PEO  | metanol                     | 80 – 1.000               | 2003 |
| álcool polivinílico (PVA) + caseína                                | água + trietanolamina (TEA) | 100 – 500                | 2003 |
| cloreto de polivinila (PVC) + poliuretano (PU)                     | DMAc                        | 285 – 2.000              | 2003 |
| PU e PEO   | THF + DMF (1:1)             | > 30                     | 2004 |

Fontes: AYUTSEDE, 2005, p. 24 e SUBBIAH *et al.*, 2005, p. 562-563.

<sup>a</sup>Kevlar-49<sup>®</sup>

<sup>b</sup>Nylon-6<sup>®</sup>

armazenar o polímero, que é forçado a escoar por uma agulha por ação da gravidade ou com o auxílio de uma bomba de infusão. Embora seja possível utilizar fontes de alta tensão de corrente alternada, o mais comum é o uso de fontes de corrente contínua com tensões entre 10 e 40 kV (YU, 2007).

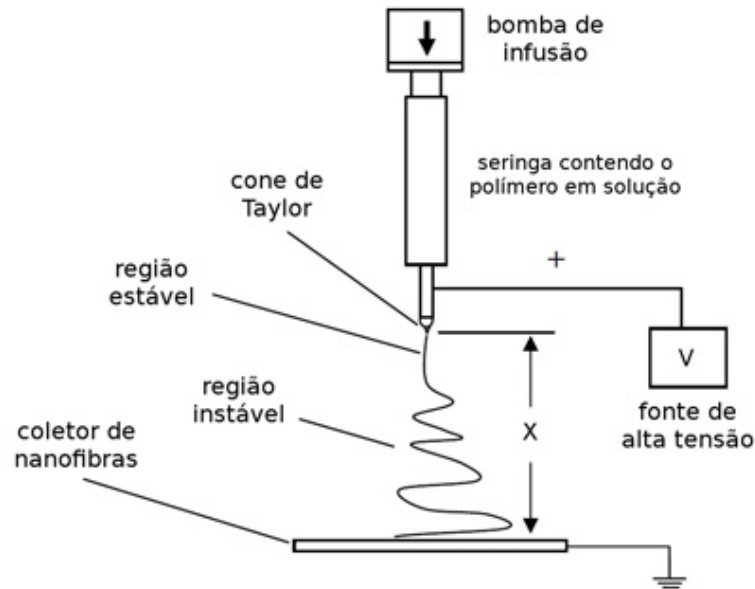


FIGURA 14 – Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning*  
Adaptado de: LAM, 2004, p. 37.

Quando se aplica uma alta tensão elétrica no tubo capilar (agulha da seringa), que está localizado a uma certa distância de um coletor (plano e estacionário ou cilíndrico e rotativo), ocorre uma polarização nas moléculas do polímero. Quando a diferença de potencial elétrico entre o tubo capilar e o coletor ultrapassa um valor crítico, a força eletrostática atuando no polímero passa a ser maior do que a tensão interfacial da solução na ponta da agulha, formando o chamado cone de Taylor e acarretando a formação de um jato que é atraído em direção ao coletor. Neste ponto, o campo elétrico é responsável por alongar o jato, tornando-o cada vez mais fino, dando origem às fibras de diâmetros micro ou nanométricos (DOSHI; RENEKER, 1995).

Segundo Lam (2004), durante o período de alongamento, o polímero passa por duas regiões distintas:

- Uma região de baixa aceleração, onde o polímero se alonga menos, mas de forma estável;
- Uma região de alta aceleração, que representa uma zona de transição entre os estados líquido e sólido do polímero, onde o alongamento deste é bem acentuado, enquanto descreve uma trajetória instável de formato espiral.

## 2.2.2 Fatores Que Influenciam o Processo

Para que o processo de *electrospinning* seja possível, é necessário que o polímero esteja fundido ou disperso em solução. Dessa forma, fica evidente que as propriedades da solução (o peso molecular do polímero, a viscosidade, a tensão interfacial e a condutividade elétrica da solução, e o efeito dielétrico do solvente) irão desempenhar um papel importante no processo de geração das nanofibras. Outros fatores de grande influência no *electrospinning* são relacionados aos parâmetros de operação do processo propriamente dito. Dentre estes fatores, pode-se citar a diferença de potencial utilizada para se gerar o campo elétrico, a vazão da solução, a temperatura, o tipo de coletor utilizado, o diâmetro do orifício da seringa e a distância entre a seringa e o coletor. Finalmente, os fatores ambientais, tais como a umidade relativa do ar, a pressão e a composição da atmosfera (utilização de gases diferentes), também podem influenciar nos resultados obtidos pelo processo de *electrospinning* (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; RENEKER; YARIN, 2008).

### 2.2.2.1 Parâmetros da Solução Polimérica

#### *Peso Molecular e Concentração do Polímero*

Tanto o aumento do peso molecular do polímero (que depende de seu grau de polimerização) quanto o aumento de sua concentração na solução aumentam o nível de entrelaçamento entre as cadeias de polímeros, ocasionando um aumento da viscosidade da solução. Este entrelaçamento entre as cadeias poliméricas é o responsável por evitar a quebra do jato de solução polimérica (eletricamente carregada) que está sendo alongada durante o processo de *electrospinning* (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

Para valores maiores de peso molecular e concentração do polímero, observa-se a formação de fibras achatadas (na forma de fitas). Com o aumento da viscosidade, a evaporação do solvente se reduz e as fibras que atingem o coletor são achatadas pelo impacto (FIG. 15).

As imagens de MEV da FIG. 16 mostram como a concentração de um polímero pode influenciar a geometria das fibras geradas por *electrospinning*.

#### *Viscosidade da Solução*

Quando a viscosidade da solução é muito baixa, com pouco entrelaçamento das cadeias de polímeros e alta quantidade de moléculas de solvente, sua tensão interfacial predomina

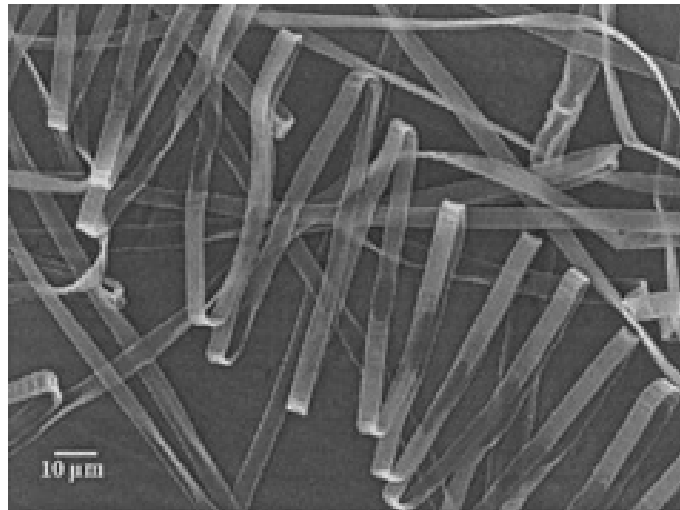


FIGURA 15 – Fibras de 10% polieterimida em hexafluoro-2-propanol geradas por *electrospinning*

Fonte: KOOMBHONGSE *et al.*, 2001, p. 2601.

sobre o efeito de alongamento causado pelo processo de *electrospinning*, acarretando a formação de fibras contendo *beads*<sup>3</sup>.

Com um aumento da viscosidade, o aumento de entrelaçamento das cadeias de polímeros permitem que a solução seja totalmente alongada, gerando fibras livres de *beads*. Aumentando-se a viscosidade ainda mais, o entrelaçamento das cadeias de polímeros se torna muito grande e dificulta o alongamento da solução, gerando fibras de maiores diâmetros.

#### *Tensão Interfacial da Solução*

A tensão interfacial é responsável pela formação de *beads* nas fibras geradas a partir de soluções poliméricas de baixa densidade. Aumentando-se a tensão interfacial, aumenta-se a formação de *beads*. Isto se deve ao alto número de moléculas de solvente livres que adotam uma forma esférica para reduzir a relação área por unidade de massa da solução.

#### *Condutividade Elétrica da Solução*

Pode-se aumentar a condutividade elétrica da solução polimérica com a adição de íons. O aumento da condutividade elétrica propicia um alongamento maior das fibras durante o processo de *electrospinning* devido às maiores forças eletrostáticas envolvidas. Isto proporciona a geração de fibras sem *beads* e de diâmetros menores, ou a redução na diferença de potencial elétrico necessária para se iniciar o processo de *electrospinning*.

<sup>3</sup>*Beads* são aglomerações de polímero em forma de gotas, conforme mostrado na FIG. 16.

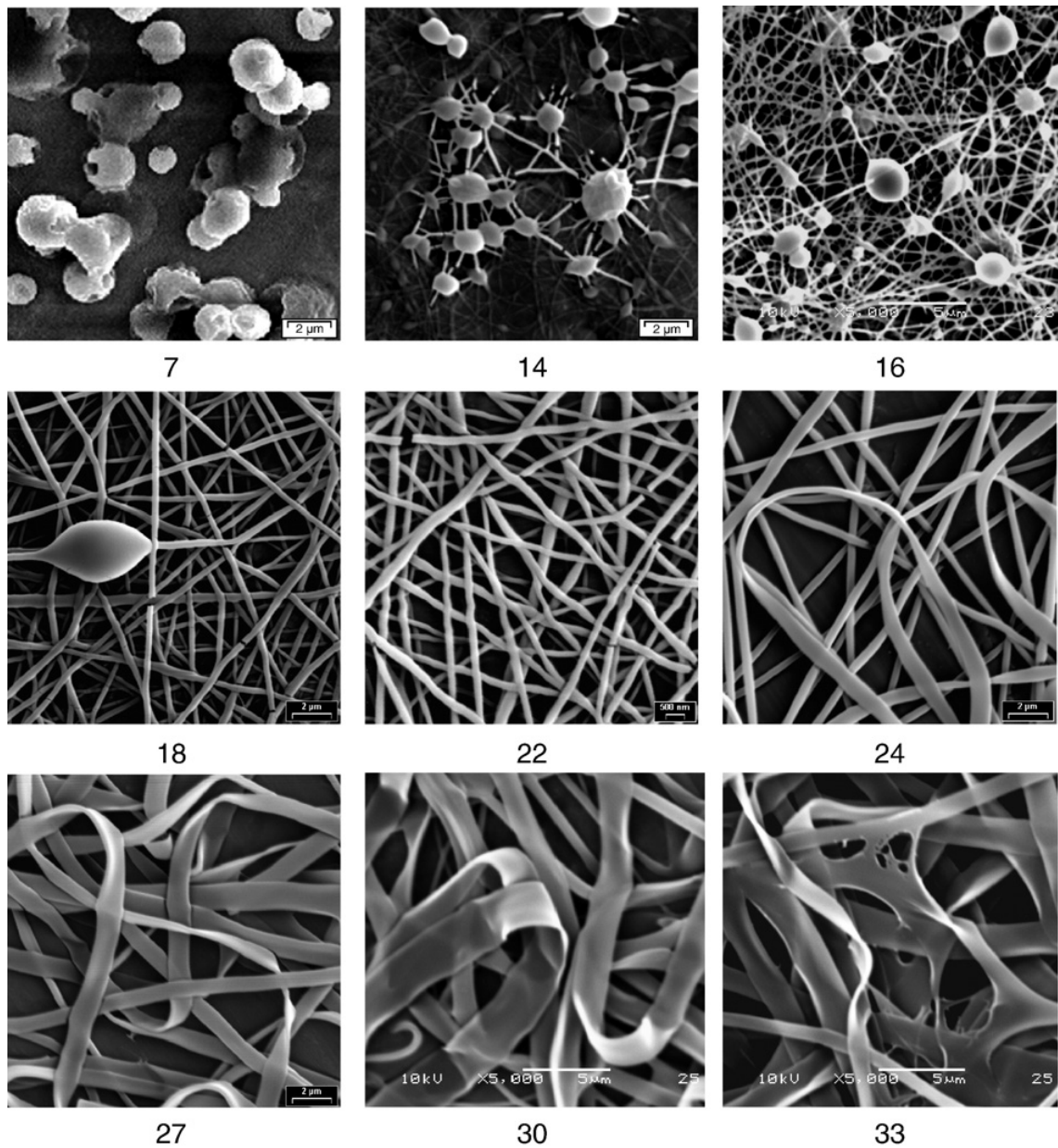


FIGURA 16 – Influência da concentração (% em peso) de PVA na morfologia das fibras geradas por *electrospinning*

Fonte: TAO; SHIVKUMAR, 2007, p. 2326.

#### *Efeito Dielétrico do Solvente*

Geralmente, soluções com propriedades dielétricas maiores tendem a gerar, via *electrospinning*, fibras sem *beads* e com menores diâmetros.

### 2.2.2.2 Condições de Processamento

#### *Diferença de Potencial Elétrico*

De acordo com Wang *et al.* (2009), o aumento da diferença de potencial entre a agulha e o coletor aumenta o campo elétrico e as forças eletrostáticas na solução, proporcionando um maior alongamento do jato e gerando fibras mais finas e secas (devido à evaporação mais rápida do solvente). Entretanto, utilizando uma diferença de potencial elétrico maior irá acelerar o jato, diminuindo seu “tempo de voo”. Isso ocasionará menores alongamentos da solução, gerando fibras de diâmetros maiores (FIG. 17). A cristalinidade das fibras também aumenta com o aumento da diferença de potencial elétrico. Entretanto, isso ocorrerá apenas se a solução tiver “tempo de voo” suficiente para que as moléculas de polímero possam se orientar de forma adequada.

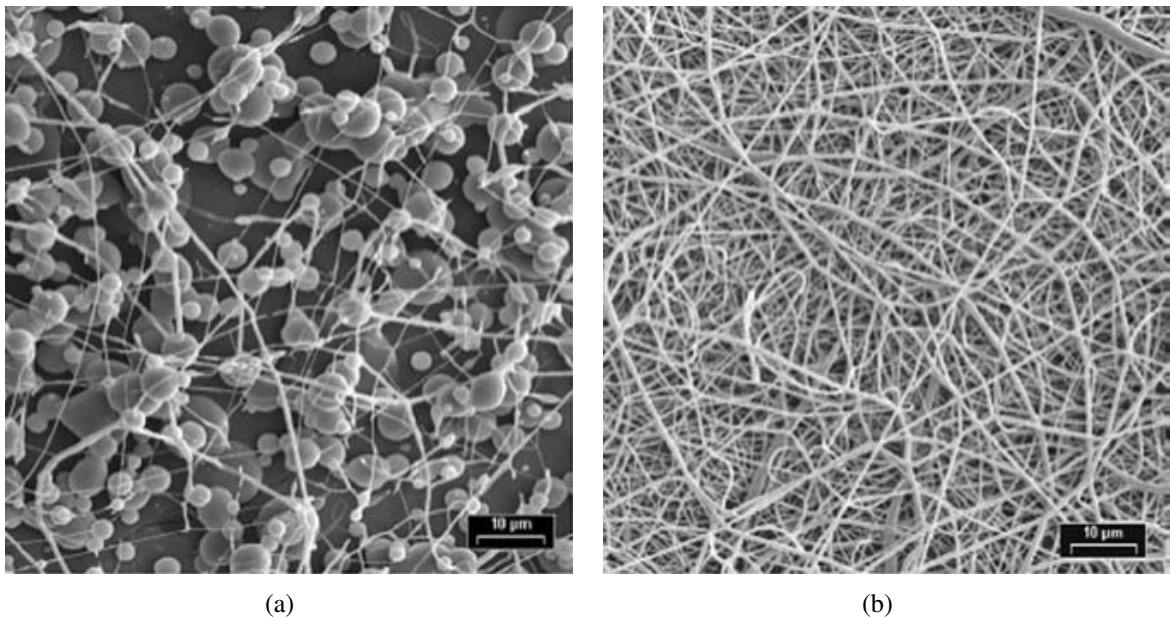


FIGURA 17 – Imagens MEV de nanomembranas de PCL (concentração: 5% em peso, solvente: clorofórmio, distância entre coletor e agulha: 7,5 cm):  
 (a) 20 kV;  
 (b) 25 kV.

Fonte: HSU; SHIVKUMAR, 2004 apud ANDRADY, 2008, p. 75.

#### *Vazão da Solução*

O aumento da vazão da solução ocasiona o aumento do diâmetro das fibras e/ou tamanho dos *beads*. Um aumento muito grande na vazão da solução pode fazer com que as

fibras geradas se fundam formando redes, devido ao grande volume de solvente que precisaria de um “tempo de voo” maior para evaporar.

### *Temperatura*

O aumento da temperatura acarreta o aumento da taxa de evaporação do solvente e a redução na viscosidade da solução, podendo gerar fibras com diâmetros menores e com distribuição mais uniforme.

### *Efeito do Coletor*

Coletores não condutores de eletricidade recebem poucas fibras em comparação com os coletores condutores. Isso se deve ao fato de que os coletores não condutores irão rapidamente acumular cargas, criando forças de repulsão em relação às novas fibras. O acúmulo de cargas elétricas no coletor pode gerar uma estrutura tridimensional das fibras (como “colmeias”) devido às forças de repulsão entre as fibras. Mesmo os coletores condutores de eletricidade podem acumular cargas quando a malha acumulada no coletor é espessa (geralmente os polímeros são não-condutores), conforme mostrado na FIG. 18. Já os coletores porosos tendem a fazer com que o solvente evapore mais rápido e fazer com que as fibras retenham cargas residuais, o que gera o aparecimento de forças de repulsão entre as fibras.

Coletores rotativos são utilizados quando se deseja gerar fibras alinhadas e mais secas, dando mais tempo para que o solvente se evapore. Entretanto, os coletores rotativos devem girar a uma velocidade muito alta para que as fibras possam se alinhar e enrolar neles. Caso a velocidade seja menor que a velocidade de alinhamento, as fibras geradas serão orientadas aleatoriamente, conforme mostrado na FIG. 19.

### *Diâmetro do Orifício da Agulha da Seringa*

Seringas com orifícios menores tendem a “entupir” menos, uma vez que uma porção menor da solução está exposta à atmosfera. Orifícios menores também requerem uma maior força eletrostática para se vencer a tensão interfacial e realizar o processo de *electrospinning*. Isso reduz a aceleração do jato e permite que a solução tenha mais tempo para ser alongada, gerando fibras mais finas e com menos *beads*.



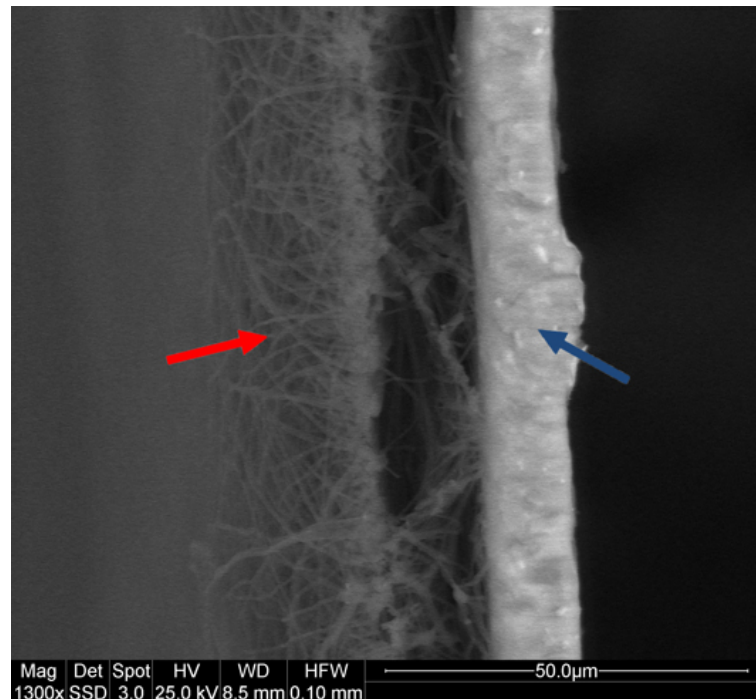


FIGURA 18 – Imagem MEV de um corte transversal de uma nanomembrana de PVA

Nota: A seta azul aponta o substrato de alumínio no qual a nanomembrana foi depositada e a seta vermelha indica a nanomembrana com sua estrutura tridimensional.

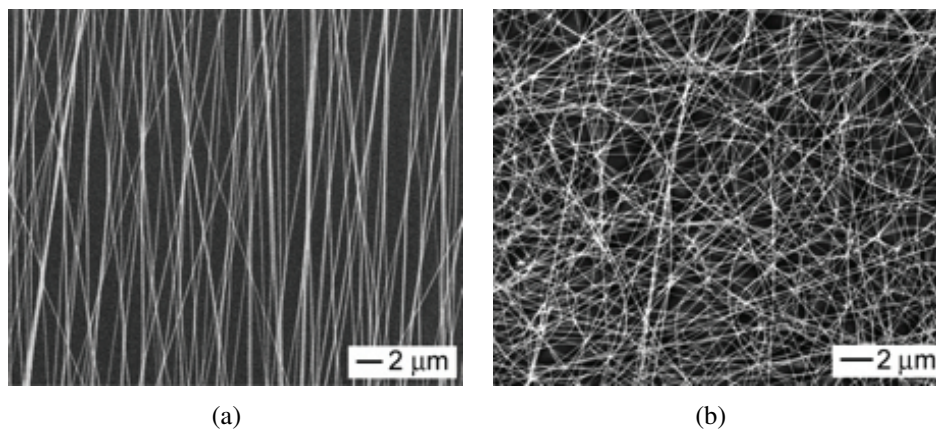


FIGURA 19 – Imagens MEV de nanomembranas de PVP:

- (a) nanofibras altamente alinhadas;
- (b) nanofibras aleatórias.

Fonte: LI *et al.*, 2003, p. 1169.

#### *Distância Entre a Agulha e o Coletor*

Com uma distância reduzida entre a agulha e o coletor, o tempo disponível para que as fibras se alonguem e para que o solvente se evapore também fica reduzido. Uma distância pequena também aumenta o campo elétrico e acelera o jato, diminuído ainda mais o “tempo de

voos” da solução, o que pode gerar fibras com *beads*. Distâncias muito pequenas entre a agulha e o coletor podem favorecer o aparecimento de malhas ao invés de fibras.

Segundo Ramakrishna *et al.* (2005), em alguns casos, a variação da distância não influencia muito no diâmetro das fibras geradas. Em outros casos, se observa uma diminuição do diâmetro médio das fibras com o aumento da distância (FIG. 20). Há ainda casos em que o diâmetro das fibras aumentam com a distância. Entretanto, não haverá depósito de fibras no coletor se a distância for muito grande.

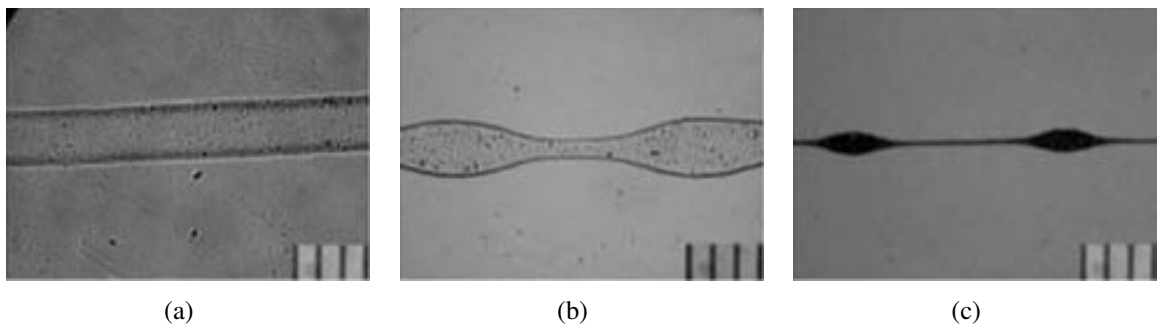


FIGURA 20 – Imagens MEV de nanomembranas de PHBV (concentração: 4% em peso, solvente: clorofórmio, diferença de potencial elétrico: 20 kV, vazão da solução: 4 ml/h):  
 (a) 3 cm;  
 (b) 12 cm;  
 (c) 30 cm.

Fonte: ZUO *et al.*, 2005, p. 706.

### 2.2.2.3 Parâmetros Ambientais

#### *Umidade Relativa do Ar*

O aumento da umidade relativa do ambiente durante o processo de *eletrospinning* causa a formação de poros circulares na superfície das fibras. Segundo Ramakrishna *et al.* (2005), isto ocorre por causa da condensação, e posterior evaporação, de água nas fibras devido ao resfriamento da solução e à evaporação do solvente durante o processo de deposição. A umidade relativa do meio ambiente também altera a taxa de evaporação do solvente, o que influencia diretamente o processo de *eletrospinning*.

#### *Tipo de Atmosfera*

A composição do ar no ambiente onde está sendo realizado o *eletrospinning* pode afetar o processo de deposição das nanofibras, uma vez que gases diferentes possuem diferen-

tes comportamentos em um campo eletrostático forte. Em alguns casos, o gás utilizado pode impedir que o processo ocorra. Em outros, pode haver um aumento no diâmetro das fibras.

### *Pressão*

Geralmente, a redução de pressão ao redor do jato não melhora o processo de *electrospinning*, conforme era de se esperar. Na verdade, quando a pressão está abaixo da pressão atmosférica, a solução tende a vazar da seringa, causando instabilidade do jato. A pressões realmente baixas, a densidade e, conseqüentemente, o coeficiente dielétrico do ar se tornam tão baixos que o processo de *electrospinning* sequer pode ser realizado, devido ao aparecimento de descargas diretas de cargas elétricas.

## **2.3 Nanografite**

Nanotubos de carbono (CNTs) possuem propriedades mecânicas (módulo de elasticidade da ordem de 1 TPa e resistência à ruptura dez vezes maior que o aço), térmicas e elétricas excepcionais. Dessa forma, é de se esperar que a adição de tais nanopartículas em um compósito melhore suas propriedades (YASMIN; DANIEL, 2004).

Segundo Yasmin e Daniel (2004), uma alternativa atualmente bastante promissora é a utilização de nanografite ou nanolâminas de grafite. O nanografite possui propriedades similares àquelas dos CNTs mas é 500 vezes mais barato que os últimos. Enquanto são requeridas técnicas complicadas e caras para a fabricação e purificação de CNTs, o nanografite pode ser exfoliado utilizando procedimentos bem mais simples (MACK *et al.*, 2005; KOTOV, 2006; WEI *et al.*, 2009). A FIG. 21 mostra uma imagem MEV de nanolâminas de grafite após 5 h de dispersão por ultrassom. Segundo Carvalho (2009), o nanografite geralmente é obtido a partir do grafite expandido, que é produzido pelo tratamento termo-químico de flocos de grafeno. O grafite expandido é um material poroso, de baixa densidade, formado por nanolâminas de grafite conectadas entre si por fracas ligações de *van der Waals*. A FIG. 22 mostra algumas das etapas de obtenção do nanografite.

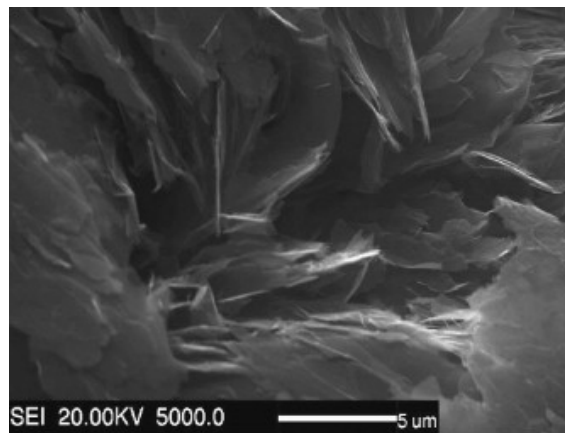
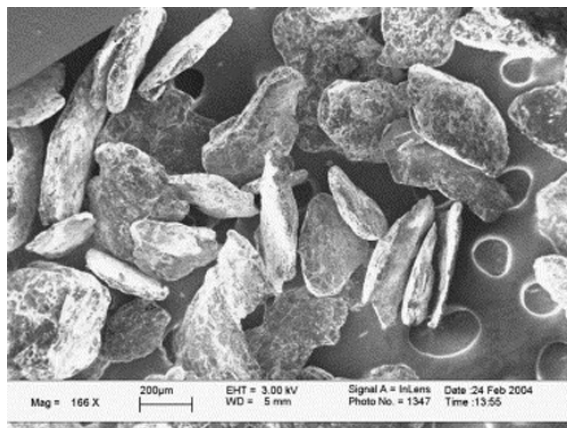
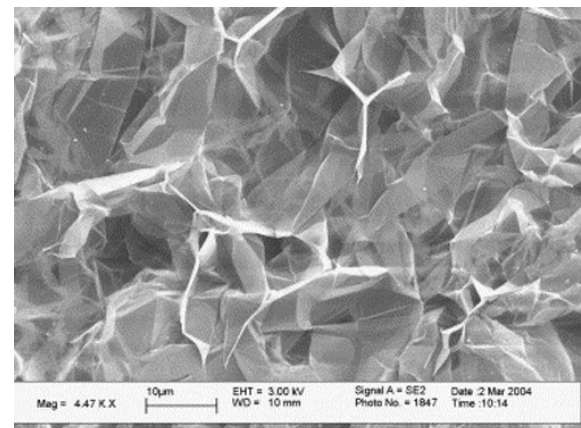


FIGURA 21 – Imagem MEV de nanolâminas de grafite após 5 h de dispersão por ultrassom

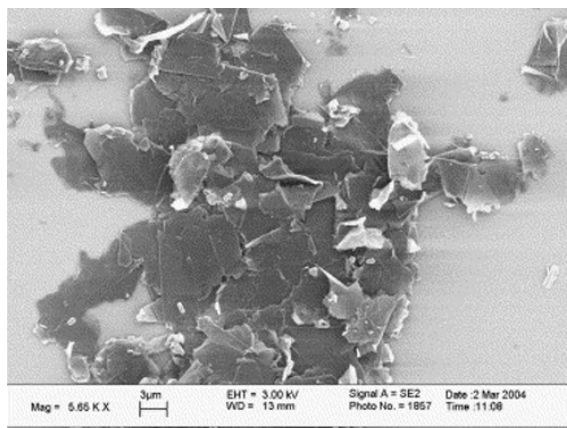
Fonte: WEI *et al.*, 2009, p. 980.



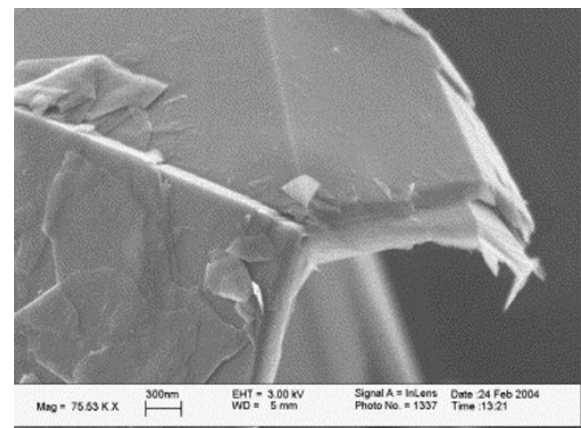
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 22 – Imagens MEV das fases de obtenção do nanografite:

- (a) grafite intercalado;
- (b) grafite expandido;
- (c) grafite exfoliado por ultrassom;
- (d) nanografite.

Fonte: YASMIN *et al.*, 2006, p. 1180.

### 3 Metodologia

O desenvolvimento experimental deste trabalho envolveu múltiplas tarefas, iniciando-se com a fabricação de nanomembranas via *electrospinning* e a sua caracterização morfológica, o estudo de parâmetros que influenciam o processo e, finalmente, a análise da influência de nanomembranas poliméricas quando colocadas entre as camadas de um compósito laminado. Um resumo das tarefas experimentais é apresentado no fluxograma da FIG. 23.

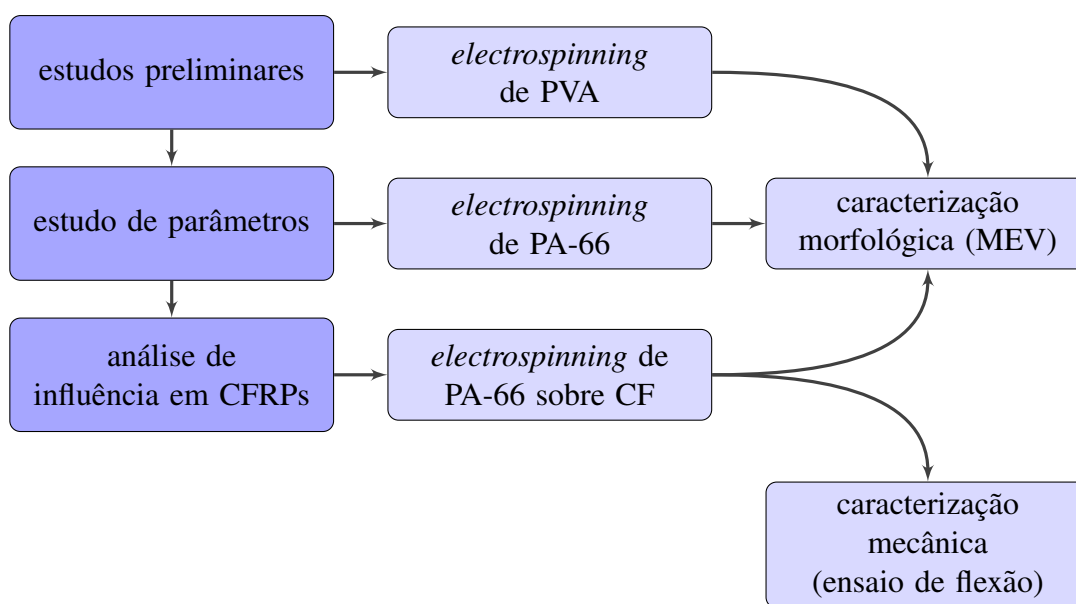


FIGURA 23 – Resumo das tarefas experimentais desenvolvidas

#### 3.1 Estudos Preliminares do Processo de *Electrospinning*

O PVA é um dos polímeros mais estudados no *electrospinning*, possuindo, portanto, uma extensa literatura<sup>1</sup> a seu respeito. Este fato é facilmente explicável, uma vez que o PVA é um polímero de baixo custo e é solúvel em água, o que torna bastante segura a sua utilização.

<sup>1</sup>Uma busca no sítio *ScienceDirect* ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)) retorna mais de 400 artigos sobre experimentos envolvendo *electrospinning* de PVA.

Por estas razões, adotou-se o PVA como o polímero a ser utilizado nos experimentos preliminares com o *electrospinning*.

Para cada amostra, a quantidade necessária de PVA (Vetec Química Fina Ltda.) foi adicionada à 50 ml de água destilada (Cromoline Química Fina) em um béquer de vidro de 150 ml. A solução foi, então, misturada até que todo o polímero estivesse disperso e a solução ficasse homogênea.

Partindo-se dos resultados obtidos na literatura (KOSKI *et al.*, 2004; HONG, 2007; LI *et al.*, 2007; TAO; SHIVKUMAR, 2007; YANG *et al.*, 2008) e tendo em vista as limitações do equipamento utilizado (30 kV), foram geradas nanomembranas de PVA conforme dados da TAB. 2.

TABELA 2  
Amostras geradas nos experimentos preliminares com o *electrospinning* de PVA

| Amostra | Concentração do polímero (% em peso) | Dif. de potencial elétrico (kV) | Vazão da solução (ml/h) | Distância agulha-coletor (cm) |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| A-I     | 10                                   | 26                              | 1,29                    | 17                            |
| A-II    | 10                                   | 20                              | 0,51                    | 15                            |
| A-III   | 10                                   | 20                              | 0,30                    | 12,5                          |
| A-IV    | 12                                   | 20                              | 0,30                    | 12,5                          |

As soluções poliméricas das amostras A-I e A-II foram misturadas em um misturador magnético com placa aquecida CERAMAG Midi (IKA<sup>®</sup> Works, Inc.), mostrado na FIG. 24, por 1 h 30 min a uma velocidade de 600 rpm. A temperatura das soluções foi mantida em 80 °C, conforme sugerido por Koski *et al.* (2004).

As soluções poliméricas das amostras A-III e A-IV foram misturadas em um misturador por ultrassom Microson<sup>™</sup> XL200 (Misonix, Inc.), mostrado na FIG. 25, por 1 h em potência máxima (100 W). Como o equipamento não possuía controle de temperatura, a temperatura foi monitorada a cada 5 min que, ao final do processo de mistura, atingiu 85 °C.

Após o período de homogeneização, as soluções poliméricas “repousaram” por 1 h, para que atingissem a temperatura ambiente e para que todas as bolhas de ar, criadas durante o processo de mistura, fossem liberadas.

Em seguida, 10 ml das soluções poliméricas foram colocadas em seringas hipodérmicas de 20 ml com agulhas de aço inoxidável com ponta G18 (0,84 mm de diâmetro interno e 1,27 mm de diâmetro externo), para serem utilizadas no processo de *electrospinning*.

O *electrospinning* foi realizado com o auxílio da unidade de *electrospinning* do La-

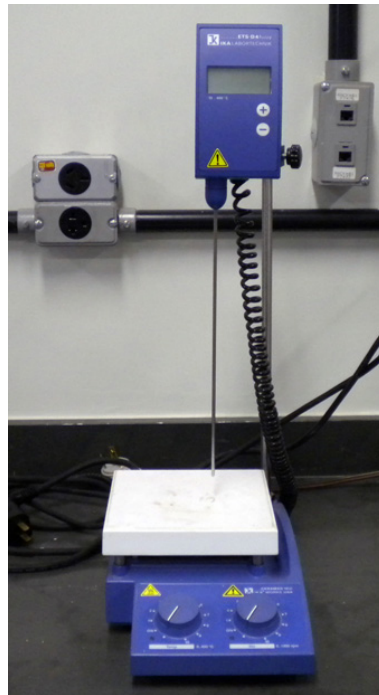


FIGURA 24 – Misturador magnético com placa aquecida IKA<sup>®</sup> CERAMAG Midi

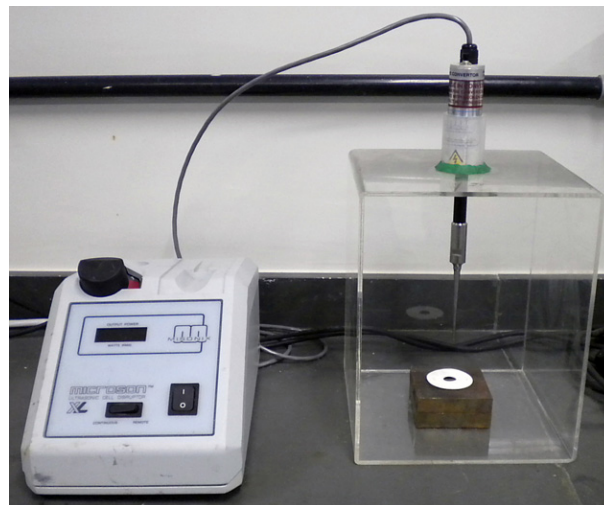


FIGURA 25 – Misturador por ultrassom Misonix Microson<sup>™</sup> XL200

boratório de Nanocompósitos com um coletor cilíndrico rotativo, mostrado na FIG. 26. As nanomembranas foram depositadas por 2 h sobre o coletor cilíndrico, que foi coberto por papel alumínio para facilitar a remoção das nanomembranas geradas. Ko (2004) sugere que, para operações prolongadas, a velocidade de deslocamento transversal da seringa e a rotação do coletor devem ser baixos para se evitar vibrações. Após alguns testes preliminares, fixou-se a velocidade de deslocamento transversal em 6,25 cm/min e a rotação do coletor em 19 rpm. A temperatura e a umidade relativa do ar dentro da unidade de *electrospinning* foram constantemente monitoradas com o uso do termo-higrômetro MT-241 (Minipa Ind. e Com.).



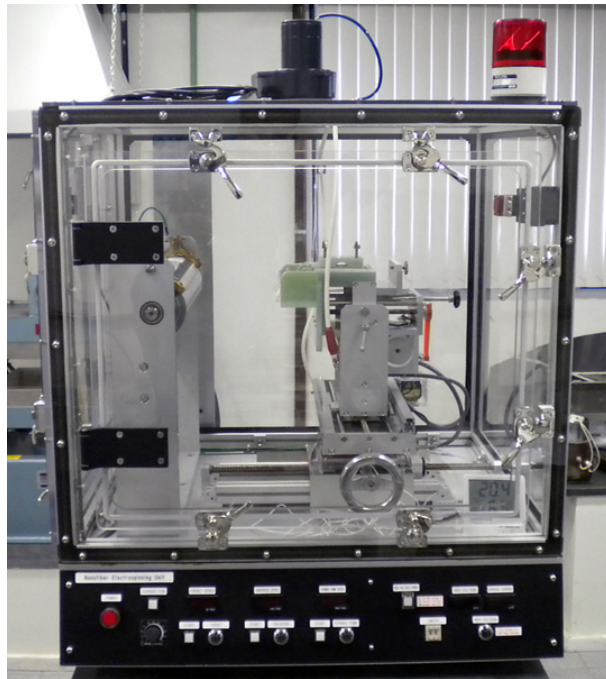


FIGURA 26 – Unidade de *electrospinning* do *Laboratório de Nanocompósitos*

O processo de secagem das nanomembranas se deu em uma estufa a vácuo Q-819V2 (Quimis Aparelhos Científicos Ltda.), mostrada na FIG. 27, por um período de 2 h a uma temperatura constante de 70 °C, conforme sugerido por Ding *et al.* (2002).



FIGURA 27 – Estufa a vácuo Quimis Q-819V2

Finalmente, as amostras foram montadas em *stubs*, recobertas<sup>2</sup> com uma camada extremamente fina (1 nm) de ouro e a morfologia das nanomembranas foi analisada, por meio de imagens MEV. O equipamento<sup>3</sup> para recobrir amostras MEV MED 020 Coating System (Bal-Tec) e o microscópio eletrônico de varredura Quanta 200-FEG (FEI Company) utilizados nestes processos são mostrados na FIG. 28 e 29, respectivamente.

<sup>2</sup>O recobrimento da amostra (um polímero isolante) com um material condutor (ouro, platina, carbono ou outro metal) é desejável para uma melhor observação no MEV.

<sup>3</sup>Também chamado de *sputter*.





FIGURA 28 – Bal-Tec MED 020 Coating System



FIGURA 29 – Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200-FEG

### 3.2 Estudo dos Parâmetros de Operação do Processo de *Electrospinning*

Após a familiarização com o processo utilizando o PVA, estudou-se a influência de alguns dos parâmetros que governam o *electrospinning*.

Como o PVA é um polímero solúvel em água, o fato de não poder controlar o ambiente em que estava sendo realizado o *electrospinning* poderia influenciar negativamente os resultados. Portanto, optou-se pela utilização de um polímero que fosse mais estável frente às mudanças de temperatura e umidade relativa do ar. Devido às suas excelentes propriedades físicas, químicas e térmicas (SHIVAKUMAR *et al.*, 2009), o polímero escolhido para o estudo dos parâmetros de operação do processo de *electrospinning* foi o PA-66, também conhecido com *Nylon-66*<sup>®</sup>. Como solvente, optou-se pela utilização de uma mistura contendo 75% de ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e 25% de clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) (LINGAIAH *et al.*, 2008).

Por se tratar de um estudo relativamente recente, ainda não existe um padrão ou

consenso entre os autores sobre quais faixas de valores usar para os parâmetros para cada tipo de polímero. Dentre os vários parâmetros disponíveis, optou-se por variar apenas aqueles que tem maior influência na morfologia das fibras, ou seja:

- A concentração do polímero na solução;
- A diferença de potencial elétrico aplicada;
- A vazão da solução;
- A distância entre a ponta da agulha e o coletor;
- A concentração de nanopartículas na solução polimérica.

Baseando-se nos resultados obtidos na literatura (HUANG *et al.*, 2006; HEIKKILÄ; HARLIN, 2008; LINGAIAH *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2009; SHIVAKUMAR *et al.*, 2009) e tendo em vista as limitações<sup>4</sup> de 30 kV, foram geradas nanomembranas de PA-66 conforme dados da TAB. 3. A amostra B-I foi o controle utilizado nas comparações de parâmetros.

TABELA 3  
Parâmetros usados no estudo do processo de *electrospinning*

| Amostra | Concentração do polímero (% em peso) | Dif. de potencial elétrico (kV) | Vazão da solução (ml/h) | Distância agulha-coletor (cm) | Concentração de nanografite (% em peso) |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------|---|
| B-I     | 10                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 0                                       |
| B-II    | 12                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 0                                       |
| B-III   | 15                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 0                                       |
| B-IV    | 10                                   | 20                              | 0,17                    | 15                            | 0                                       |
| B-V     | 10                                   | 22,5                            | 0,17                    | 15                            | 0                                       |
| B-VI    | 10                                   | 25                              | 0,34                    | 15                            | 0                                       |
| B-VII   | 10                                   | 25                              | 0,51                    | 15                            | 0                                       |
| B-VIII  | 10                                   | 25                              | 0,17                    | 10                            | 0                                       |
| B-IX    | 10                                   | 25                              | 0,17                    | 12,5                          | 0                                       |
| B-X     | 10                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 1                                       |
| B-XI    | 10                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 2                                       |
| B-XII   | 12                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 1                                       |
| B-XIII  | 12                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 2                                       |
| B-XIV   | 15                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 1                                       |
| B-XV    | 15                                   | 25                              | 0,17                    | 15                            | 2                                       |

<sup>4</sup>Valores de diferença de potencial elétrico acima de 30 kV podem causar o aparecimento de arcos secundários, gerando faiscamento.

A preparação das soluções poliméricas, para cada caso especificado na TAB. 3, segue a mesma sequência utilizada para a preparação das soluções de PVA. Desse modo, em um béquer de vidro de 150 ml, preparou-se 50 ml de solvente, sendo 37,5 ml de ácido fórmico (Synth<sup>®</sup>) e 12,5 ml clorofórmio (Synth<sup>®</sup>). Em seguida, foi acrescentada ao béquer a quantidade necessária de PA-66 (Rhodia) para se atingir a proporção em peso pré-definida.

Segundo Lingaiah *et al.* (2008), a solução de PA-66 deve ser misturada em temperatura ambiente, o que torna indesejável o aquecimento causado pela mistura por ultrassom. Portanto, as amostras foram misturadas apenas com o uso do misturador magnético, sem aquecimento, por 1 h 30 min a uma velocidade de 600 rpm. Após este período, foram adicionadas as nanopartículas de grafite expandido HC 11-IQ (Nacional Grafite) às soluções B-X a B-XV que, novamente, voltaram ao misturador magnético por mais 1 h 30 min a 600 rpm. Uma vez homogêneas, as soluções poliméricas “repousaram” por 1 h, para que todas as bolhas de ar, criadas durante o processo de mistura, fossem liberadas. Em seguida, 10 ml das soluções poliméricas foram colocadas em seringas hipodérmicas de 20 ml com agulhas de aço inoxidável com ponta G18, para serem utilizadas no processo de *electrospinning*.

As nanomembranas foram depositadas por 2 h sobre o coletor cilíndrico da unidade de *electrospinning*, coberto por papel alumínio. Novamente, a velocidade de deslocamento transversal da seringa e a rotação do coletor foram fixadas, respectivamente, em 6,25 cm/min e 19 rpm. Estes valores foram baseados nos estudos anteriores. As amostras secaram na estufa a vácuo por um período de 2 h a uma temperatura constante de 70 °C. Posteriormente, as amostras foram montadas em *stubs*, recobertas com uma camada extremamente fina (1 nm) de ouro e foram obtidas imagens das nanomembranas por meio do MEV. Utilizando o *software* ImageJ<sup>5</sup> (RASBAND, 2010), estimou-se o diâmetro médio das fibras de cada nanomembrana. Para tanto, foram realizadas 50 medições de diâmetros para cada amostra.

### 3.3 Nanomembranas Interlaminares em Compósitos

Como parte final do desenvolvimento experimental, passou-se ao estudo da influência da adição de nanomembranas poliméricas entre as camadas de compósitos laminados na força máxima que um compósito laminado pode suportar até a falha da primeira lâmina.

O polímero escolhido para a fabricação das nanomembranas foi, novamente, o PA-66, disperso em ácido fórmico e clorofórmio. Após o processo de mistura e repouso da solução

---

<sup>5</sup>ImageJ é um programa de domínio público escrito em linguagem Java, utilizado no processamento e análise de imagens.

polimérica homogeneizada, iniciou-se o processo de deposição das nanomembranas. O coletor cilíndrico da unidade de *electrospinning*, neste caso, estava coberto com uma camada de tecido de fibra de carbono que, mais tarde, seria utilizado na fabricação do compósito. O tecido utilizado foi um tecido plano de fibra de carbono com gramatura de 220 g/m<sup>2</sup> (Barracuda Advanced Composites).

Foram geradas 3 amostras de nanomembranas para cada uma das condições mostradas na TAB. 4. O processo de deposição durou 4 h, para que as nanomembranas geradas tivessem uma maior espessura para se evitar sua deterioração durante o processo de laminação (FIG. 30). Baseado nos experimentos anteriores, os seguintes parâmetros foram mantidos constantes durante esta etapa:

- Concentração do polímero na solução polimérica: 10% em peso;
- Diferença de potencial elétrico aplicada: 25 kV;
- Vazão da solução: 0,17 ml/h;
- Distância entre a ponta da agulha e o coletor: 15 cm;
- Velocidade de deslocamento transversal da seringa: 6,25 cm/min;
- Rotação do coletor: 19 rpm.

TABELA 4  
Amostras com nanomembranas de PA-66 depositadas por *electrospinning*  
sobre tecidos de fibra de carbono

| Amostra | Nanomembranas                           |  |
|---------|---|--|
|         | Concentração do polímero<br>(% em peso) | Concentração de nanografite<br>(% em peso) |
| C-I     | –                                       | –  |
| C-II    | 10                                      | 0  |
| C-III   | 10                                      | 1  |
| C-IV    | 10                                      | 2  |

Seguindo a mesma metodologia, as nanomembranas passaram por um processo de secagem em estufa a vácuo por um período de 2 h a uma temperatura de 70 °C. Uma vez que todas as nanomembranas estavam prontas, passou-se ao processo de laminação dos compósitos. O processo de laminação utilizado foi o processo manual, ou *hand lay-up*, pois trata-se do processo mais simples para fabricação de compósitos.

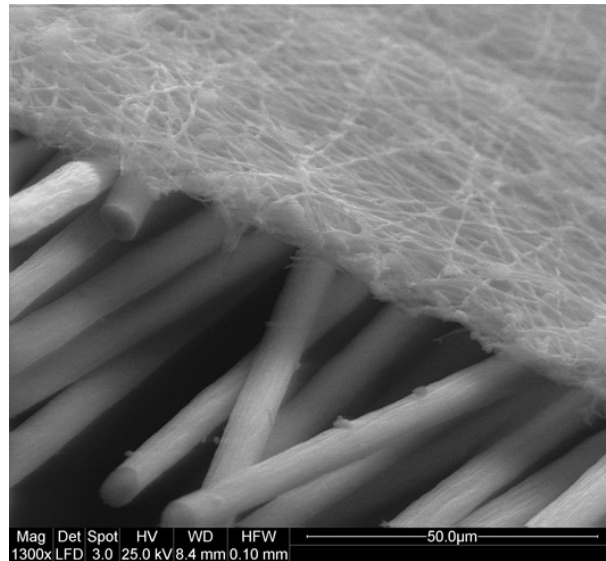


FIGURA 30 – Nanomembrana de PA-66 depositada sobre fibras de carbono

Segundo as recomendações do fabricante, a resina utilizada para a criação da matriz epoxídica foi composta de 100 partes (em peso) de RenLam<sup>®</sup> M-1 (Huntsman Advanced Materials) e de 20 partes (em peso) de Ren<sup>®</sup> HY 956 (Huntsman Advanced Materials).

Os compósitos laminados foram confeccionados com 16 camadas do tecido de fibra de carbono. Foi utilizado a relação de 50%:50% (em peso) entre o tecido e a resina epoxídica.

O processo de *hand lay-up* seguiu as seguintes etapas:

- i. Sobre uma superfície lisa (vidro temperado), foram aplicadas duas camadas de cera para servir como desmoldante;
- ii. O *peel ply* (um tecido 100% poliéster) foi colocado sobre o vidro encerado, para ajudar no processo de desmoldagem, seguido da aplicação de uma camada de resina;
- iii. Uma camada de tecido de fibra de carbono foi colocada sobre o *peel ply*, seguido da aplicação de uma nova camada de resina;
- iv. As demais camadas de tecido de fibra de carbono foram colocadas, uma a uma, intercaladas com camadas de resina;
- v. Uma nova camada de *peel ply* foi aplicada.

Durante o processo de laminação, foram utilizadas uma espátula e um rolo para remover as bolhas entre as camadas de resina e de fibra/*peel ply*.

Nas amostras C-II a C-IV, de forma a se manter os compósitos balanceados e simétricos, os tecidos de fibra de carbono contendo as nanomembranas foram posicionado da seguinte forma:

- Entre a 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> camadas;
- Entre a 8<sup>a</sup> e 9<sup>a</sup> camadas;
- Entre a 12<sup>a</sup> e 13<sup>a</sup> camadas.

O processo de cura das placas laminadas consistiu em mantê-las a temperatura ambiente por 24 h, seguido de uma aquecimento a 50 °C por 6 h (CARVALHO, 2009).

Para avaliar a influência da inclusão de nanomembranas nos compósitos laminados, optou-se pela realização de ensaios de flexão de três pontos, onde uma carga é aplicada na posição central de um corpo de prova apoiados em dois pontos (FIG. 31).

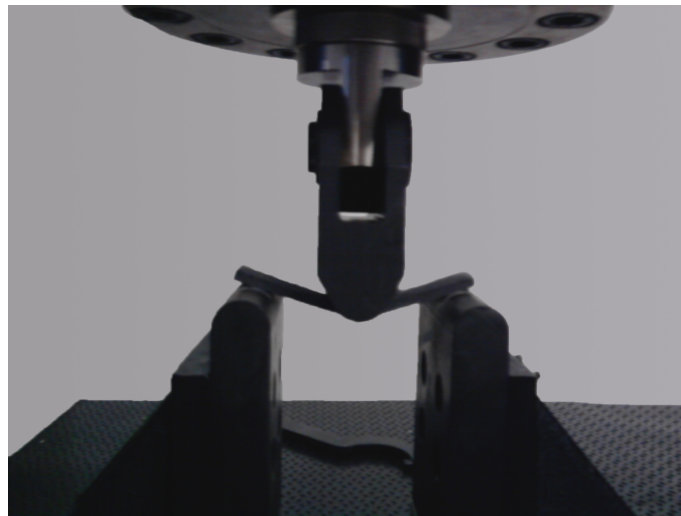


FIGURA 31 – Ensaio de três pontos segundo a norma ASTM D970-10

Segundo a norma D790-10 (ASTM, 2010), de cada compósito laminado, foram cortados nove corpos de prova com as seguintes dimensões: 90 mm de comprimento, 18 mm de largura e 4,5 mm de espessura. Os corpos de prova foram cortados paralelamente à direção da laminação, com o auxílio de uma ferramenta de corte Dremel<sup>®</sup> 395 MultiPro (Bosh), mostrada na FIG. 32.

O equipamento utilizados nos ensaios de flexão foi a Máquina Universal de Ensaio DL10000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda.), com capacidade máxima de 100 kN (FIG. 33).



FIGURA 32 – Ferramenta de corte Dremel® 395 MultiPro

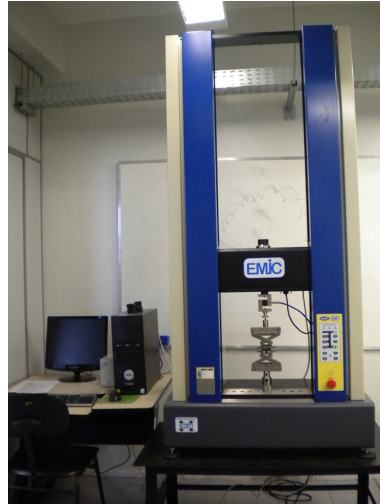


FIGURA 33 – Máquina Universal de Ensaio EMIC DL10000

Os apoios inferiores mantiveram uma distância entre si igual a 72 mm e a velocidade de deslocamento do cabeçote da máquina, durante os ensaios, foi de 1,92 mm/min, de modo a manter constante a taxa de deformação de 0,01 mm/mm/min, conforme estabelecido pela norma D790-10 (ASTM, 2010). Como o objetivo era avaliar a carga máxima que o compósito laminado poderia suportar, os ensaios de flexão foram interrompidos quando a carga no corpo de prova reduziu em 10% do valor da força máxima.

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, em ambiente não-climatizado/controlado.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Estudos Preliminares do Processo de *Electrospinning*

As FIG. 34 e 35 mostram imagens MEV obtidas a partir das amostras A-I e A-II. Pôde-se notar que, embora a vazão da solução polimérica tenha diminuído entre as amostras (passando de 1,29 a 0,51 ml/h), houve um aumento no tamanho médio das fibras, fato que poderia ser explicado pelo enfraquecimento do campo elétrico entre a agulha e o coletor entre as amostras (passando de 1,5 a 1,3 kV/cm).

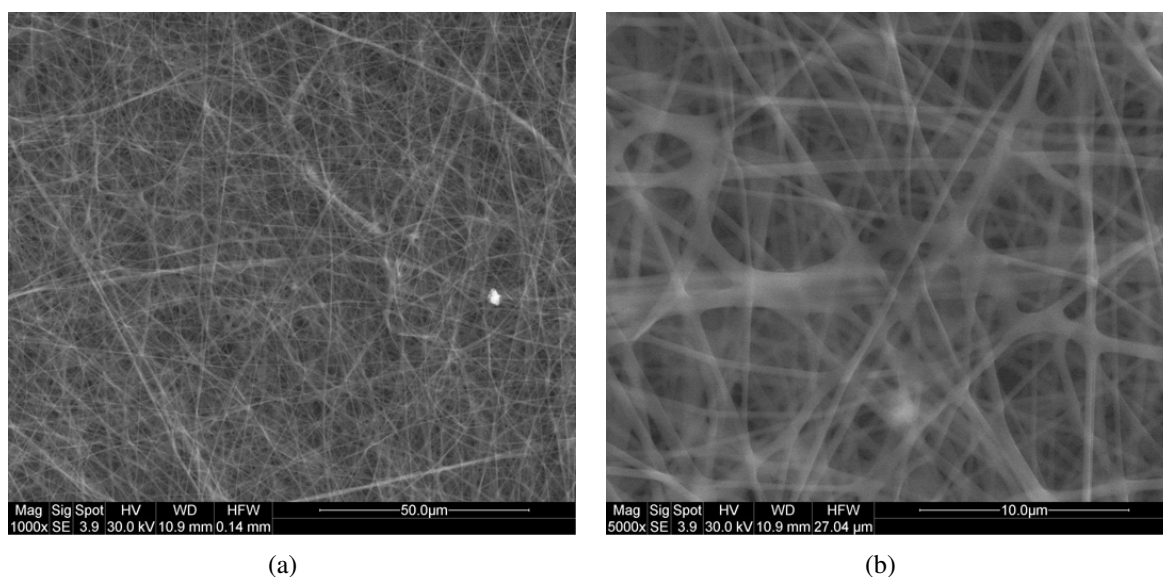


FIGURA 34 – Morfologia das fibras da amostra A-I:  
(a) imagem MEV (1.000X);  
(b) imagem MEV (5.000X).

Observou-se, também, que os diâmetros das fibras da amostras A-I (diâmetro médio de 388 nm com desvio padrão de 98 nm) estão bem menores do que os resultados encontrados por Li *et al.* (2007) (diâmetros médios variando entre 400 e 550 nm, aproximadamente). O fato de ter sido utilizado um campo elétrico com praticamente o dobro de intensidade nas amostras A-I e A-II, serviu como indício de que tal parâmetro pode ter grande influência sobre o processo.



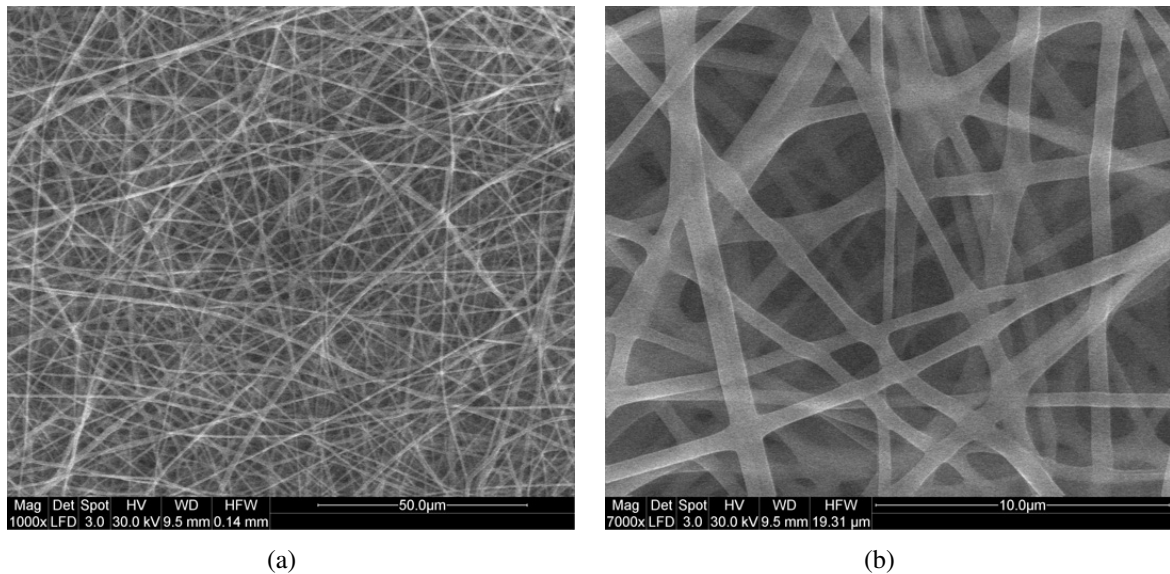


FIGURA 35 – Morfologia das fibras da amostra A-II:  
 (a) imagem MEV (1.000X);  
 (b) imagem MEV (7.000X).

Embora Tao e Shivkumar (2007) não apresentem muitos detalhes sobre os parâmetros que foram utilizados na preparação de suas amostras, observou-se que os resultados aqui apresentados foram consideravelmente melhores. Considerando que o objetivo do *electrospinning* é a fabricação de fibras com diâmetros em escala nanométrica, observa-se que Tao e Shivkumar (2007), mesmo aplicando uma grande diferença de potencial elétrico, começaram a obter fibras livres de *beads* apenas com soluções ricas em polímeros (concentrações acima de 18% em peso), o que acaba por elevar seus diâmetros. Já as amostras A-I e A-II, utilizando uma concentração de apenas 10% (em peso) de PVA, não apresentaram *beads*.

Outro ponto notável, quando se observa a FIG. 35(b), é a formação de uma nanomembrana contendo fibras fundidas umas às outras. Isto pode ser explicado pela possibilidade da amostra ter absorvido a umidade do ar durante o processo.

As imagens MEV exibidas nas FIG. 36 e 37 foram obtidas a partir das amostras A-III e A-IV. Tais amostras foram misturadas por ultrassom, ao contrário das amostras A-I e A-II, que foram misturadas utilizando um misturador magnético.

Nas amostras A-III e A-IV, fica nítida a formação de nanomembranas contendo fibras fundidas. A fusão das nanofibras podem indicar alta absorção da umidade do ar ambiente durante e/ou após o processo de deposição. Embora não se tenha encontrado nada conclusivo dentre as referências consultadas, ainda existe a possibilidade de que a mistura por ultrassom pode não ser uma boa opção para o polímero em estudo (no caso, o PVA).

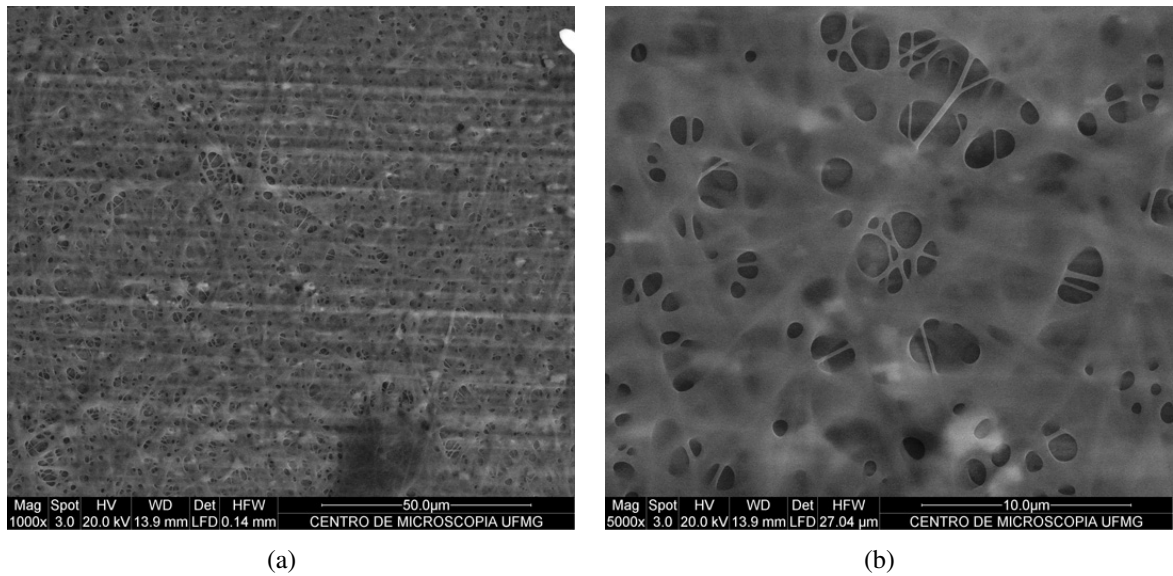


FIGURA 36 – Morfologia das fibras da amostra A-III:  
 (a) imagem MEV (1.000X);  
 (b) imagem MEV (7.000X).

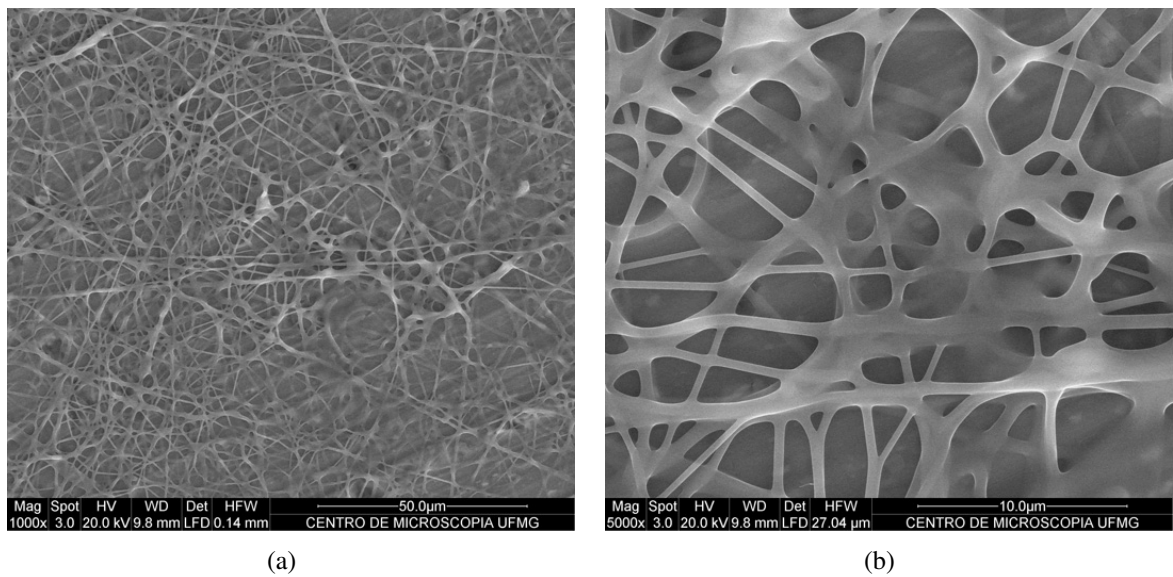


FIGURA 37 – Morfologia das fibras da amostra A-IV:  
 (a) imagem MEV (1.000X);  
 (b) imagem MEV (7.000X).

Outro fato interessante é que nas amostras A-III e A-VI, foi observado que o diâmetro médio das fibras aumentou com o aumento da concentração do polímero na solução, conforme descrito por Koski *et al.* (2004), Li *et al.* (2007) e Tao e Shivkumar (2007).

## 4.2 Estudo dos Parâmetros de Operação do Processo de *Electrospinning*

A medição dos diâmetros das nanofibras geradas nas amostras B-I a B-XV foi realizada utilizando técnica de processamento de imagem (via *software* ImageJ). Na análise estatística utilizou-se a versão 15.1.1.0 do *software* estatístico Minitab® (Minitab Inc.) para realizar a análise estatística dos dados.

Magalhães e Lima (2001) sugerem que, para a visualização de grupos de dados experimentais, um gráfico *box-plot* seja gerado. A FIG. 38 mostra o gráfico tipo *box-plot* das medidas dos diâmetros obtidos nas amostras B-I a B-XV. Conforme sugerido por Hinkelmann e Kempthorne (2008), os *outliers*<sup>1</sup> também estão representados na FIG. 38.

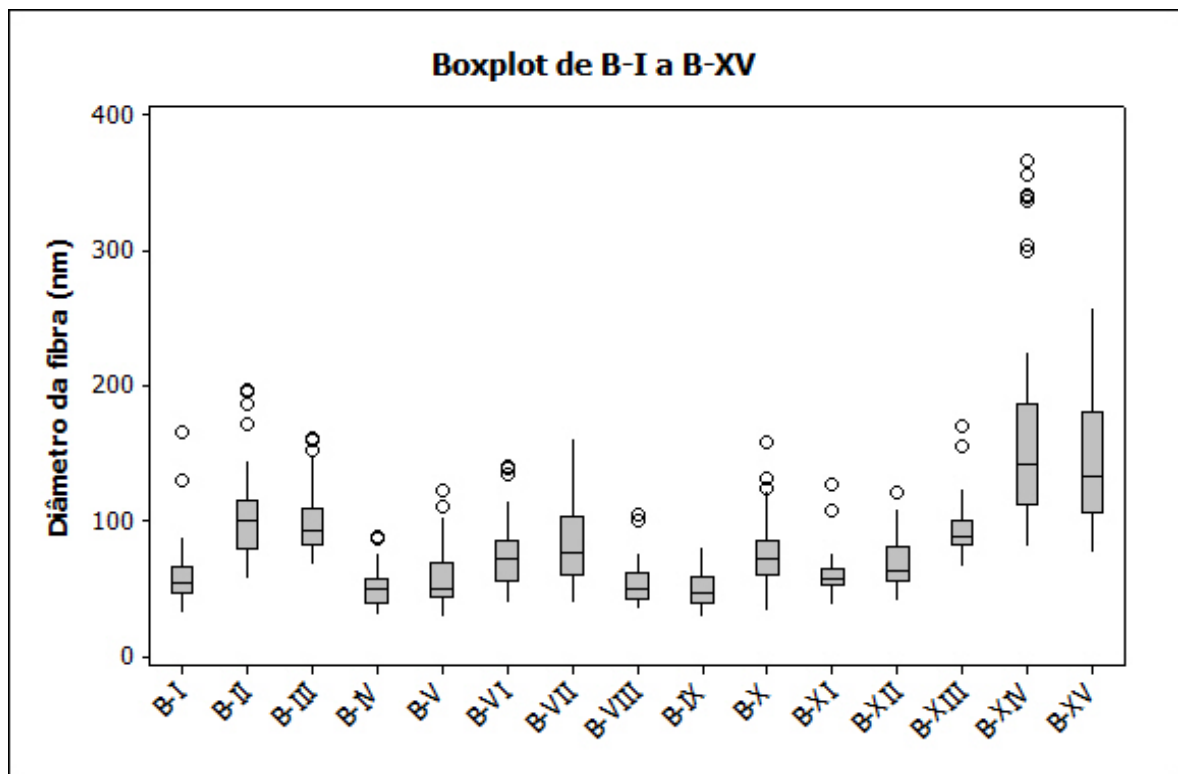


FIGURA 38 – Dispersão das medições de diâmetros das amostras B-I a B-XV  
Nota: Os asteriscos representam os *outliers* desconsiderados durante a análise estatística.

Os valores médios de diâmetros das nanofibras, encontrados para cada amostra, podem ser vistos na TAB. 5, após a eliminação dos *outliers*. Tal ação é justificada pelo fato do processo de medição dos diâmetros via *software* ser dependente do operador e, por isso, passível de erros.

<sup>1</sup>Na Estatística, os *outliers* representam os dados inconsistentes ou que apresentam valores extremos que diferem muito do comportamento dos dados restantes.

TABELA 5  
Índices de média e desvio padrão para o diâmetro da fibra  
das amostras geradas por *electrospinning*

| Amostra | n  | Média (nm) | Desvio padrão (nm) | Coef. variação (%) |
|---------|----|------------|--------------------|--------------------|
| B-I     | 48 | 57         | 15                 | 25,7               |
| B-II    | 46 | 98         | 23                 | 23,2               |
| B-III   | 46 | 95         | 16                 | 16,9               |
| B-IV    | 48 | 49         | 11                 | 21,3               |
| B-V     | 46 | 54         | 15                 | 27,4               |
| B-VI    | 47 | 69         | 17                 | 24,9               |
| B-VII   | 50 | 81         | 28                 | 34,8               |
| B-VIII  | 48 | 52         | 12                 | 22,7               |
| B-IX    | 50 | 50         | 13                 | 26,2               |
| B-X     | 46 | 72         | 19                 | 27,2               |
| B-XI    | 48 | 57         | 9                  | 16,5               |
| B-XII   | 49 | 67         | 15                 | 23,0               |
| B-XIII  | 45 | 88         | 11                 | 12,8               |
| B-XIV   | 43 | 137        | 37                 | 27,0               |
| B-XV    | 50 | 141        | 44                 | 31,1               |

A FIG. 39 mostra uma imagem MEV da amostra B-I, bem como a distribuição de diâmetros encontrados na nanomembrana produzida.

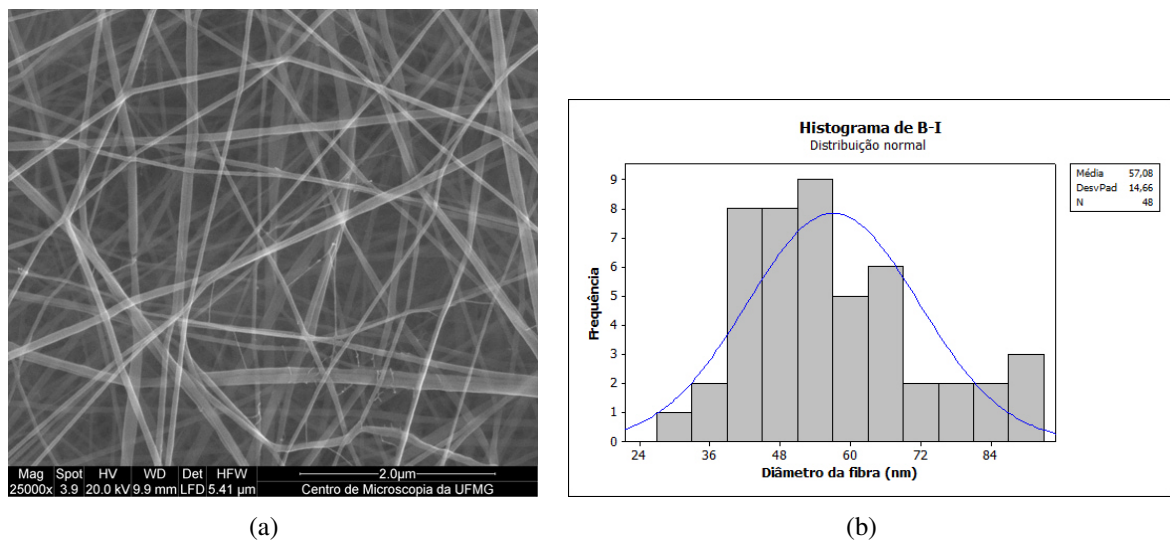


FIGURA 39 – Morfologia das fibras da amostra B-I:  
(a) imagem MEV (25.000X);  
(b) distribuição dos diâmetros encontrados.

As FIG. 50 a 63, no APÊNDICE A (p. 59) mostram imagens MEV e as dispersões de diâmetros encontrados nas demais amostras.

### 4.2.1 Influência da Concentração do Polímero na Solução Polimérica

Comparando independentemente as amostras B-II e B-III com a amostra B-I (controle), observou-se que houve um aumento estatisticamente significativo (segundo a análise de variância<sup>2</sup> mostrada na TAB. 6,  $P = 0,000 < 0,05$ ) do diâmetro médio das fibras (FIG. 40) com o aumento da concentração de PA-66 na solução polimérica, o que está em concordância com os resultados experimentais encontrados na literatura (LI *et al.*, 2007; TAO; SHIVKUMAR, 2007; LINGAIAH *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2009).

TABELA 6  
Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-II e B-III

| Fonte de variação | Graus de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado médio | F     | P     |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------|-------|
| Entre             | 2                  | 50097             | 25049          | 76,01 | 0,000 |
| Dentro            | 137                | 45148             | 330            |       |       |
| TOTAL             | 139                | 95245             |                |       |       |

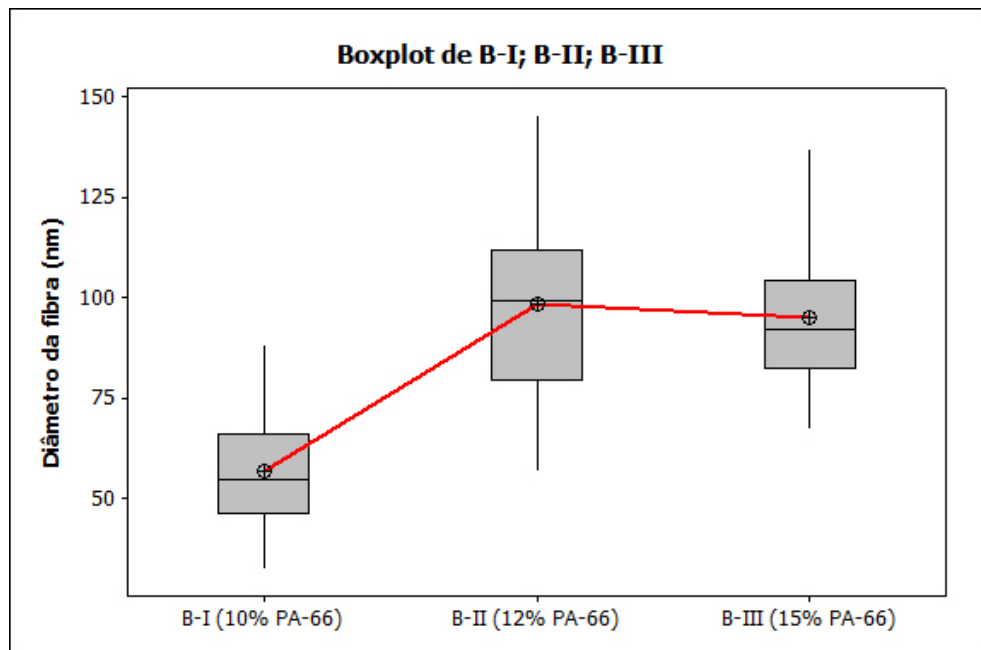


FIGURA 40 – Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração do polímero na solução polimérica

Observou-se, também, que a diferença entre os diâmetros médio das nanofibras das amostras B-II e B-III não é estatisticamente significativa ( $P = 0,431 > 0,05$ ). Como se esperava um aumento do diâmetro médio com o aumento da concentração de polímero na solução

<sup>2</sup>Nas tabelas ANOVA, “Entre” e “Dentro” se referem às fontes de variação entre e dentro dos grupos, respectivamente.

(passando de 12 a 15% em peso), supôs-se que tal variação pode ter sido causada por um entupimento parcial e temporário da agulha durante o longo processo de deposição via *electrospinning*. O entupimento parcial poderia fazer com que o diâmetro efetivo do orifício da agulha diminuísse, gerando fibras mais finas que o esperado (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; HEIKKILÄ; HARLIN, 2008).

Digno de nota é o fato de que os diâmetros médios das nanofibras das amostras B-I e B-II são muito menores que os valores obtidos por Lingaiah *et al.* (2008) para o mesmo polímero (TAB. 7).

TABELA 7  
Comparação os entre diâmetros das amostras B-I e B-II  
com os resultados de Lingaiah *et al.* (2008)

| Amostra | Concentração de PA-66 (%) | Média (nm) | Desvio padrão (nm) | Varição de diâmetros (nm) | Lingaiah <i>et al.</i> (2008) (nm) |
|---------|---------------------------|------------|--------------------|---------------------------|------------------------------------|
| B-I     | 10                        | 57         | 15                 | 34 – 89                   | 60 – 120                           |
| B-II    | 12                        | 98         | 23                 | 56 – 145                  | 120 – 240                          |

#### 4.2.2 Influência da Diferença de Potencial Elétrico Aplicada

Comparando as amostras B-IV e B-V com a amostra B-I (controle), observou-se que houve um aumento estatisticamente significativo (segundo a TAB. 8,  $P = 0,019 < 0,05$ ) do diâmetro médio das fibras (FIG. 41) com o aumento da diferença de potencial elétrico aplicada, conforme observado por Li *et al.* (2007).

TABELA 8  
Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-IV e B-V

| Fonte de variação | Graus de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado médio | F    | P     |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------|-------|
| Entre             | 2                  | 1469              | 735            | 4,07 | 0,019 |
| Dentro            | 139                | 25056             | 180            |      |       |
| TOTAL             | 141                | 26525             |                |      |       |

#### 4.2.3 Influência da Vazão da Solução

Comparando as amostras B-VI e B-VII com a amostra B-I (controle), observou-se que houve um aumento estatisticamente significativo (segundo a TAB. 9,  $P = 0,000 < 0,05$ ) e contínuo do diâmetro médio das fibras (FIG. 42) com o aumento da vazão da solução polimérica.

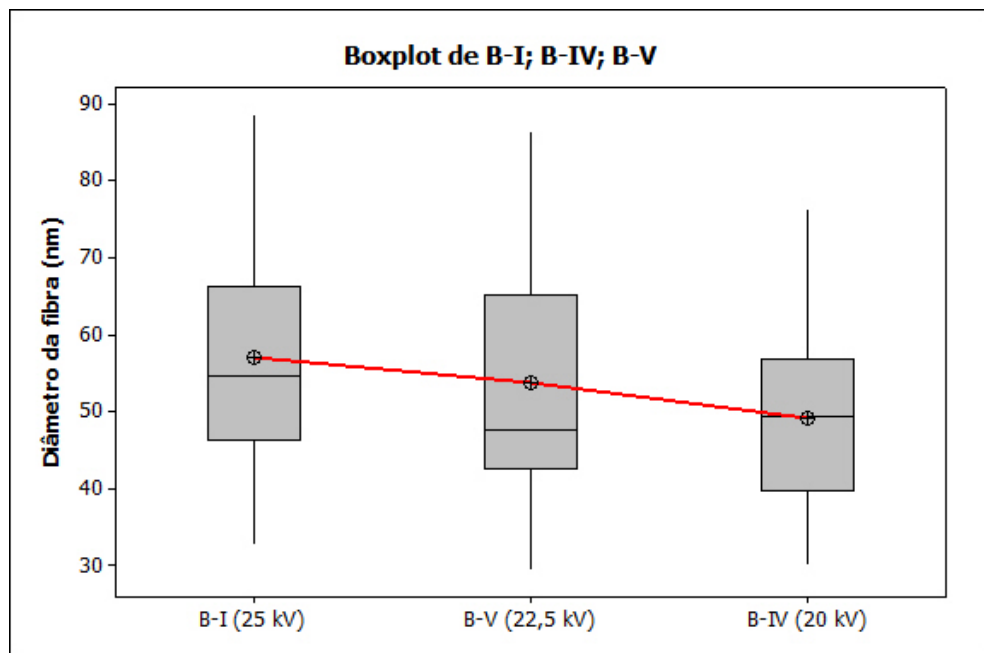


FIGURA 41 – Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da diferença de potencial elétrico aplicada

Tais resultados estão de acordo com o comportamento descrito na teoria (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

TABELA 9  
Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-VI e B-VII

| Fonte de variação | Graus de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado médio | F     | P     |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------|-------|
| Entre             | 2                  | 14571             | 7286           | 16,37 | 0,000 |
| Dentro            | 142                | 63205             | 445            |       |       |
| TOTAL             | 144                | 77776             |                |       |       |

#### 4.2.4 Influência da Distância Entre a Agulha e o Coletor

Comparando as amostras B-VIII e B-IX com a amostra B-I (controle), observou-se que houve uma variação estatisticamente significativa (segundo a TAB. 10,  $P = 0,028 < 0,05$ ) do diâmetro médio das fibras (FIG. 43). Conforme descrito por Ramakrishna *et al.* (2005), os resultados comprovam que a diminuição da distância entre a agulha e o coletor aumenta a intensidade do campo elétrico, que é responsável por alongar as nanofibras durante o processo de deposição, ocasionando a diminuição do diâmetro médio das fibras.

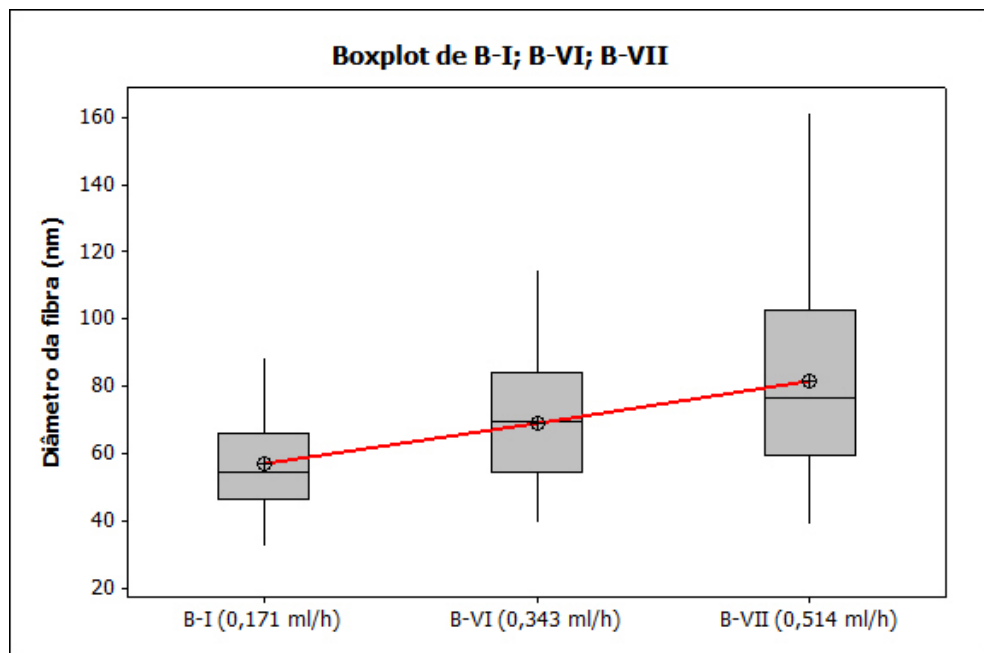


FIGURA 42 – Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da vazão da solução polimérica

TABELA 10  
Tabela ANOVA para as amostras B-I, B-VIII e B-IX

| Fonte de variação | Graus de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado médio | F    | P     |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------|-------|
| Entre             | 2                  | 1280              | 640            | 3,65 | 0,028 |
| Dentro            | 143                | 25065             | 175            |      |       |
| TOTAL             | 145                | 26345             |                |      |       |

#### 4.2.5 Influência da Concentração de Nanografite na Solução Polimérica

Comparando a amostra B-X com a amostra B-I (controle), observou-se que houve um aumento significativo do diâmetro médio das fibras (FIG. 44), que passou de 57 nm para 72 nm, conforme os resultados experimentais apresentados por Wang *et al.* (2009) para outras nanopartículas.

Comparando a amostra B-XI com a amostra B-I (controle), observou-se que não houve uma variação estatisticamente significativa (segundo a TAB. 11,  $P = 0,908 > 0,05$ ) do diâmetro médio das fibras. Observando-se a FIG. 59(a), notou-se um menor número de nanofibras depositadas, o que pode ter sido causado pelo entupimento parcial e temporário da agulha durante o processo de deposição via *electrospinning*, gerando fibras mais finas que o esperado.



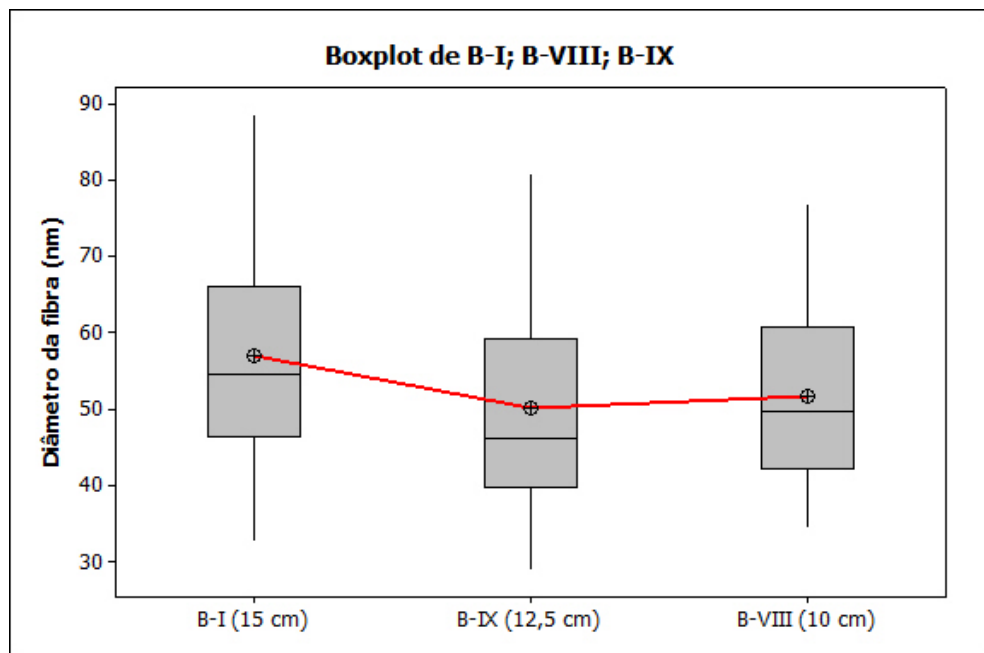


FIGURA 43 – Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da distância entre a agulha e o coletor

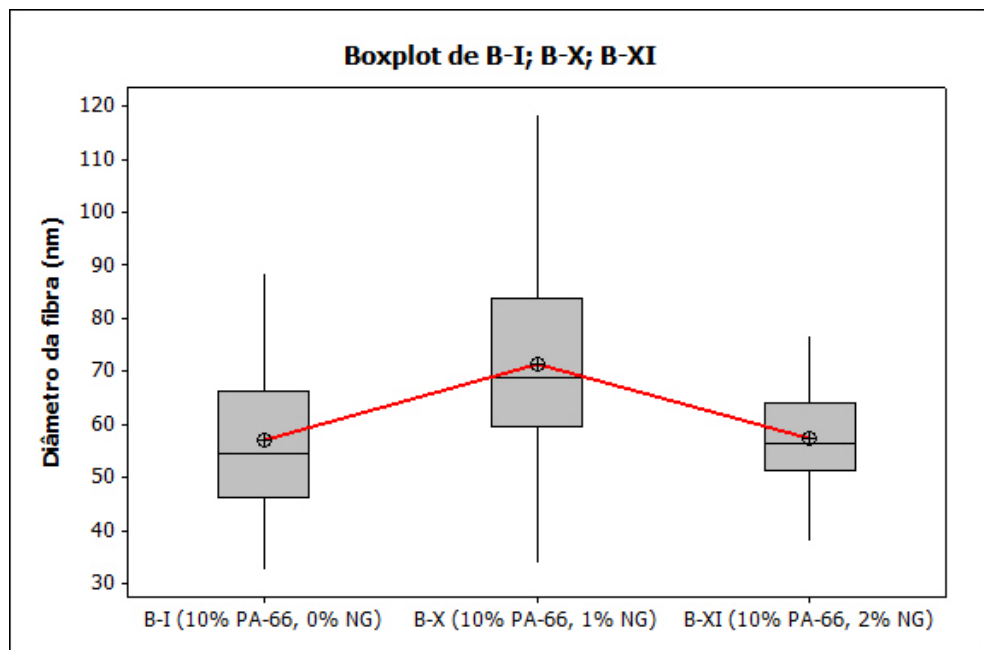


FIGURA 44 – Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração de nanografite na solução polimérica (10% de PA-66)

Comparando as amostras B-XII e B-XIII com a amostra B-II (novo controle<sup>3</sup>), observou-se que não houve uma variação coerente do diâmetro médio das fibras (FIG. 45) com o aumento da concentração de nanografite para solução polimérica contendo 12% (em

<sup>3</sup>A amostra B-II foi escolhida como novo controle porque, assim como as Amostras B-XII e B-XIII, utilizou 12% (em peso) de PA-66 na solução polimérica utilizada no processo de *electrospinning*.

TABELA 11  
Tabela ANOVA para as amostras B-I e B-XI

| Fonte de variação | Graus de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado médio | F    | P     |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------|-------|
| Entre             | 1                  | 2                 | 2              | 0,01 | 0,908 |
| Dentro            | 94                 | 14306             | 152            |      |       |
| TOTAL             | 95                 | 14308             |                |      |       |

peso) de PA-66. Embora não tenha havido uma redução significativa no número de nanofibras depositadas, a variação de resultados aqui apresentada pode ter sido causada pelo fato de que estas amostras foram as que mais tiveram problemas com entupimento parcial/temporário da agulha. Provavelmente, esse comportamento foi causado pela mudança no ambiente em que estava sendo realizado o processo de deposição das fibras por *electrospinning*, conforme mostrado na TAB. 12. Entretanto, uma análise de variância (ANOVA) dos dados mostra que não houve uma diferença estatisticamente significativa entre os resultados (segundo a TAB. 13,  $P = 0,000 < 0,05$ ).

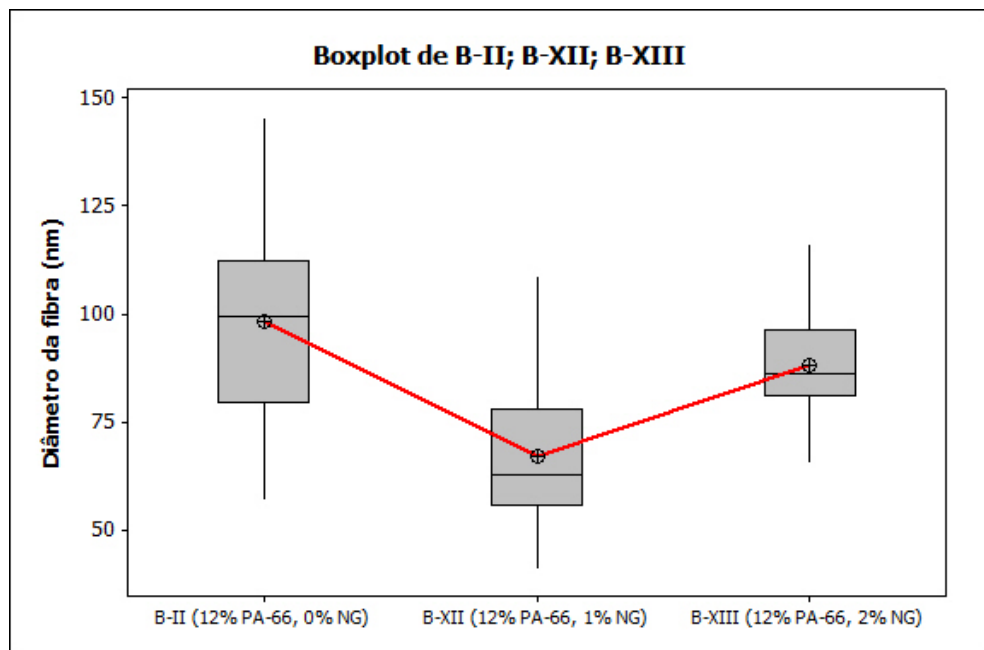


FIGURA 45 – Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração de nanografite na solução polimérica (12% de PA-66)

Comparando as amostras B-XIV e B-XV com a amostra B-III (novo controle<sup>4</sup>), observou-se que houve um aumento significativo e contínuo do diâmetro médio das fibras

<sup>4</sup>A amostra B-III foi escolhida como novo controle porque, assim como as Amostras B-XIV e B-XV, utilizou 15% (em peso) de PA-66 na solução polimérica utilizada no processo de *electrospinning*.

TABELA 12  
Variação das condições climáticas do ambiente  
durante a fabricação das amostras B-II, B-XII e B-XIII

| Amostra | Temperatura (°C) | Umidade relativa (%) |
|---------|------------------|----------------------|
| B-II    | 25,5             | 63                   |
| B-XII   | 24,7             | 70                   |
| B-XIII  | 25,1             | 62                   |

TABELA 13  
Tabela ANOVA para as amostras B-II, B-XII e B-XIII

| Fonte de variação | Graus de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado médio | F     | P     |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------|-------|
| Entre             | 2                  | 24144             | 12072          | 40,77 | 0,000 |
| Dentro            | 137                | 40567             | 296            |       |       |
| TOTAL             | 139                | 64712             |                |       |       |

(FIG. 46) com o aumento da concentração de nanografite para solução polimérica contendo 15%, em peso, de PA-66. Tais resultados estão de acordo com o comportamento descrito na teoria (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

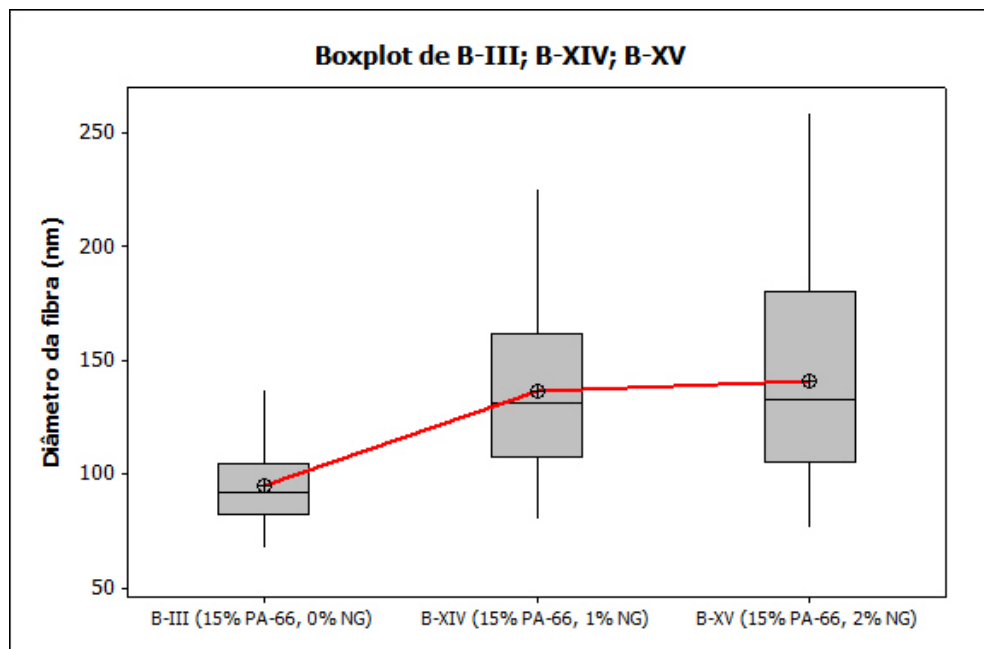


FIGURA 46 – Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da variação da concentração de nanografite na solução polimérica (15% de PA-66)

### 4.3 Nanomembranas Interlaminares em Compósitos

A FIG. 47 apresenta um gráfico *box-plot* mostrando a dispersão dos valores de força máxima suportada pelos corpos de prova fabricados a partir dos compósitos C-I a C-IV, obtidos nos ensaios de flexão. Pode-se notar que não existem *outliers* dentre os dados coletados. A mesma figura mostra, também, a variação dos valores médios entre as amostras.

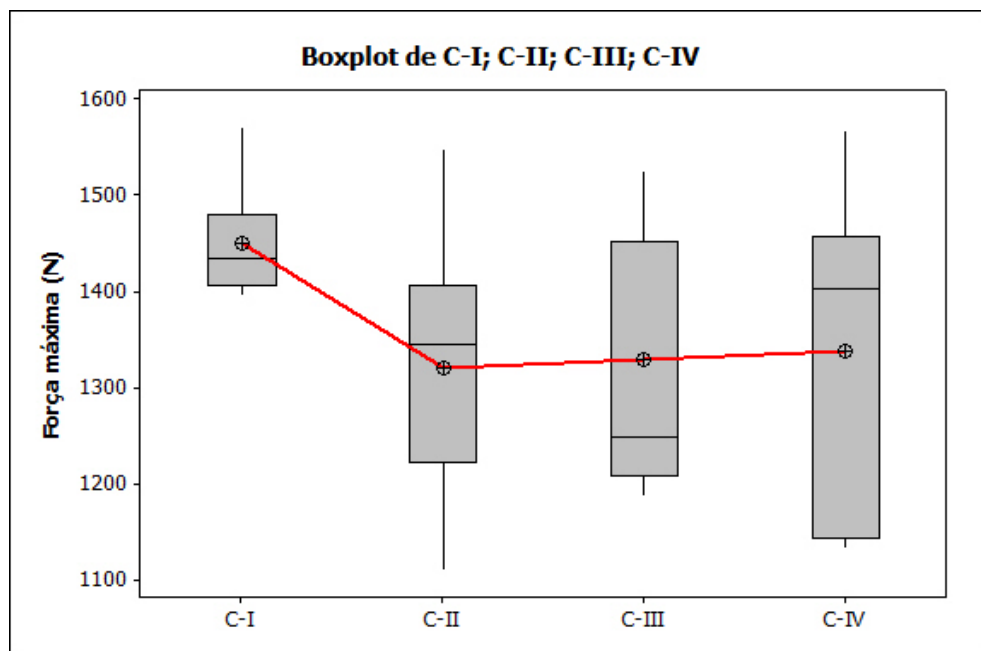


FIGURA 47 – Dispersão dos valores de força máxima suportada pelos corpos de prova fabricados a partir dos compósitos C-I a C-IV

A FIG. 48 mostra as curvas de força *versus* deformação obtidas nos ensaios de flexão dos compósitos laminados para a amostra C-I. As FIG. 64 a 66, no APÊNDICE B (p. 67) mostram as curvas de força *versus* deformação obtidas nos ensaios de flexão dos compósitos laminados para as amostras C-II a C-IV.

Os valores médios das forças máximas suportada pelos compósitos, encontrados para cada amostra, podem ser vistos na TAB. 14.

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras C-II a C-IV com os resultados da amostra C-I (controle), observou-se que a adição de nanomembranas interlaminares no compósitos atuou de forma inversa ao comportamento esperado. Analisando-se a FIG. 49, verificou-se que as nanomembranas atuaram como camadas semi-permeáveis, impedindo a correta transferência de resina de uma camada à outra do laminado durante o processo de laminação, dando origem aos vazios interlaminares mostrados.

Uma análise de variância demonstrou que não houve nenhum aumento de resistência

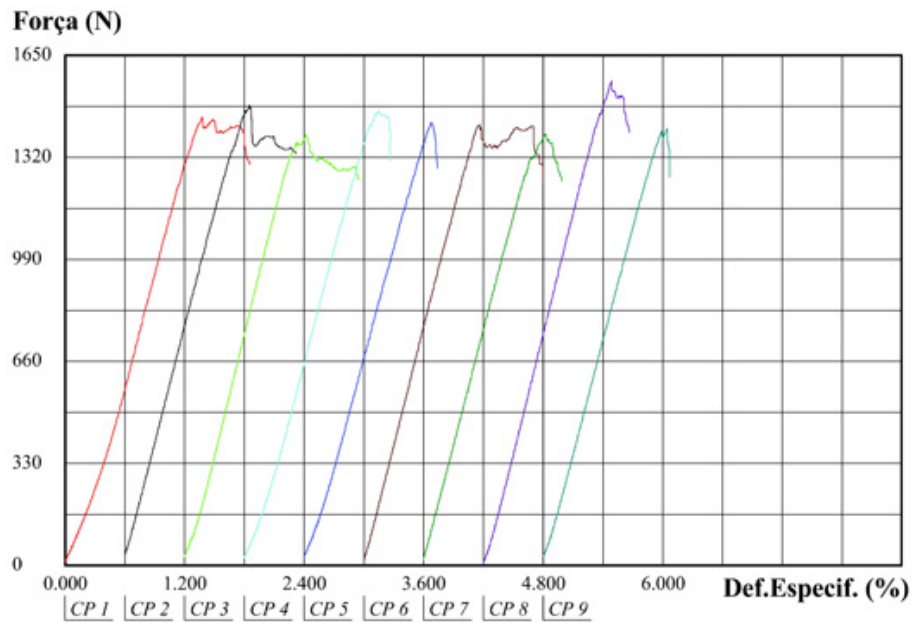


FIGURA 48 – Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-I

TABELA 14

Índices de média e desvio padrão para a força máxima resistida pelos compósitos laminados

| Amostra | n | Média (N) | Desvio padrão (N) | Coef. variação (%) |
|---------|---|-----------|-------------------|--------------------|
| C-I     | 9 | 1450      | 55                | 3,8                |
| C-II    | 9 | 1320      | 133               | 10,1               |
| C-III   | 9 | 1329      | 137               | 10,3               |
| C-IV    | 9 | 1337      | 163               | 12,2               |

estatisticamente significativo ( $P = 0,128 > 0,05$ ) quando comparadas as forças máxima suportadas por cada grupo de corpos de prova, conforme mostrado na TAB. 15.

TABELA 15

Tabela ANOVA para as amostras C-I a C-IV

| Fonte de variação | Graus de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrado médio | F    | P     |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|------|-------|
| Entre             | 3                  | 100823            | 33608          | 2,04 | 0,128 |
| Dentro            | 32                 | 526982            | 16468          |      |       |
| TOTAL             | 35                 | 627805            |                |      |       |

Shivakumar *et al.* (2009) obtiveram melhorias expressivas de algumas propriedades mecânicas (resistência à fratura e ao impacto) de compósitos contendo nanomembranas interlaminares de PA-66, mas concluíram que tais nanomembranas influenciam muito pouco as

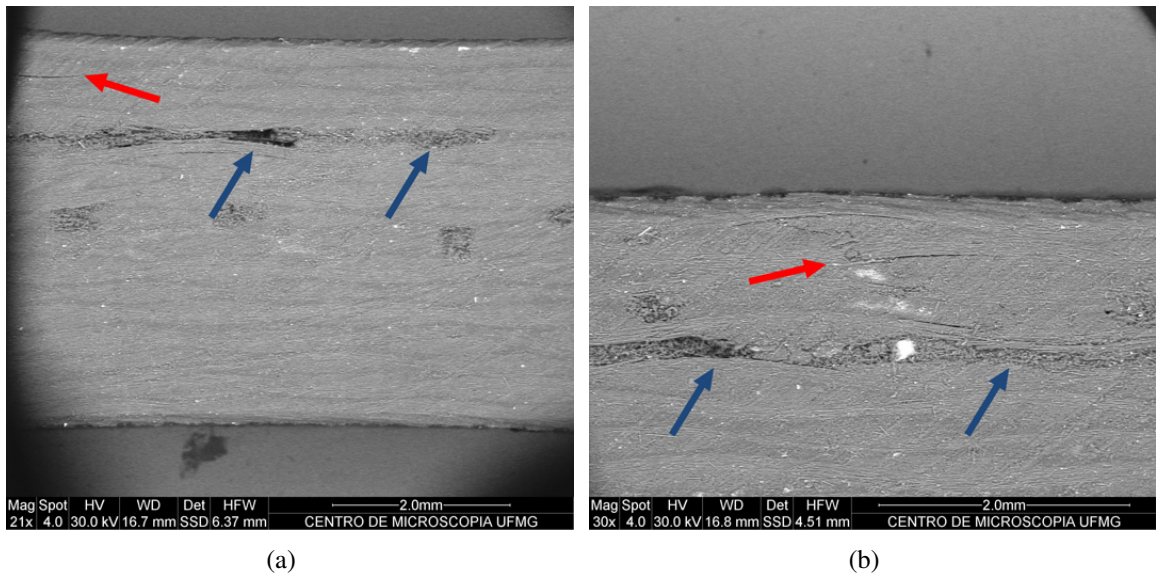


FIGURA 49 – Presença de vazios nas regiões interlaminares do compósito C-III:  
 (a) imagem MEV (21X);  
 (b) imagem MEV (30X).

Nota: As setas azuis e vermelhas representam os vazios interlaminares e as regiões das falhas do corpo de prova, respectivamente.

propriedades mecânicas no plano do compósito. De fato, uma vez que a espessura do compósito laminado permaneceu praticamente constante com a adição das nanomembranas, era de se esperar que a resistência à flexão não fosse muito alterada, o que valida os resultados obtidos. É importante salientar que Shivakumar *et al.* (2009) utilizaram fibras pré-impregnadas (*pre-pregs*) na preparação de seus compósitos. A consolidação das fibras *pre-pregs* dá-se com o auxílio de autoclaves onde altas pressões e temperaturas são aplicadas. Neste caso, como a área superficial das nanomembranas é alta, e altas pressões e temperaturas estão sendo aplicadas, é possível teorizar que a maior adesão entre as camadas pode ser devido à formação de uma rede (*network*) interlaminar pela fusão dos nanofios.

## 5 *Considerações Finais*

Para que fosse possível avaliar o processo de *electrospinning* e sua influência na morfologia das nanofibras formadas, dois tipos de polímeros foram utilizados, ou seja, PVA e PA-66.

Os resultados obtidos com o PVA mostraram que os seguintes parâmetros operacionais da técnica de *electrospinning* são proporcionais ao diâmetro das nanofibras:

- Diferença de potencial elétrico aplicada;
- Vazão da solução polimérica;
- Concentração do polímero na solução.

Os resultados também mostraram que a distância entre o coletor e o emissor (ponta da agulha) é inversamente proporcional ao diâmetro da nanofibra formada.

A morfologia das nanofibras de PVA formadas é influenciada também pela umidade relativa do ar e temperatura. O aumento da umidade relativa do ar favorece a formação de nanofibras de PVA fundidas devido sua afinidade com a água.

Outro fator que também afeta a morfologia das nanofibras de PVA é o processo de preparação da solução. Observou-se que o uso de misturadores por ultrassom resulta no mesmo efeito do aumento da umidade relativa do ar, ou seja, nanofibras fundidas entre si. No caso do uso de misturadores mecânicos, o processo de dispersão do PVA parece ser mais eficiente e as nanofibras formadas não se fundem umas às outras.

Para tentar eliminar o efeito de absorção da umidade relativa do ar, um novo estudo foi realizado com o PA-66. O efeito das mudanças dos parâmetros operacionais do processo de *electrospinning* e a morfologia das nanomembranas seguiu o padrão encontrado nos ensaios com PVA. Os diâmetros das nanofibras preparadas apresentaram uma distribuição quasi-normal e variavam entre 49 nm e 141 nm. Tais valores são 37% menores que aqueles reportados na literatura.

A adição de nanopartículas de base carbono (neste caso, o grafeno) nas proporções 1% e 2% em peso às soluções de PA-66 fez com que alterações nos diâmetros fossem observadas. Para a concentração de 10% de PA-66, a adição de 1% em peso de grafeno resultou em um aumento do diâmetro médio de 57 nm para 72 nm, que já era esperado. No entanto, a adição de 2% de grafeno não resultou em aumento significativo no diâmetro. Pelo contrário, o diâmetro se manteve estável em torno de 57 nm. Uma possível explicação é o aumento da viscosidade da solução, o que fez com que a vazão reduzisse e com isso o efeito da adição das nanopartículas foi praticamente neutralizado.

Para a concentração de 12% de PA-66 foi observada a redução do diâmetro médio das nanofibras de 98 nm para 67 nm e 88 nm para as concentrações de 1% e 2%, respectivamente. O aumento da viscosidade fez com que a vazão reduzisse e com isso o efeito da adição de nanopartículas de base carbono passou a ser um efeito secundário. Para a concentração de 15% de PA-66 da solução polimérica, a adição de grafeno resultou em um aumento do diâmetro de 95 nm para 137 nm e 141 nm para 1% e 2%, respectivamente. O aumento da concentração de nanopartículas de base carbono parece não ter sido um fator importante, pois o aumento de 1% para 2% de grafeno fez com que houvesse uma variação no diâmetro de apenas 5% em relação ao diâmetro original. O fator preponderante neste caso parece ter sido a concentração do PA-66 na solução.

Finalmente, o uso de nanomembranas de PA-66 “dopadas” com grafeno (1% e 2% em peso) interlaminares em compósitos de fibra de carbono com matriz epóxi indicou que os modos de falha à flexão são alterados. As nanomembranas interlaminares favoreceram a formação de vazios e, com isto, a mudança nos modos de falha de intralaminar para interlaminar.

## 5.1 Sugestões Para Trabalhos Futuros

- Estudar a influência de outros parâmetros que governam o processo de *electrospinning* (peso molecular do polímero, viscosidade, tensão interfacial e condutividade elétrica da solução, utilização de coletor plano, controle de umidade, temperatura e pressão do ambiente);
- Estudar outros polímeros de grande interesse para a engenharia e bioengenharia;
- Utilizar outras técnicas de caracterização das nanomembranas geradas (análise termogravimétrica (TGA), análise diferencial de calorimetria (DSC), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de varredura por sonda (SPM),



microscopia de força atômica (AFM), nanoindentação, medição de ângulo de molhagem da superfície);

- Utilizar outras técnicas de laminação dos compósitos (infusão de resina, utilização de *pre-pregs*);
- Utilizar outros ensaios pra avaliar a melhoria das propriedades mecânicas em compósitos laminados que possuam nanomembranas poliméricas interlaminares (ensaios de impacto e de fratura);
- Realizar um estudo metrológico para estimar as incertezas de medição dos parâmetros envolvidos na técnica de *electrospinning*.

## *Referências*

- ANDRADY, Antony L. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2008. 404 p. ISBN 978-0-471-79059-4.
- ASTM INTERNACIONAL. *D790-10*: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. USA, abr. 2010. 11 p.
- AYUTSEDE, Jonathan Eyitouyo. *Regeneration of Bombyx Mori Silk Nanofibers and Nanocomposite Fibrils by The Electrospinning Process*. 2005. 245 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia, USA, 2005. Orientador: Frank K. Ko.
- CALLISTER JR., William D. *Materials Science and Engineering: An introduction*. 7th. ed. USA: John Wiley & Sons Inc., 2006. 832 p. ISBN 978-0-471-73696-7.
- CARROLL, Colman P.; JOO, Yong Lak. Axisymmetric instabilities of electrically driven viscoelastic jets. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 153, n. 2-3, p. 130–148, 2008.
- CARVALHO, Maria Gabriela R. *Desenvolvimento e Caracterizações Mecânica e Térmica de Compósitos Híbridos Com Matriz Nanoestruturada*. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Orientador: Antônio F. Ávila.
- CHUA, Kian-Ngiap; CHAI, Chou; LEE, Peng-Chou; TANG, Yen-Ni; RAMAKRISHNA, Seeram; LEONG, Kam W.; MAO, Hai-Quan. Surface-aminated electrospun nanofibers enhance adhesion and expansion of human umbilical cord blood hematopoietic stem/progenitor cells. *Biomaterials*, v. 27, p. 6043–6051, 2006.
- COOLEY, John F. *Apparatus for Electrically Dispersing Fluids*. 1902. US Patent 692.631.
- DANIEL, Isaac; ISHAI, Ori. *Engineering Mechanics of Composite Materials*. New York, USA: Oxford University Press, 1994. 416 p. ISBN 0-19-507506-4.
- DING, Bin; KIM, Hak-Yong; LEE, Se-Chul; SHAO, Chang-Lu; LEE, Douk-Rae; PARK, Soo-Jin; KWAG, Gyu-Beom; CHOI, Kyung-Ju. Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 40, n. 13, p. 1261–1268, 2002.
- DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning process and application of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, v. 35, p. 151–160, 1995.
- FORMHALS, Anton. *Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads*. 1934. US Patent 1.975.504.

- \_\_\_\_\_. *Artificial fiber Construction*. 1938. US Patent 2.109.333.
- \_\_\_\_\_. *Method and Apparatus for the Production of Fibers*. 1938. US Patent 2.123.992.
- \_\_\_\_\_. *Method and Apparatus for Spinning*. 1939. US Patent 2.160.962.
- \_\_\_\_\_. *Artificial Thread and Method of Producing Same*. 1940. US Patent 2.187.306.
- \_\_\_\_\_. *Method and Apparatus for Spinning*. 1944. US Patent 2.349.950.
- HEIKKILÄ, Pirjo; HARLIN, Ali. Parameter study of electrospinning of polyamide-6. *European Polymer Journal*, v. 44, n. 10, p. 3067–3079, 2008.
- HINKELMANN, Klaus; KEMPTHORNE, Oscar. *Design and Analysis of Experiments: Introduction to experimental design*. 2nd. ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2008. 631 p. ISBN 978-0-471-72756-9.
- HONG, Kyung Hwa. Preparation and properties of electrospun poly(vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings. *Polymer Engineering and Science*, v. 47, n. 1, p. 43–49, 2007.
- HOU, Haoqing; RENEKER, Darrell H. Carbon nanotubes on carbon nanofibers: A novel structure based on electrospun polymer nanofibers. *Advanced Materials*, v. 16, n. 1, p. 69–73, 2004.
- HSU, C. M.; SHIVKUMAR, S. Nano-sized beads and porous fiber constructs of poly( $\epsilon$ -caprolactone) produced by electrospinning. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 9, p. 3003–3013, 2004.
- HUANG, Chaobo; CHEN, Shuiliang; LAI, Chuilin; RENEKER, Darrell H.; QIU, Haiyan; YE, Ying; HOU, Haoqing. Electrospun polymer nanofibres with small diameters. *Nanotechnology*, v. 17, p. 1558–1563, 2006.
- HUANG, Zheng-Ming; 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.
- JONES, Robert M. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd. ed. USA: CRC Press, 1999. 538 p. ISBN 1-56032-712-X.
- KALAYCI, Veli; OUYANG, Ming; GRAHAM, Kristine. Polymeric nanofibres in high filtration applications. *Filtration*, v. 6, n. 4, p. 286–293, 2006.
- KAW, Autar K. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd. ed. USA: CRC Press, 2006. 490 p. ISBN 0-8493-1343-0.
- KENAWY, El-Refai; LAYMAN, John M.; WATKINS, Jessica R.; BOWLIN, Gary L.; MATTHEWS, Jamil A.; SIMPSON, David G.; WNEK, Gary E. Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers. *Biomaterials*, v. 24, p. 907–913, 2003.
- KO, Frank K. Nanofiber technology: Bridging the gap between nano and macro world. In: GUCERI, Selcuk; GOGOTSI, Yuri G.; KUZNETSOV, Vladimir (Ed.). *Nanoengineered Nanofibrous Materials*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Book Publishers, 2004, (Nato Science Series II, Mathematics, Physics and Chemistry, v. 169). cap. 1.1, p. 1–18. ISBN 1-4020-2550-5.

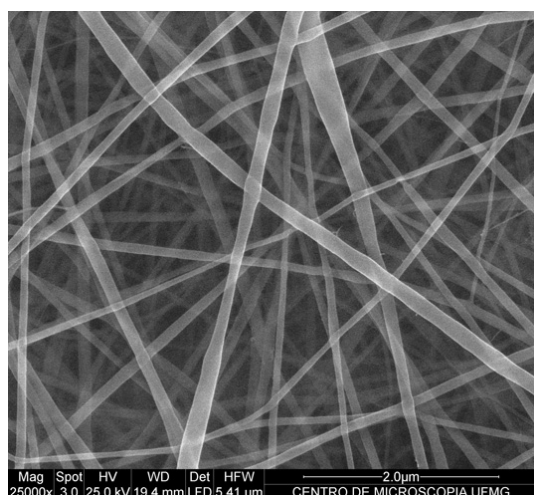
- KOOMBHONGSE, Sureeporn; LIU, Wenxia; RENEKER, Darrell H. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 39, p. 2598–2606, 2001.
- KOSKI, A.; YIM, K.; SHIVKUMAR, S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, v. 58, n. 3-4, p. 493–497, 2004.
- KOTOV, Nicholas A. Carbon sheet solutions. *Nature*, v. 442, p. 254–255, 2006.
- LAM, Hoa Le. *Electrospinning of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Aligned Fibrils and Yarns*. 2004. 246 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia, USA, 2004. Orientador: Frank K. Ko.
- LAURENCIN, C. T.; AMBROSIO, A. M. A.; BORDEN, M. D.; COOPER JR., J. A. Tissue engineering: Orthopedic applications. *Annual Review of Biomedical Engineering*, v. 1, p. 19–46, 1999.
- LI, Dan; MCCANN, Jesse T.; GRATT, Matthew; XIA, Younan. Photocatalytic deposition of gold nanoparticles on electrospun nanofibers of titania. *Chemical Physics Letters*, v. 394, n. 4-6, p. 387–391, 2004.
- LI, Dan; WANG, Yuliang; XIA, Younan. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano Letters*, v. 3, n. 8, p. 1167–1171, 2003.
- LI, Gang; LI, Peng; YU, Yunhua; JIA, Xiaolong; ZHANG, Shen; YANG, Xiaoping; RYU, Seungkon. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers. *Materials Letters*, v. 62, p. 511–514, 2008.
- LI, Hui. *Synthesis and Characterization of Aqueous Quantum Dots for Biomedical Applications*. 2008. 194 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia, USA, 2008. Orientadores: Wei-Heng Shih e Wan Y. Shih.
- LI, Qiang; JIA, Zhidong; YANG, Ying; WANG, Liming; GUAN, Zhicheng. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID DIELECTRICS, 2007, Winchester, UK. *Proceedings...* Winchester, UK: IEEE International, 2007. p. 215–218.
- LINGAIAH, Shivalingappa; SHIVAKUMAR, Kunigal N.; SADLER, Robert L. Electrospinning of nylon-66 polymer nanofabrics. In: AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS AND MATERIALS CONFERENCE, 49., 2008, Schaumburg, USA. *Proceedings...* Schaumburg, USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008. p. 1–13. Ref. AIAA 2008-1787.
- MACK, Julia J.; VICULIS, Lisa M.; ALI, Ashraf; LUOH, Russel; YANG, Guoliang; HAHN, H. Thomas; KO, Frank K.; KANER, Richard B. Graphite nanoplatelet reinforcement of electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Advanced Materials*, v. 17, n. 1, p. 77–80, 2005.
- MAGALHÃES, Marcos Nascimento; LIMA, Antônio Carlos Pedroso de. *Noções de Probabilidade e Estatística*. 3. ed. São Paulo: IME-USP, 2001. 392 p.

- MAZUMDAR, Snajay K. *Composites Manufacturing: Materials, product and process engineering*. USA: CRC Press, 2002. 416 p. ISBN 0-8493-0585-3.
- MORTON, William James. *Method of Dispersing Fluids*. 1902. US Patent 705.691.
- NISBET, David R.; RODDA, Andrew E.; FINKELSTEIN, David I.; HORNE, Malcolm K.; FORSYTHE, John S.; SHEN, Wei. Surface and bulk characterisation of electrospun membranes: Problems and improvements. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 71, n. 1, p. 1–12, 2009.
- NORRIS, Ian D.; SHAKER, Manal M.; KO, Frank K.; MACDIARMID, Alan G. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: Polyaniline/polyethylene oxide blends. *Synthetic Metals*, v. 114, p. 109–114, 2000.
- PARK, Suk-Woo; BAE, Hyun-Su; XING, Zhi-Cai; KWON, Oh Hyeong; HUH, Man-Woo; KANG, Inn-Kyu. Preparation and properties of silver-containing nylon 6 nanofibers formed by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, n. 4, p. 2320–2326, 2009.
- RAMAKRISHNA, Seeram; FUJIHARA, Kazutoshi; TEO, Wee-Eong; LIM, Teik-Cheng; MA, Zuwei. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2005. 396 p., il. ISBN 981-256-454-3.
- RASBAND, W. S. *ImageJ*. Maryland, USA: U. S. National Institutes of Health, 2010. Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 10 jul. 2010.
- RENEKER, Darrell H.; YARIN, Alexander L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, v. 49, p. 2387–2425, 2008.
- ROCO, M. C.; WILLIAMS, R. S.; ALIVISATOS, P. *Nanotechnology Research Directions: IWGN workshop report*. USA: National Science and Technology Council, 1999.
- SHIVAKUMAR, Kunigal; LINGAIAH, Shivalingappa; CHEN, Huanchun; AKANGAH, Paul; SWAMINATHAN, Gowthaman; SHARPE, Matthew; SADLER, Robert. Polymer nanofabric interleaved composite laminates. In: AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS AND MATERIALS CONFERENCE, 50., 2009, Palm Springs, USA. *Proceedings...* Palm Springs, USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2009. p. 1–15. Ref. AIAA 2009-2706.
- SUBBIAH, Thandavamoorthy; BHAT, G. S.; TOCK, R. W.; PARAMESWARAN, S.; RAMKUMAR, S. S. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, p. 557–569, 2005.
- TAO, Jing; SHIVKUMAR, Satya. Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA. *Materials Letters*, v. 61, p. 2325–2328, 2007.
- WANG, Chunhong; KO, Frank K.; ALCOCK, Mercedes. Nanoclay reinforced PLA nanocomposite by electrospinning. In: ANNUAL ASC TECHNICAL CONFERENCE, 24., 2009, Newark, USA. *Proceedings...* Newark, USA: American Society for Composites, 2009. p. 1–15.

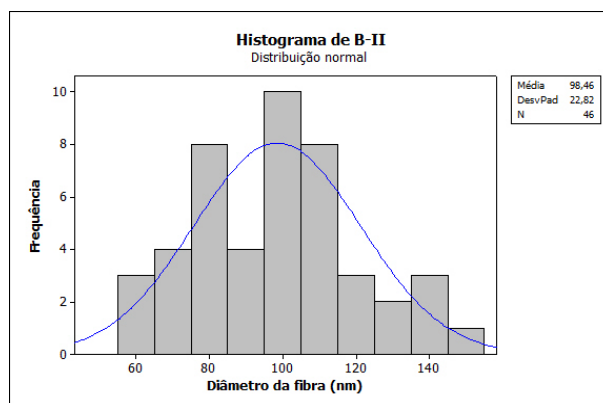
- WEI, Tong; FAN, Zhuangjun; LUO, Guilian; WANG, Shanshan; SONG, Liping. Dispersibility and stability improvement of graphite nanoplatelets in organic solvent by assistance of dispersant and resin. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 977–983, 2009.
- YANG, Enlong; QIN, Xiaohong; WANG, Shanyuan. Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane. *Materials Letters*, v. 62, p. 3555–3557, 2008.
- YASMIN, Asma; DANIEL, Isaac M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer*, v. 45, p. 8211–8219, 2004.
- YASMIN, Asma; LUO, Jyi-Jiin; DANIEL, Isaac M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 1179–1186, 2006.
- YU, Jian Hang. *Electrospinning of Polymeric Nanofiber Materials: Process characterization and unique applications*. 2007. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Departamento de Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 2007. Orientador: Gregory C. Rutledge.
- ZHANG, R. J.; LIU, Y.; YANG, T. T.; HOU, S. H.; CHAN, C. K. A numerical study of viscosity ratio on instability of electrically driven jets. *Materials Research Communications*, v. 36, p. 537–545, 2009.
- ZHMAYEV, Eduard; ZHOU, Huajun; JOO, Yong Lak. Modeling of non-isothermal polymer jets in melt electrospinning. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 153, n. 2-3, p. 95–108, 2008.
- ZUO, Weiwei; ZHU, Meifang; YANG, Wen; YU, Hao; CHEN, Yanmo; ZHANG, Yu. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polymer Engineering and Science*, v. 45, n. 5, p. 704–709, 2005.

# *APÊNDICE A – Informações Adicionais*

## *Sobre o Estudo de Parâmetros que Governam o Processo de Electrospinning*

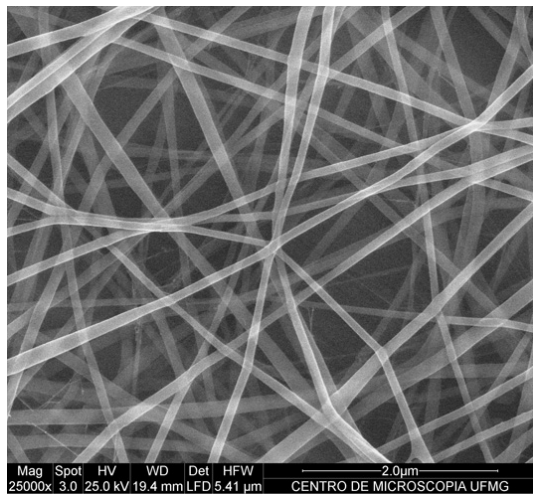


(a)

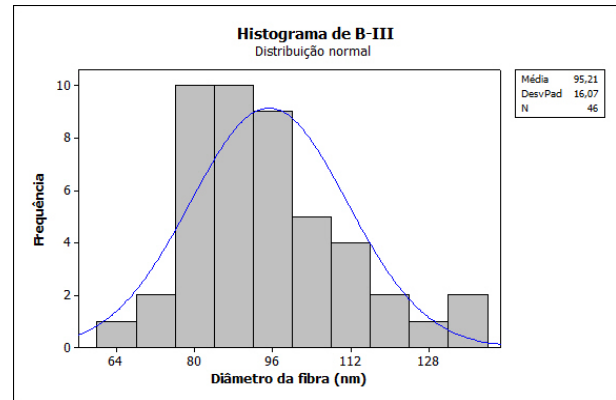


(b)

FIGURA 50 – Morfologia das fibras da amostra B-II:  
(a) imagem MEV (25.000X);  
(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

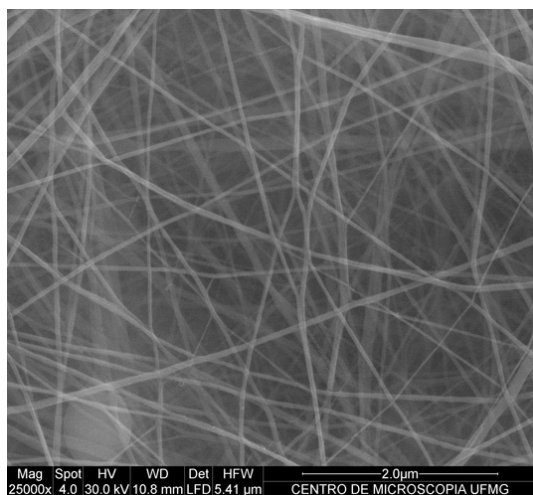


(b)

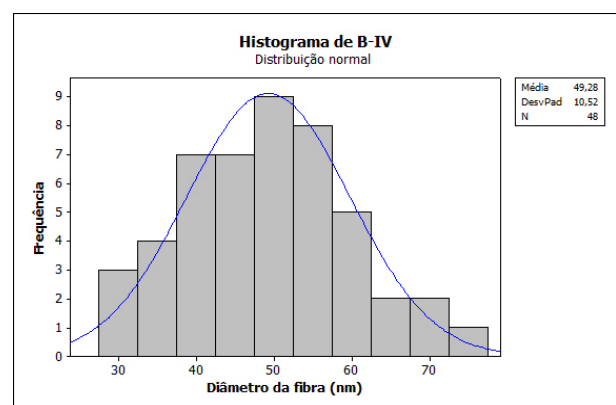
FIGURA 51 – Morfologia das fibras da amostra B-III:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)



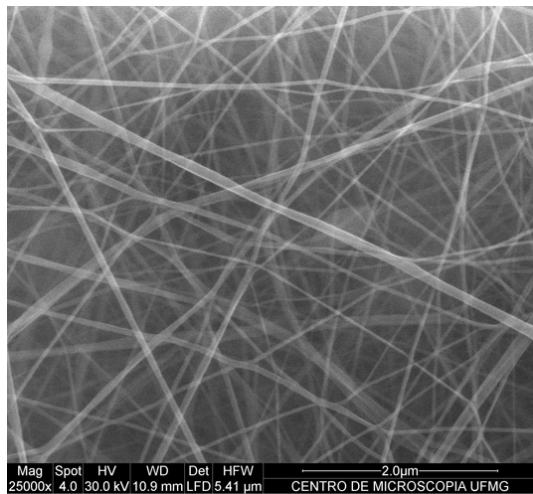
(b)

FIGURA 52 – Morfologia das fibras da amostra B-IV:

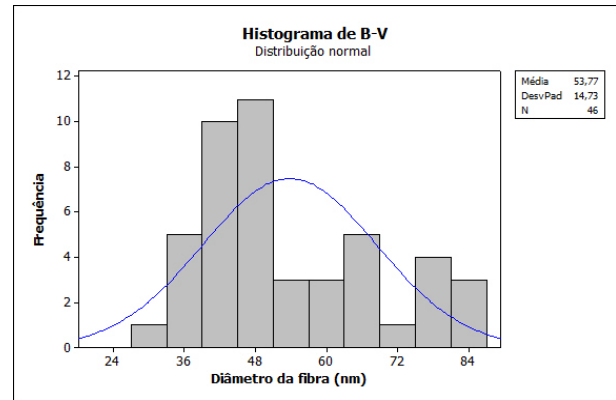
(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.





(a)

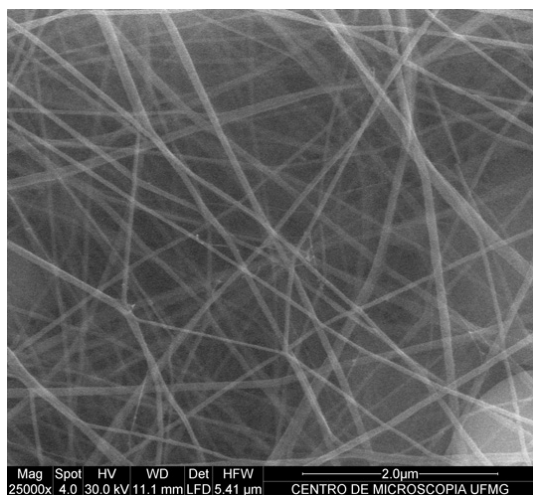


(b)

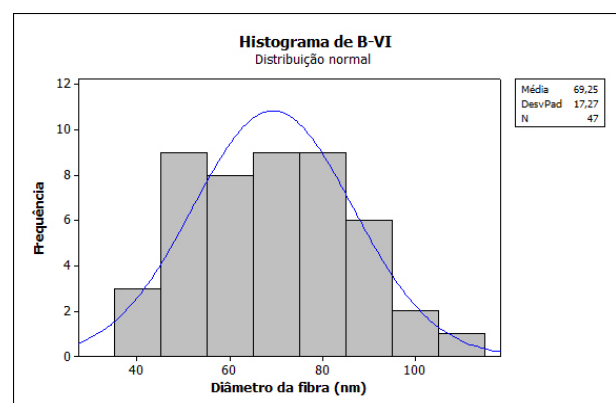
FIGURA 53 – Morfologia das fibras da amostra B-V:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

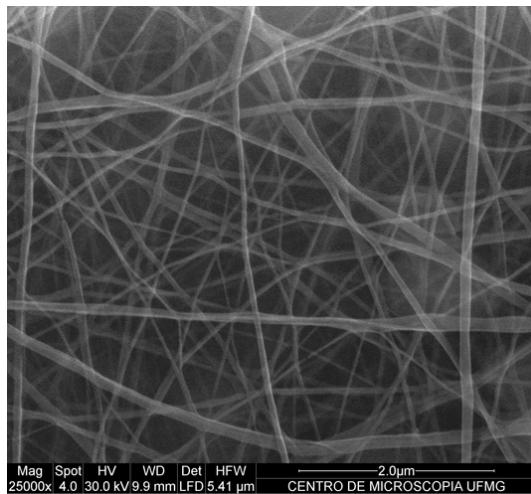


(b)

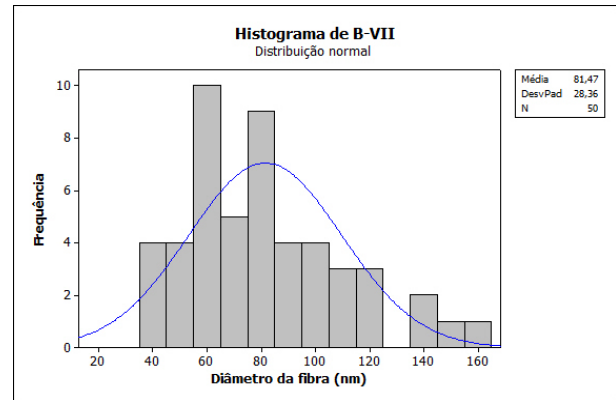
FIGURA 54 – Morfologia das fibras da amostra B-VI:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

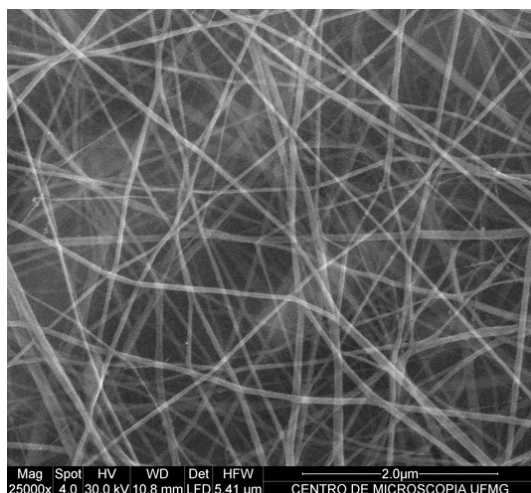


(b)

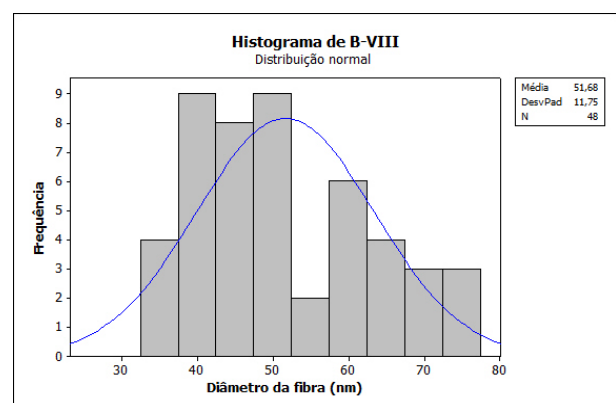
FIGURA 55 – Morfologia das fibras da amostra B-VII:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

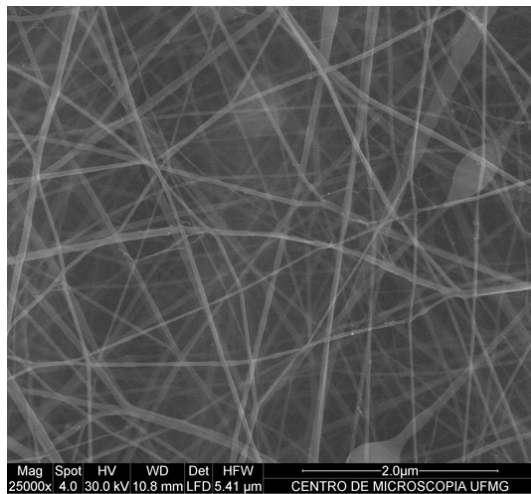


(b)

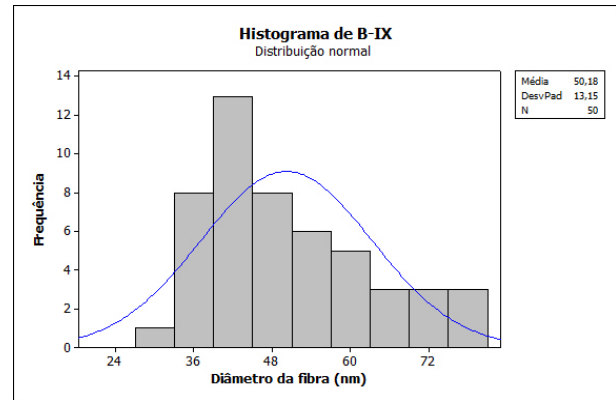
FIGURA 56 – Morfologia das fibras da amostra B-VIII:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

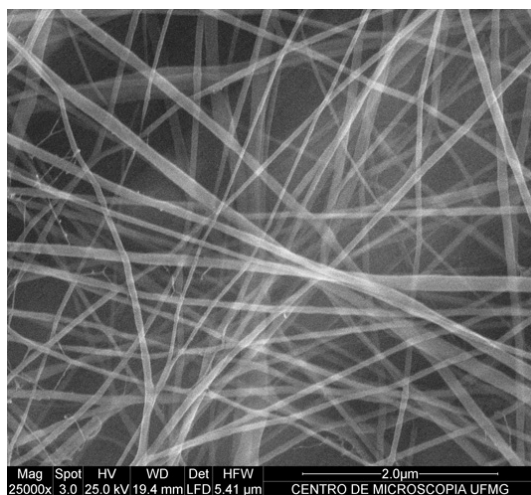


(b)

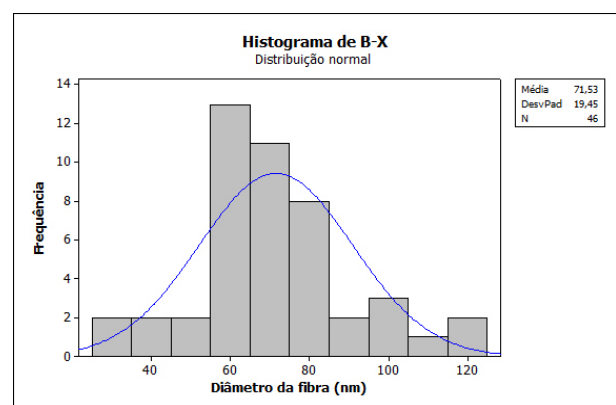
FIGURA 57 – Morfologia das fibras da amostra B-IX:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

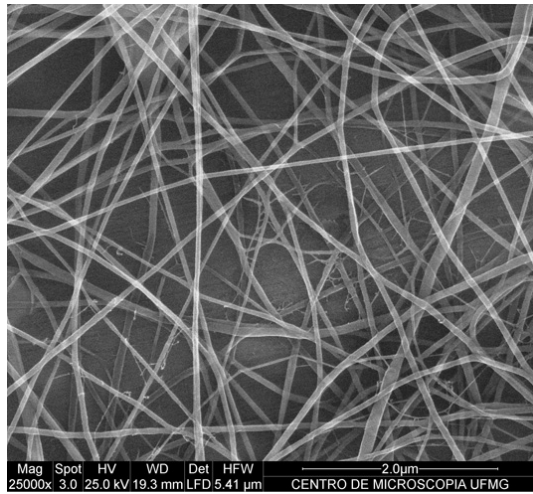


(b)

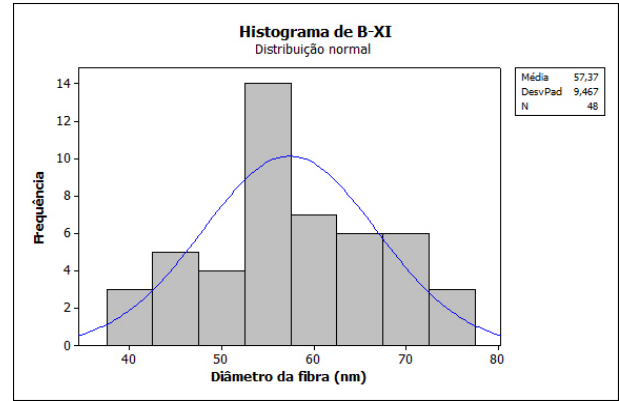
FIGURA 58 – Morfologia das fibras da amostra B-X:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

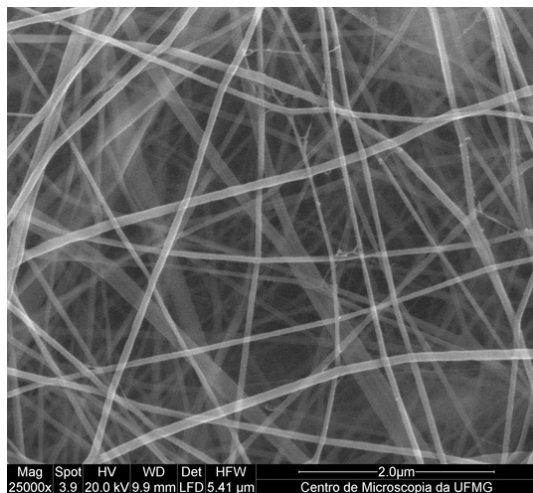


(b)

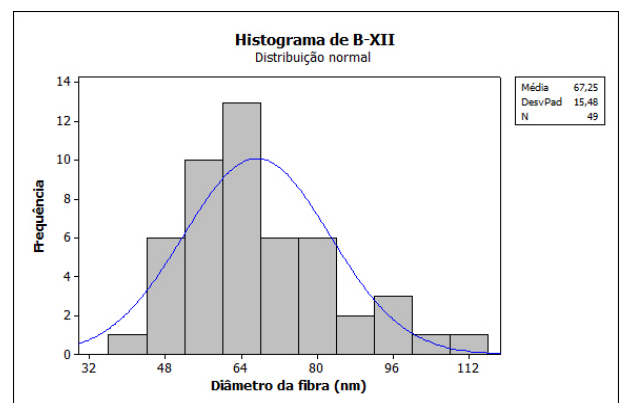
FIGURA 59 – Morfologia das fibras da amostra B-XI:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

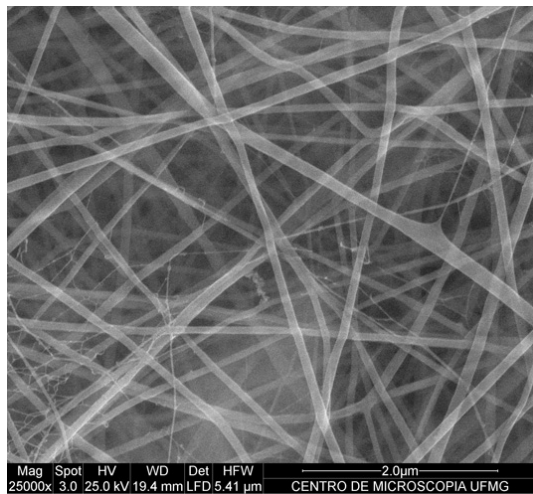


(b)

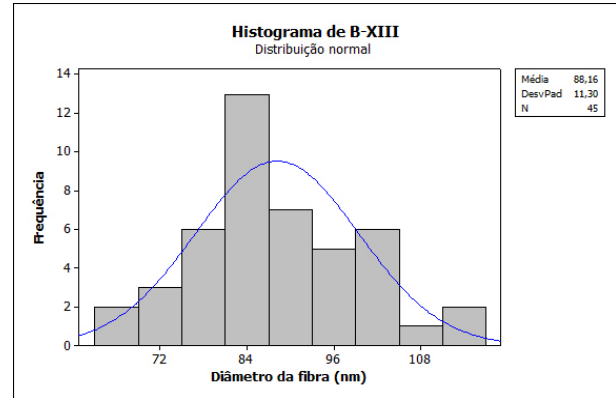
FIGURA 60 – Morfologia das fibras da amostra B-XII:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)

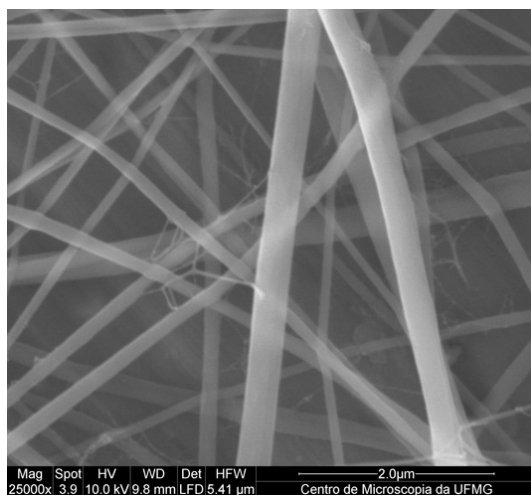


(b)

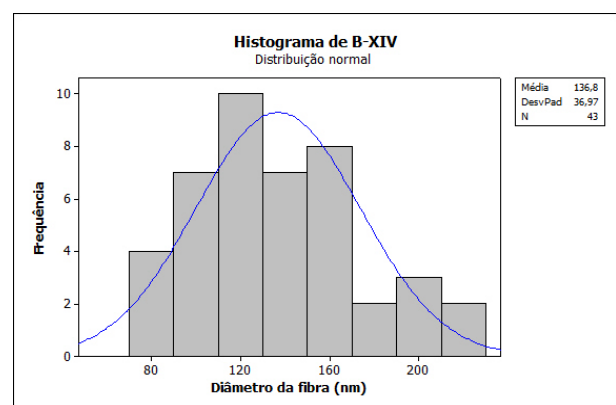
FIGURA 61 – Morfologia das fibras da amostra B-XIII:

(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.



(a)



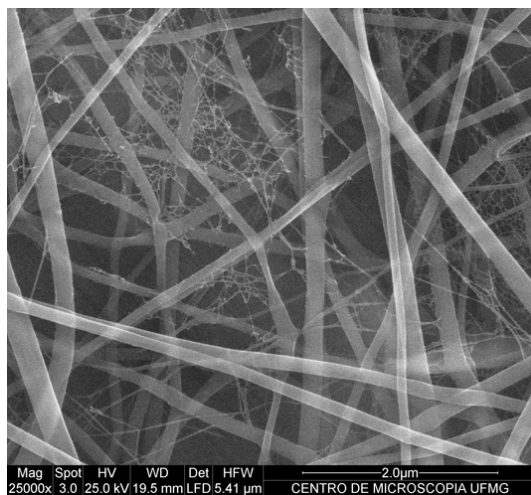
(b)

FIGURA 62 – Morfologia das fibras da amostra B-XIV:

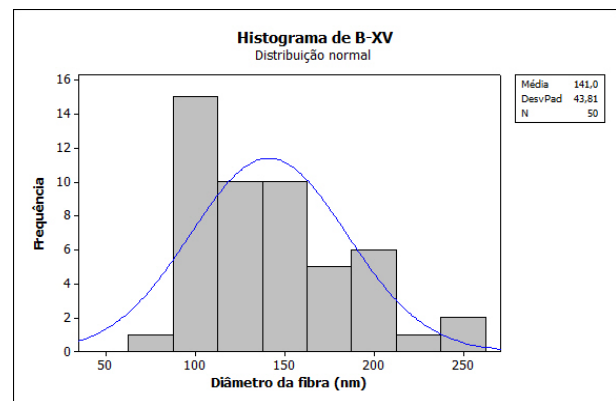
(a) imagem MEV (25.000X);

(b) distribuição dos diâmetros encontrados.





(a)



(b)

FIGURA 63 – Morfologia das fibras da amostra B-XV:  
(a) imagem MEV (25.000X);  
(b) distribuição dos diâmetros encontrados.

***APÊNDICE B – Curvas Carga vs.  
Deformação Obtidas nos Ensaio de Flexão  
dos Compósitos Laminados***

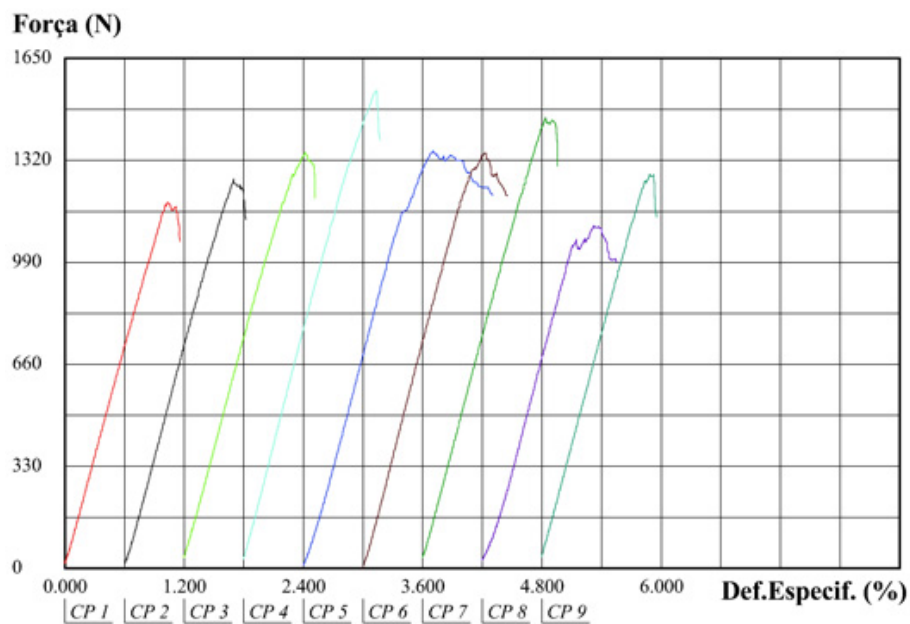


FIGURA 64 – Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-II

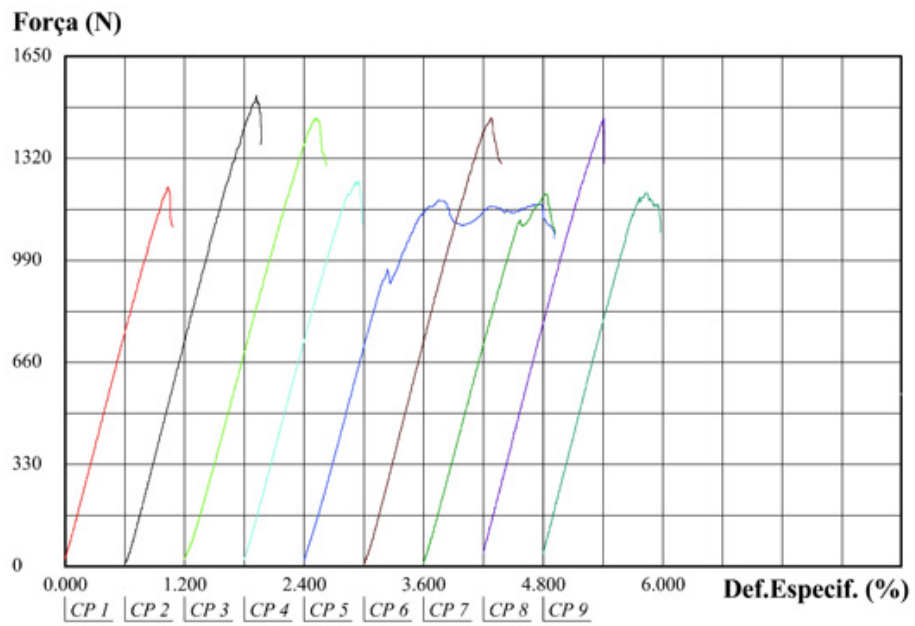


FIGURA 65 – Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-III

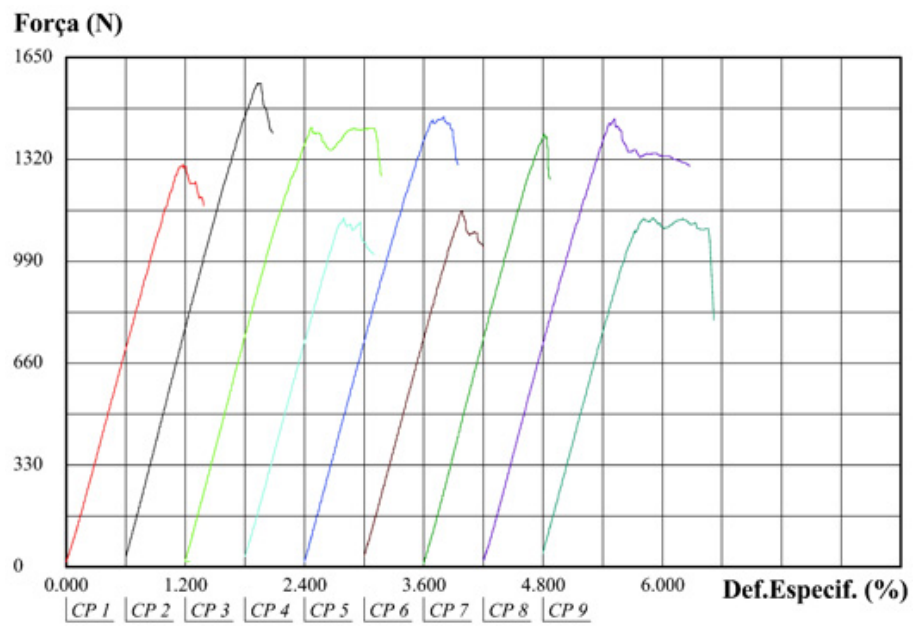


FIGURA 66 – Resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova da amostra C-IV



