

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE DISPOSITIVO COM FLUXOS  
ROTACIONAIS PARA A FORMAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PELO  
PROCESSO DE FIAÇÃO POR SOPRO

Sérgio Luiz Dulcini

São Carlos-SP  
2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE DISPOSITIVO COM FLUXOS  
ROTACIONAIS PARA A FORMAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PELO  
PROCESSO DE FIAÇÃO POR SOPRO

Sérgio Luiz Dulcini

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Coorientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

São Carlos-SP  
2020



A energia e a confiança da minha esposa e filhos me trouxeram até este momento, e é para eles que meu agradecimento será perpétuo

#### VITAE

Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1994).

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1989).





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Sergio Luiz Dulcini, realizada em 10/09/2020.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Manoel Marconcini (EMBRAPA)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira (UFLA)

Profa. Dra. Maria Alice Martins (EMBRAPA)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Dr. José Manoel Marconcini e Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela oportunidade e portas abertas para o desenvolvimento de pesquisas em conjunto.

À toda a equipe da Embrapa Instrumentação de São Carlos, as quais são representadas pela Viviane, Márcio, Adriana, Alice, Paulinho e muitos outros, que me acolheu com carinho e paciência.

Ao Prof. Dr. Ernesto Pereira, do Departamento de Química da UFSCar, que abriu suas portas para que pudéssemos usar suas estruturas físicas e equipamentos, sem os quais não seria possível a realização deste projeto.

Ao técnico Godoy, da Embrapa Instrumentação, pelas conversas e horas de trabalho na oficina mecânica da Embrapa construindo os equipamentos de coleta de nanofibras e dispositivos rotacionais.

À Agência de Inovação da UFSCar que acreditou no potencial da tecnologia e permitiu a formalização e patrocínio do registro de uma patente para o dispositivo rotacional.

À secretaria de pós-graduação do DEMa/PPGCEM, representada pelo Marcelo Cavallaro, com a sua pronta atenção para as dúvidas e necessidades de documentos e prazos.

Ao Departamento de Materiais e seus professores que permitiram que eu pudesse participar como um integrante de seu corpo discente, e por acreditar no projeto desenvolvido.

À todos os integrantes da banca da minha qualificação de tese que acrescentaram visões e opiniões para a melhoria e enriquecimento do projeto.

À todos os integrantes da banca de defesa de tese pelo olhar crítico sobre os assuntos e pelas opiniões.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001



## RESUMO

A fiação de fibras poliméricas, com dimensões micrométricas e nanométricas, tem muitos benefícios técnicos e de custo. *Electrospinning* e *Solution Blow Spinning (SBS)* têm sido intensamente pesquisadas por serem técnicas que permitem produzir à temperatura ambiente, além disso, permitem uma maior variação de possibilidades, tanto na sua composição química quanto na morfologia dos não tecidos e dos diâmetros das fibras. Trabalhos recentes em SBS procuraram identificar como aumentar a produtividade e controlar seus processos, já que essa técnica permite produzir fibras micrométricas e nanométricas sem o uso de campos elétricos. As aplicações de um não tecido, ou seja, a ausência de uma trama ordenada, dependem da sua morfologia final, por isso é importante compreender o processo de formação das fibras. Os artigos publicados sobre a técnica de SBS usam de fluxos turbulentos lineares para fazer o arraste da solução polimérica. Mudanças no processamento estão limitadas ao que ocorre no ambiente após a saída da solução. Até agora não foi encontrado nenhum trabalho que explore o escoamento rotacional dentro do dispositivo do SBS e na saída do tubo. Sabe-se, a partir de outras aplicações, que a velocidade angular poderá auxiliar no processo de estiramento da solução. Desenvolveu-se, nesta tese, um dispositivo que gera fluxos rotacionais com eficácia comprovada na redução do diâmetro das fibras quando comparadas a dispositivos que promovem fluxos lineares. A metodologia utilizada nesta tese consistiu em imagens eletrônicas e câmeras de alta velocidade, além de análise estatísticas dos diâmetros das nanofibras. Os resultados mostraram uma redução significativa nas médias dos diâmetros das nanofibras produzidas com este dispositivo rotacional. Utilizou-se para este estudo o polímero biodegradável poli(ácido láctico) (PLA) solubilizado em dimetilcarbonato (DMC).

**Palavras-chave:** *Solution Blow Spinning*; Rotacional; Poli(ácido láctico); Dimetilcarbonato; Fiação por sopro; Nanofibra.



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT AND EVALUATION OF A DEVICE WITH ROTATIONAL FLOWS FOR THE FORMATION OF POLYMERIC NANOFIBERS BY THE BLOW SPINNING PROCESS

The spinning of polymeric fibers, with micrometric and nanometric dimensions, has many technical advantages and cost benefits. The techniques known as Electrospinning and Solution Blow Spinning (SBS) have been extensively investigated because they allow production at room temperature and enable the manufacture of a greater variety of nonwovens with regard to their morphology and chemical composition as well as fiber diameter. For this reason, many researchers have sought to further understand this technology. Recent studies have been conducted on SBS with a view to increasing its productivity and controlling its processes, given that this technique allows the production of micrometric and nanometric fibers without using electric fields. The applications of nonwovens, i.e., fabrics with no orderly weave, depend on their final morphology, so it is important to understand the process of fiber formation. Published studies on SBS use linear turbulent flows to drag the polymeric solution. Changes in the process are limited to what happens in the environment after the solution is released. So far, no researchers have investigated the rotational flow inside the SBS device and at the tube outlet. Other applications have indicated that the angular velocity can assist in stretching the solution. The methodology used in this thesis consisted of electronic images and high speed cameras in addition to statistical analysis of the nanofiber diameters. The results showed a significant reduction in the average diameter of the nanofibers produced with this rotational device. In this study, using the biodegradable polymer poly(lactic acid) (PLA) solubilized in Dimethylcarbonate (DMC).

**Keywords:** Solution Blow Spinning; Rotational; Poly(lactic acid); Dimethyl carbonate; Non-woven fabric; Nanofiber.



## PUBLICAÇÕES

Patente de Invenção depositada no INPI: Processo n° BR1020210077638

- Dispositivo para produzir fibras e partículas micrométricas e/ou nanométricas a partir de soluções poliméricas sopradas por um fluxo rotacional de um gás comprimido.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	7
2.1 Tecidos Não Tecidos (TNT).....	7
2.2 Conceitos para a produção de fibras poliméricas estiradas no ar .....	10
2.3 Dinâmica de um fluido em movimento livre no ar .....	13
2.4 Dinâmica de fluidos – Fluxos lineares e rotacionais.....	21
2.4.1 Fluxos lineares.....	22
2.4.2 Fluxos rotacionais.....	31
2.5 Técnicas de fiação por solução com poli(ácido láctico).....	38
2.5.1 Processos de fiação pela técnica de sopro .....	43
2.5.2 Fatores que afetam o processo de fiação por sopro .....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Material .....	53
3.2 Métodos.....	53
3.2.1 Equipamento de fiação SBS linear .....	53
3.2.2 Equipamento de fiação SBS rotacional .....	54
3.2.3 Avaliação da vazão volumétrica e tipo de fluxo dos dispositivos .....	56
3.2.4 Preparação das soluções poliméricas .....	59
3.2.5 Produção de nanofibras de PLA.....	60
3.2.6 Preparação e ensaios de tração para os cordões de PLA .....	61

3.2.7	Microscopia eletrônica de varredura e análise de imagens.....	63
3.2.8	Análise estatística.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	Efeitos do movimento rotacional sobre a fiação e sua morfologia .....	65
4.2	Construção do dispositivo rotacional .....	76
4.3	Comportamento da solução e morfologia do TNT.....	84
4.4	Feixes na forma de cordões .....	88
5	CONCLUSÕES.....	95
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Desenho experimental para a análise dos dispositivos em relação à variação da pressão e da concentração. ....	60
Tabela 3.2 – Desenho experimental para análise mecânica comparativa de cordões em função da concentração de PLA. ....	62
Tabela 4.1 – Análise descritiva dos diâmetros da nanofibras obtidas para o planejamento fatorial. ....	67
Tabela 4.2 – Valores da análise de variância. ....	68
Tabela 4.3 – Análise descritiva dos diâmetros sem o efeito da pressão. ....	70
Tabela 4.4 – Tabela com dados dos diâmetros internos e áreas dos microcanais para os dispositivos (SxNx).....	78



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Viscosidade ( $\eta$ ) e tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) das soluções contendo 8 %m/v (■), 10 %m/v (•) e 12 %m/v (◆) de PLA com solventes, clorofórmio, DMC e HFIP em função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) a 25 °C (dados apresentados com permissão de Parize et al. [56]).	14
Figura 2.2 – Segmento de um jato [34].	15
Figura 2.3 – Camada de mistura em desenvolvimento temporal [68].	23
Figura 2.4 – Representação gráfica das flutuações de velocidade em função do tempo, sendo $U$ (velocidade instantânea), $\bar{U}$ (velocidade média) e $u$ (flutuação da velocidade) [68].	24
Figura 2.5 – Representação gráfica de um jato redondo de um tubo circular [68].	26
Figura 2.6 – (a) Representação esquemática da matriz do tipo <i>slot-die</i> ; (b) e (c) representam as duas geometrias estudadas por Krutka et al., <i>Blunt die</i> e <i>Sharp die</i> , respectivamente [70].	27
Figura 2.7 – Contornos da tensão de Reynolds para as duas matrizes (à esquerda, <i>Blunt die</i> , à direita, <i>Sharp die</i> ) e a posição do tensor de Reynolds (B) [70].	28
Figura 2.8 – (a) vista de uma seção transversal de uma matriz anular; (b) energia cinética turbulenta ( $k$ ) adimensional na linha central em função das vazões; (c) diagrama do fluxo de ar de uma jato circular anular, semelhante ao usado em SBS [71].	29
Figura 2.9 – (a) diagrama de uma seção transversal do bico anular protrusado; (b) campo vetor velocidade amplificado próximo à região da saída de ar; (c) e (d) efeito da configuração do bico anular sobre o campo de velocidade e intensidade turbulenta para diversas protrusões em 1363 atm. [72].	31
Figura 2.10 – Diagrama esquemático de um tubo de vórtice de Ranque-Hilsch padrão [73].	32
Figura 2.11 – Modelamento matemático do comportamento do fluxo – vetores de velocidade e contornos de pressão [76].	33

Figura 2.12 – Vista frontal do equipamento desenvolvido para o modelamento computacional em CFD de um dispositivo rotacional para MVS [01]. .....	34
Figura 2.13 – Modelo e condições de contorno do equipamento e gráfico com velocidades máximas obtidas [38]. .....	35
Figura 2.14 – Histogramas de diâmetro de fibras fiadas de PLA, obtidas por SBS (esquerda) e <i>Electrospinning</i> (direita) [65]. .....	40
Figura 2.15 – Poros em fibras obtidas por <i>Electrospinning</i> de uma solução de PLLA com DMC em microscopia eletrônica de varredura [86]. .....	41
Figura 2.16 – Esquerda: (a) estrutura do dispositivo de electrofiação de jato de bicos múltiplos; e, (b) estrutura da unidade de fiação. Direita: dispositivo de preparação de fios híbridos revestidos com nanofibras pelo fluxo de ar rotativo 3D [91]. .....	43
Figura 2.17 – (a) esquema do sistema de centrifugação vedado a ar: (A) eixo de acionamento rotativo; (B) placa transparente; (C) receptáculo cilíndrico rotativo; (D) coletor cilíndrico metálico rotativo; e, (E) porta transparente móvel. (b) esquema do sistema de centrifugação de fiação [93]. .....	44
Figura 2.18 – Diagrama esquemático do sistema de electrofiação centrífuga de dupla rotação e padrões de fibra projetados: (a) diagrama esquemático do sistema DRCES completo; (b) visão ampliada do mecanismo de formação presumida de fibras através do processo DRCES; (c) diagrama esquemático de cinco tipos de membranas fibrosas (estruturas de fibras de mistura unidirecionais e multidirecionais) [94]. .....	45
Figura 2.19 – Representação esquemática do processo de centrifugação da solução por meio de micrografias de aerógrafia e nanofibras [97]. .....	46
Figura 2.20 – Esquema da fiação por jato rotativo (RJS), composto por uma fieira rotativa acionada por motor elétrico com fibras poliméricas sendo ejetadas para fora em direção às barras coletoras verticais nesta configuração típica [98]. .....	48
Figura 3.1 – Dispositivo coaxial para a produção de fibras poliméricas com entrada de ar comprimido na posição lateral. Tubo externo com geometria afunilada na saída do ar comprimido para aumentar a velocidade do ar e a turbulência. ....	54

Figura 3.2 – Desenho construtivo e 3D do dispositivo com fluxo rotacional. ....	55
Figura 3.3 – Diagrama esquemático do fluxo rotacional. ....	55
Figura 3.4 – Comportamento da vazão em l/min de ar comprimido em diferentes pressões para os dispositivos de sopro (valores medidos por meio de um rotâmetro). ....	57
Figura 3.5 – Aparato para mostrar o comportamento do fluxo de ar rotacional sobre um cordão de algodão a uma pressão de 60 Psi. ....	58
Figura 3.6 – Imagem da estrutura para fixação da câmera em uma plataforma com ajustes nas direções x,y,z. ....	59
Figura 3.7 – Imagem da estrutura física fechada com fluxo de ar unidirecional para a fabricação de nanofibras. ....	60
Figura 3.8 – Parte de um cordão obtido posicionado sobre uma folha milimetrado. ....	63
Figura 4.1 – Imagens de MEV para as amostras S2N1 e Linear nas concentrações de 12 %m/v e a uma pressão de ar comprimido de 120 Psi (em um aumento de 15.000 vezes). ....	66
Figura 4.2 – Comparação dos resultados dos dispositivos analisados em função dos diâmetros de cada fibra em relação à concentração e à pressão (média com seu desvio padrão). ....	69
Figura 4.3 – Fotografia do núcleo N2 (Diâmetro = 1,86mm) , mostrando os quatro microcanais (Área total de entrada = 0,341mm <sup>2</sup> ). ....	77
Figura 4.4 – (a) microcanais da parte do núcleo do dispositivo S2N1 com detalhes do amassamento da ponta da agulha provocado pelo processo mecânico de afunilamento; (b) cone existente na agulha para facilitar o fluxo de ar sobre a solução polimérica. ....	79
Figura 4.5 – Número de rotações por minuto da agulha dentro do tubo axial do dispositivo S1N2 (aumento da rotação em função do aumento da pressão do ar comprimido). ....	80
Figura 4.6 – Imagens do movimento de precessão da rotação da agulha no dispositivo S1N2 para uma pressão de 100 Psi, 5100 qps, 140 µs (HiSpec 1 cor Fastec, 144×136 pixels). ....	81

Figura 4.7 – Sequência de fotos demonstrando o movimento rotacional sobre um cordão de algodão num intervalo de 20s. ....	82
Figura 4.8 – Sequência de fotos demonstrando o efeito da rotação do fluxo de ar sobre o cordão de algodão. ....	82
Figura 4.9 – Morfologia da solução polimérica à frente da agulha para uma pressão de 8 %m/v de PLA a 60 Psi: (a) dispositivo Rotacional a S2N1; (b) dispositivo Linear.....	86
Figura 4.10 – Microscopia eletrônica de varredura destacando a presença de material corpuscular no TNT para soluções de 8 %m/v a 100 vezes de aumento: (a) 60 Psi; (b) 120 Psi.....	87
Figura 4.11 – Microscopia eletrônica de varredura destacando o diâmetro das nanofibras do TNT para soluções de 8 %m/v a 10.000 vezes de aumento: (a) 60 Psi; (b) 120 Psi.....	88
Figura 4.12 – Fotografias de cordões de nanofibras produzidos a 60 Psi para uma concentração de 8 %m/v de PLA: (a) imagem de um cordão na forma original; (b) MEV do cordão produzido pelo dispositivo Linear; (c) MEV do cordão produzido pelo dispositivo Rotacional.....	90
Figura 4.13 – Resultados dos ensaios de tração para os cordões de PLA produzidos a 60 Psi e nas concentrações de 8 e 10 %m/v de PLA na solução polimérica.....	91
Figura 4.14 – Imagens de MEV dos cordões de nanofibras de PLA a 10 %m/v e 60psi.....	92

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>%</b>	Porcentagem
<b>%m/v</b>	Porcentagem de massa por volume
<b>°C</b>	Graus Celsius
<b>atm</b>	Atmosfera padrão (unidade de pressão)
<b>bar</b>	Pressão atmosférica
<b>CFD</b>	Fluidodinâmica Computacional (Computational Fluid Dynamics)
<b>cm</b>	Centímetro
<b>cm/s</b>	Centímetros por segundo
<b>DMC</b>	Dimetilcarbonato
<b>DMF</b>	N,N-dimetilformamida
<b>DRCES</b>	Dual Rotational Centrifugal Electrospinning System
<b>E</b>	Estiramento
<b><i>f</i></b>	Área da seção transversal do filamento
<b><i>g</i></b>	Força da gravidade
<b>g</b>	Gramas
<b>g.mol<sup>-1</sup></b>	Massa molar
<b>HFIP</b>	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
<b>HFIP</b>	Hexafluorisopropanol
<b>K</b>	Curvatura do eixo do jato
<b>kV</b>	Quilovolt
<b>l</b>	Litro
<b><i>L</i></b>	Comprimento
<b>L/D</b>	Relação entre comprimento e diâmetro
<b>l/min</b>	Litros por minuto
<b>LIEC</b>	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
<b>LNNA</b>	Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio
<b><i>M</i></b>	Forças de momento
<b><i>m</i></b>	Quantidade de movimento por unidade de comprimento

<b>m.min<sup>-1</sup></b>	Metros por minuto
<b>m/s</b>	Metros por segundo
<b>m<sup>3</sup>/h</b>	Metros cúbicos por hora
<b>Ma</b>	Mach
<b>M<sub>w</sub></b>	Massa Molar Ponderal Médio
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>ml</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>MPa</b>	Mega Pascal
<b>mPa.s</b>	Milipascal segundo
<b>MVS</b>	Murata Vortex Spinning
<b>NaCl</b>	Cloreto de Sódio
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>p</b>	Pressão
<b>Pa.s</b>	Pascal segundo
<b>PLA</b>	poli(ácido láctico)
<b>PLLA</b>	poli(L-ácido láctico)
<b>PP/MWCNT</b>	Polypropylene Multi-Walled Carbon Nanotubes
<b><i>P</i><math>\tau</math></b>	Forças viscoelásticas
<b><i>Q</i></b>	Forças de cisalhamento
<b>qps</b>	Quadros por segundo
<b>Re</b>	Reynolds
<b>RHVT</b>	Ranque-Hilsch Vortex Tube
<b>RJS</b>	Rotary Jet Spinning
<b>RJSM</b>	Rotor-Jet Spinning Method
<b>rpm</b>	Rotações por minuto
<b>RSM</b>	Reynolds Stress Model
<b>s</b>	Segundos
<b>SBS</b>	Fiação por Sopros (Solution Blow Spinning)
<b>Sc</b>	Schmidt
<b><i>SC</i></b>	Superfície de controle
<b>SMS</b>	Spunbond-Meltblown-Spunbond

<b>SO</b>	Oleato de Sódio
<b>TNT</b>	Tecido Não Tecido
$U_{\tau}$	Velocidade do gás na direção do deslocamento do elemento de fluido
<b>UCM</b>	Maxwell Convectivo Superior (Modelo de Maxwell)
$V_1$	Velocidade no final do estiramento
$V_0$	Velocidade no início do estiramento
$VC$	Volume de controle
$V_{\tau}$	Velocidade tangencial ao eixo do elemento longitudinal no movimento do fluido
<b>v/v</b>	Volume/volume
<b>VOC</b>	Volatile Organic Compounds
$W$	Velocidade
<b>wt%</b>	Porcentagem de peso
$\lambda$	Comprimento de onda
$c_{\mu}$	Constante
$\rho$	Densidade
$\varepsilon$	Dissipação viscosa
$q_{\tau}$	Distribuição de forças
$k$	Energia cinética turbulenta
$\mu\text{m}$	Micrômetro
$\mu\text{s}$	Microsegundo
$a$	Raio
$\lambda$	Razão de estiramento
$\vec{\varepsilon}$	Taxa de deformação
$\overline{u_i u_j}$	Tensor de Reynolds
$\tau_{xx}$	Tensor normal de desvio na direção longitudinal
$\tau_{yy}$	Tensor normal de desvio na direção radial
$\sigma_{yy}$	Tensor normal na direção do raio
$\sigma_{xx}$	Tensor normal na direção longitudinal
$\vec{k}\vec{n}$	Unidade de vetor na direção normal

$\vec{\omega}$	Velocidade angular
$\Omega$	Velocidade angular na seção transversal do jato
$\mu$	Viscosidade
$\nu_g$	Viscosidade cinemática
$\eta_0$	Viscosidade a taxa de cisalhamento zero

## 1 INTRODUÇÃO

A construção de um tecido é baseada na combinação de fios para formar uma trama, a qual tem o objetivo de promover uma resistência mecânica isotrópica, e estes fios são produzidos a partir de fibras curtas em máquinas de fiar, como a *Murata Vortex Spinning* (MVS). O primeiro uso de fibras curtas para criar um tecido sem uma trama definida teve origem na Inglaterra em 1853, e foi denominado de tecido não tecido (TNT) [01]. O primeiro produto feito com esta técnica foi um estofado, cuja matéria-prima teve origem no grande volume de fibras têxteis descartadas da indústria têxtil inglesa.

Desta primeira aplicação do conceito até a atualidade, muitos produtos foram desenvolvidos com o uso de TNTs. Pode-se destacar nesta evolução a participação dos polímeros como o principal protagonista, já que muitos desses possuem a habilidade de se moldar na forma de fibras curtas ou contínuas, e de possuir características químicas diferentes. Atualmente há diversas aplicações para os TNTs, tais como: omnifóbicos [02], aplicações médicas e farmacêuticas [03-06], sensores [07], conjugados [08-11], eletrônicos [12,13], membranas e processos de filtração [14,15], engenharia de tecidos [16,17], liberações controladas tais como: óleos naturais que podem ter funções terapêuticas ou como microbianas ou larvicidas [18,19].

Entre os processos existentes no mercado, as técnicas de fiação *Spunbond* e *Meltblowing* foram as primeiras que utilizaram polímeros termoplásticos na forma fundida para a produção de fibras e TNTs em uma mesma linha. A primeira técnica consiste na fabricação de fibras contínuas na ordem de 15 a 20 micrômetros de diâmetro, as quais são depositadas aleatoriamente sobre uma superfície plana. Na técnica *Meltblowing*, um jato de ar quente é expelido a altas velocidades pelo tubo externo do coaxial. Este jato estira o polímero que é ejetado do tubo coaxial central, formando, desta forma, fibras descontínuas sobre uma superfície plana. Nesse processo, as fibras possuem diâmetros de 1,5 a 10 micrômetros.

Outras técnicas utilizam polímeros solubilizados em solvente ou numa mistura de solventes para a formação de fibras. Entre elas, a técnica *Electrospinning* é muito promissora por causa de suas características de uniformidade, pois se utiliza de solventes com um comportamento dielétrico com uma característica especial. Essa característica elétrica, semelhante a um eletrólito fraco, permite produzir fibras na ordem de 100 nm a 10  $\mu\text{m}$  [20-22].

Mais recentemente, técnicas que utilizam polímeros solubilizados em solventes que não precisam ter interações de cargas na superfície vêm se destacando principalmente pela redução nos custos envolvidos no processo de fiação, tais como solventes e energia elétrica, assim como menores investimentos em equipamentos e estruturas. Entre as técnicas que se enquadram nesta característica esta a fiação por sopro em solução, *Solution Blow Spinning* (SBS), desenvolvida por Medeiros et al. [23,24]. Esta técnica produz fibras poliméricas descontínuas em dimensões micrométricas e nanométricas, dependendo da composição da solução e das condições de processamento. Entre as vantagens desta técnica, destacam-se a possibilidade de produzir nanofibras à temperatura ambiente e na ausência de qualquer campo elétrico. Esta condição de processamento é útil para aplicações nas áreas da saúde e agrícola, ou quando se trabalha com polímeros que se degradam em altas temperaturas. Além disso, é mais barato do que o método *Electrospinning*.

O processo de fiação desenvolvido por Medeiros et al. [24] é de implementação bastante simples. A técnica consiste de um conjunto de dois tubos formando um sistema coaxial semelhante à técnica de fiação *Meltblowing*. A primeira diferença está no material que passa pelo tubo axial interno, ou seja, uma solução composta por polímero(s) e solvente(s). A segunda diferença está na estrutura física dos equipamentos. Por ser uma solução com baixa viscosidade, não há a necessidade de equipamentos que demandam aquecimento e altas pressões de bombeamento. A última diferença está no tubo axial externo, por onde um gás é expelido a velocidade subsônica, o equipamento permite mudanças na sua geometria para otimizar o processo de estiramento da solução. A técnica desenvolvida tem sido utilizada em

diversos trabalhos científicos para a produção de TNTs [25-32], incluindo procedimentos onde há o aquecimento da agulha protrusada para usar a água como solvente, como no caso do Poli(Álcool Vinílico) [33]. Este polímero é muito utilizado em diversas aplicações tais como: produção de fibras, adesivos, emulsificantes e na produção de máscaras faciais com ativos exclusivos para uso dermatológico, como um carreador de medicamentos por sua degradação controlada e ser atóxico.

O SBS é uma técnica baseada na deformação da superfície livre da solução polimérica, a qual sofre a ação de fenômenos de estiramento e de resistência à deformação que ocorrem ao mesmo tempo. Ambos são fenômenos que influenciam na formação das características dimensionais delgadas da fibra final, e são explicadas pela propagação de jatos líquidos em alta velocidade em ambientes gasosos [34].

Sinha-Ray et al. [35] apresentaram um estudo experimental e teórico do mecanismo de formação de fibras nanométricas pela técnica de SBS. Eles utilizaram estudos comparativos e modelos feitos nos trabalhos com a técnica *Meltblowing* [36,37]. Os conceitos utilizados para as duas técnicas foram os mesmos. As características do fluxo de ar foram iguais, ou seja, os processos foram feitos com fluxos turbulentos em um sistema de tubos coaxiais ou paralelos. Houve um limite de velocidade e energia transferida para o processo de estiramento nesses equipamentos, já que estes sistemas possuem um movimento irrotacional no seu escoamento.

Identificar uma forma de fluxo que permita o aumento da energia cinética é uma outra forma de processamento. Uma possibilidade de alterar o tipo de fluxo é fazer com que as linhas de corrente sejam diferentes, e para isso é necessário que os vetores velocidades também sejam diferentes. Quando há um fluxo de gás tangenciando uma parede sólida interna a um cilindro, o movimento circular deste jato possui uma característica rotacional. Isto é explicado porque o elemento de partícula pertencente a essa linha de corrente possui uma velocidade angular e gira em seu próprio eixo provocando um vetor de vorticidade. O vetor de rotação é uma função do vetor vorticidade, e, desta

forma, o comportamento do fluxo é rotacional. O que não ocorre no escoamento linear.

Sabe-se que a energia cinética vem tanto do fluxo quanto da pulsação existente na turbulência de um jato de um gás a altas velocidades. Trabalhos existentes com separadores de temperatura que se utilizam de fluxos rotacionais são muito comuns em tubos do tipo Ranque-Hilsch [20,38-40]. Nesses equipamentos, um fluxo de ar rotacional em alta velocidade é injetado tangenciando a parede sólida, e como as forças de atrito muito próxima a parede não são desprezíveis nesta região de escoamento, este fluxo provoca um fluxo secundário ao longo da parede. Neste caso, uma possível força centrífuga cria uma variação de pressão ao longo da camada limite levando a uma instabilidade e a formação de movimentos do tipo vórtices no sentido transversal ao fluxo, porém na mesma direção do fluxo rotacional, este fenômeno é definido como vórtices de Görtler, e, dessa forma, criando além de um fluxo turbulento, uma grande quantidade de vórtices. A quantidade de energia cinética produzida nesse processo é diferente da energia obtida pelo processo utilizado no sistema de fiação por solução soprada.

Utilizar-se dos conceitos existentes sobre fluxos rotacionais no processo de fiação por sopro mostra ter um grande potencial. Desta forma, é importante investigar experimentalmente os efeitos de um fluxo rotacional sobre uma solução polimérica.

Neste sentido, o objetivo desta tese de doutorado foi, numa primeira etapa, desenvolver um dispositivo utilizando-se de um escoamento rotacional do ar e que seja eficaz na produção de nanofibras poliméricas. Na segunda etapa, foi investigada a influência de alguns parâmetros de processo sobre os diâmetros médios das fibras e comparadas com o processo atual, bem como avaliar sua propriedade mecânica. E, finalmente, as mudanças na morfologia das nanofibras foram relacionadas com as características construtivas do novo dispositivo, ao mesmo tempo em que foram comparadas com os resultados em relação a um sistema não rotacional de tubos coaxiais, em condições iguais de processo.

Foi realizada também uma análise estatística utilizando a análise de variância para verificar as diferenças existentes entre os dispositivos e suas consequências sobre as fibras formadas. A procura por explicações entre os dois equipamentos também foi realizada no campo do modelamento matemático, buscando, desta forma, a discussão sobre o que já foi realizado. Entretanto, não houve interesse em desenvolver modelos matemáticos neste projeto, apenas adicionar ao trabalho ferramentas e fontes para análises futuras, contribuindo com a continuidade deste conhecimento. Este estudo experimental trouxe, assim, uma inovação com originalidade no processo de fabricação de nanofibras poliméricas pela técnica de sopro (SBS), permitindo que seja possível o desenho de modelos de equipamentos com diferentes fluxos rotacionais, levando desta forma a diferentes combinações de esforços mecânicos. Esta energia cinética e a dinâmica dos tensores poderá ser estudado com as mudanças nas propriedades dos TNTs e na estrutura físico-química dos mesmos.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Tecidos Não Tecidos (TNT)

Há muitas aplicações utilizando TNTs fabricados a partir de fibras poliméricas em escala micro e / ou nanométricas. A morfologia comum a todos eles são os poros formados no processo de deposição das fibras. Há de se ressaltar que a forma dos poros, a distribuição e a conexão entre eles, além da relação entre a massa com a sua área superficial, são fatores muito importantes na aplicação eficaz do tecido não tecido. A morfologia obtida dependerá de variáveis relacionadas com a forma como as fibras são formadas, as forças de campo aplicadas a elas, e como estas serão depositadas sobre uma determinada superfície [41].

Os processos de fiação de microfibras ou nanofibras poliméricas, tanto usando polímeros no estado fundido quanto em soluções poliméricas, tais como *Meltblowing*, *Electrospinning* e *Solution Blow Spinning*, precisam ter as dimensões das cadeias sob controle. Os polímeros no estado fundido podem ter sua viscosidade a taxa de cisalhamento zero,  $\eta_0$ , a qual é relacionada ao massa molar ponderal médio  $M_w$ . Teoricamente para que ocorra o emaranhamento o valor crítico precisaria estar acima de 15.000g/mol. Há uma mudança na inclinação da curva em um gráfico da viscosidade em relação ao massa molar ponderal médio. Esta mudança de inclinação identifica a possibilidade de emaranhamento. No caso dos processos de fiação que utilizam soluções, o emaranhamento entre as cadeias poliméricas dependerá da concentração em massa do polímero em relação ao solvente, do volume livre ideal e da viscosidade [42-44]. Em concentrações muito baixas, a probabilidade de emaranhamentos moleculares é reduzida, dado o que número de contatos polímero-polímero reduz com a concentração, impossibilitando a fiação. O emaranhamento muito alto leva a viscosidades muito altas, que impedem o fluxo da solução no processo de fiação. Logo, há um ponto de equilíbrio, em uma faixa de volume livre ideal (volume entre as moléculas de polímero na solução), na qual ocorrem emaranhamentos moleculares, sem

impedir o fluxo da solução. Esse volume livre ideal depende da interação polímero-solvente e da temperatura [42-44]. A busca pelo solvente que consiga o melhor equilíbrio entre a massa molar e a máxima concentração de polímero na solução é um solvente ideal, o qual resultará na viscosidade final de fiação [42-44].

Estes mesmos conceitos podem ser aplicados na produção de TNTs com outras matérias-primas, como são as nanofibras de cerâmica  $\text{YBr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [45] e as gelatinas, com grau alimentício, extraídas das peles de peixes ou de porcos. Ambos os produtos são produzidos pela técnica de SBS [46]. Especificamente para as nanofibras cerâmicas, os autores produziram um material com dispersão de partículas coloidais estáveis na forma Sol-Gel. Esta solução final contendo uma composição Y:Ba:Cu é chamada de solução precursora que será ejetada através de um equipamento de SBS para ser fiada. O resultado obtido foram nanofibras cerâmicas com diâmetros médios de 368nm [45]. Há de se destacar outras aplicações utilizando-se de fibras micrométricas e produzidas por técnicas semelhantes, entre elas: produtos biométricos e eletrônicos flexíveis [23], conjugação de materiais imiscíveis em uma única fibra [47], produtos para aplicações médicas [3-5,8], produtos com funções de sensores [07,32] e sistemas de membranas [14,15].

Outros processos de fiação, semelhantes ao *Spunbond*, produzem fios contínuos através de jatos de ar, como são os processos para produzir suturas para cirurgias à base de PLA-PLC, as quais estão disponíveis no mercado para uso cirúrgico [48].

A existência de tantas técnicas e possibilidades de produtos teve origem com a produção de filamentos contínuos na década de 1940, através do processo de *Spun Glass Fiber*. O processo foi criado para produzir fibras de vidro, e em 1950 foi adaptado para produzir fibras poliméricas, passando a ser denominado de *Spunbond*. Este processo produtivo é muito usado atualmente pela indústria de TNTs por causa da sua produtividade. Entre os principais produtos estão: fiação do polipropileno com  $2.000 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ , poliamidas com  $4.000 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  e poliésteres com  $6.000 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ . As fibras poliméricas são

resfriadas por jatos de ar em altas velocidades, fazendo com que ocorra um estiramento até o diâmetro desejado [21].

Outra técnica de fiação muito utilizada na atualidade, oriunda do processo *Spunbond*, e denominada como *Meltblowing*, foi desenvolvida em 1954, sendo que atualmente os equipamentos comercializados conseguem produzir fibras com diâmetros entre 2 e 5 micrômetros, sendo que os mais recentes conseguem chegar a abaixo de 1 micrômetro.

Essa tecnologia consiste em soprar polímeros fundidos em altas velocidades sem a necessidade de existir continuidade e, assim, produzir fibras poliméricas descontínuas. A taxa de produção pode ser superior a  $1000 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Tanto os processos *Spunbond* quanto *Meltblowing* precisam que o polímero tenha uma viscosidade de cisalhamento muito baixa, abaixo de  $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Normalmente, os polímeros de polipropileno que possuem índices de fluidez entre 1000 a  $1500 \text{ g}/10\text{min}$  possuem viscosidade de cisalhamento abaixo de  $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  [20]. Comercialmente, os TNTs feitos por *Spunbond* são combinados com fibras produzidas pela técnica de *Meltblowing*, possibilitando, desta forma, produzir diferentes tipos de TNTs, como, por exemplo: *Spunbond-Meltblowing-Spunbond* (SMS) e sanduíches que permitem uma maior resistência com até sete camadas de SMMSSMS usados em aplicações médicas, onde o metro quadrado fica entre 1 a  $2 \text{ g}$  [20].

Nayak et al. [49], estudaram a inserção de oleato de sódio (SO) e cloreto de sódio (NaCl) em polipropileno para alterar as características elétricas do polímero fundido. Esta mistura permitiu que fosse possível aplicar um campo elétrico ao processo de *Meltblowing*. Os resultados mostraram que o diâmetro médio das microfibras diminuía com o aumento do índice de fluidez do polímero e que esta diminuição foi auxiliada pela adição dos aditivos. Os diâmetros de  $371 \pm 106 \text{ nm}$  foram obtidos por *Melt Electrospinning* para um polipropileno com um índice de fluidez de  $2000 \text{ g}/10\text{min}$ .

## 2.2 Conceitos para a produção de fibras poliméricas estiradas no ar

Independente dos processos mencionados no item 2.1, o polímero fundido, ou a solução polimérica, sofre um arraste aerodinâmico durante o seu escoamento pelo ar numa forma constante e turbulenta. Nestas condições, a fibra pode ser considerada um elemento de fluido que sofre um estiramento no ar. Desta forma, é possível aplicar equações de continuidade sobre a fibra e, conseqüentemente, utilizar as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e a conservação da energia, assim como derivar as equações quase unidimensionais correspondentes para cada técnica desenvolvida.

Para uma melhor compreensão, abaixo uma apresentação das equações desenvolvidas por Entov e Yarin [50] e Yarin [20, 34]. As equações de conservação de massa e quantidade de movimento podem ser simplificadas para um fluido isotérmico newtoniano, que escorre continuamente num estado estacionário saindo de um orifício com raio  $a$ . Nesta representação imaginária, o fluido é tracionado por uma bobinadeira que representa as forças longitudinais sobre o eixo  $x$ , as quais são muito maiores que as forças superficiais, inerciais e gravitacionais e negligenciadas neste modelo. Assim, pode-se escrever que uma tensão normal será no sentido do eixo e direção do fluxo  $\sigma_{xx}$  de uma representação de uma fatia do filamento, e a outra tensão será no sentido normal da superfície do fluido  $\sigma_{yy}$ . A geometria do fluido permanece cilíndrica quando há uma estrição provocada pelo processo de estiramento, definida pela razão entre as velocidades iniciais e finais,  $E = V_1/V_0$ .

As equações de tensão para um fluido incompressível newtoniano, para um caso especial onde a viscosidade ( $\mu$ ) é constante e isotérmica, podem ser representadas como:

$$\sigma_{xx} = -p + \tau_{xx} \quad 2.1$$

$$\sigma_{yy} = -p + \tau_{yy} \quad 2.2$$

Onde  $p$  é a pressão e  $\tau_{xx}$  e  $\tau_{yy}$  são as tensões diferenciais normais de desvio (*normal deviatoric stress*) [20] referentes às tensões  $\sigma_{xx}$  e  $\sigma_{yy}$ . Como as tensões superficiais são negligenciadas,  $\sigma_{yy} = 0$  pode-se concluir que:

$$\sigma_{xx} = \tau_{xx} - \tau_{yy}. \quad 2.3$$

Para um fluido newtoniano neste modelo, as tensões diferenciais estão relacionadas à viscosidade,  $\mu$  e ao comportamento da velocidade no eixo  $x$ , desta forma, representam-se as tensões diferenciais pelas Equações 2.4.

$$\tau_{xx} = 2\mu \frac{\partial V}{\partial x}, \quad \tau_{yy} = -\mu \frac{\partial V}{\partial x} \quad 2.4$$

Substituindo os resultados acima na Equação 2.5 abaixo, a qual representa a quantidade de movimento de um elemento de fluido em um fluxo contínuo estável e circular com raio da seção transversal ( $a$ ), tem-se a quantidade de movimento em função dos parâmetros de raio, e velocidade do fluido  $V$ , conforme a Equação 2.6.

$$\frac{\partial \sigma_{xx} a^2}{\partial x} = 0 \quad 2.5$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( a^2 \frac{\partial V}{\partial x} \right) = 0 \quad 2.6$$

Da mesma forma, a equação para o balanço de massa em processo contínuo e em regime permanente também pode ser representada pelo raio e velocidade, com o acumulado ficando igual a zero (2.7):

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \frac{\partial V a^2}{\partial x} = 0 \quad 2.7$$

Assim, com duas variáveis e duas incógnitas, conforme as Equações 2.6 e 2.7, é possível construir um sistema geral de equações quase unidimensionais para um sistema em regime permanente de um jato não perturbado com variáveis desconhecidas. Essas equações desenvolvidas por Yarin et al. [20], Yarin [34] e Entov e Yarin [50] e puderam resolver os problemas encontrados ao se usar as equações de Navier-Stokes. Sendo  $q_\tau$  a distribuição de forças longitudinais impostas pelo arraste do ar sobre o filamento sendo estirado e dependentes da diferenças de velocidades entre o gás e do jato polimérico, conforme as Equações 2.8 e 2.9.

$$\frac{dfV_\tau}{dx} = 0, f = \pi a^2 \quad 2.8$$

$$\rho \frac{dfV_\tau^2}{dx} = \frac{d\sigma_{xx}f}{dx} + q_\tau \quad 2.9$$

E, desta forma, solucionou-se a relação entre flexões em jatos livres de soluções newtonianas e não newtonianas, podendo ser aplicada ao processo de fiação pela técnica de sopro, onde  $f(x)$  e  $a(x)$  representam a área e o raio de uma seção de um corte transversal de um elemento de fluido sendo estirado no ar.  $V_\tau(x)$  é a velocidade axial absoluta do jato de líquido polimérico. Nas equações acima, os efeitos da tensão superficial e gravidade são negligenciados.

### 2.3 Dinâmica de um fluido em movimento livre no ar

O ar comprimido é um fluido newtoniano e quando submetido a uma tensão de cisalhamento se deforma continuamente no tempo. Nos processos de fiação por sopro, o ar comprimido é ejetado paralelamente à solução, num fluxo linear isotérmico e incompressível a velocidades subsônicas. O ar comprimido é normalmente utilizado para provocar uma força de arraste e perturbações sobre uma solução polimérica no SBS [51-54].

Para os processos *Meltblowing* o polímero é não newtoniano, enquanto que para as soluções poliméricas usadas em equipamentos de SBS ou *Electrospinning* podem ser, ou não, newtonianas. Considerando que a solução é um fluido incompressível, este sofre a ação de cisalhamento de deformação contínua. A solução polimérica também sofre um escoamento extensional, que é um vetor obtido a partir de uma função escalar, e, portanto, aponta para onde a função do vetor é constante, e a sua direção é uniforme. Neste caso, as linhas de corrente são uniaxiais [55].

Parize et al. [56] construíram curvas de viscosidade de três diferentes soluções contendo poli(ácido láctico) com dimetilcarbonato, clorofórmio e 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) nas concentrações de 8, 10 e 12 %m/v, conforme ilustrado na Figura 2.1. Verificou-se que as soluções apresentavam comportamento newtoniano, já que as soluções mantiveram constantes a viscosidade com o aumento do cisalhamento.

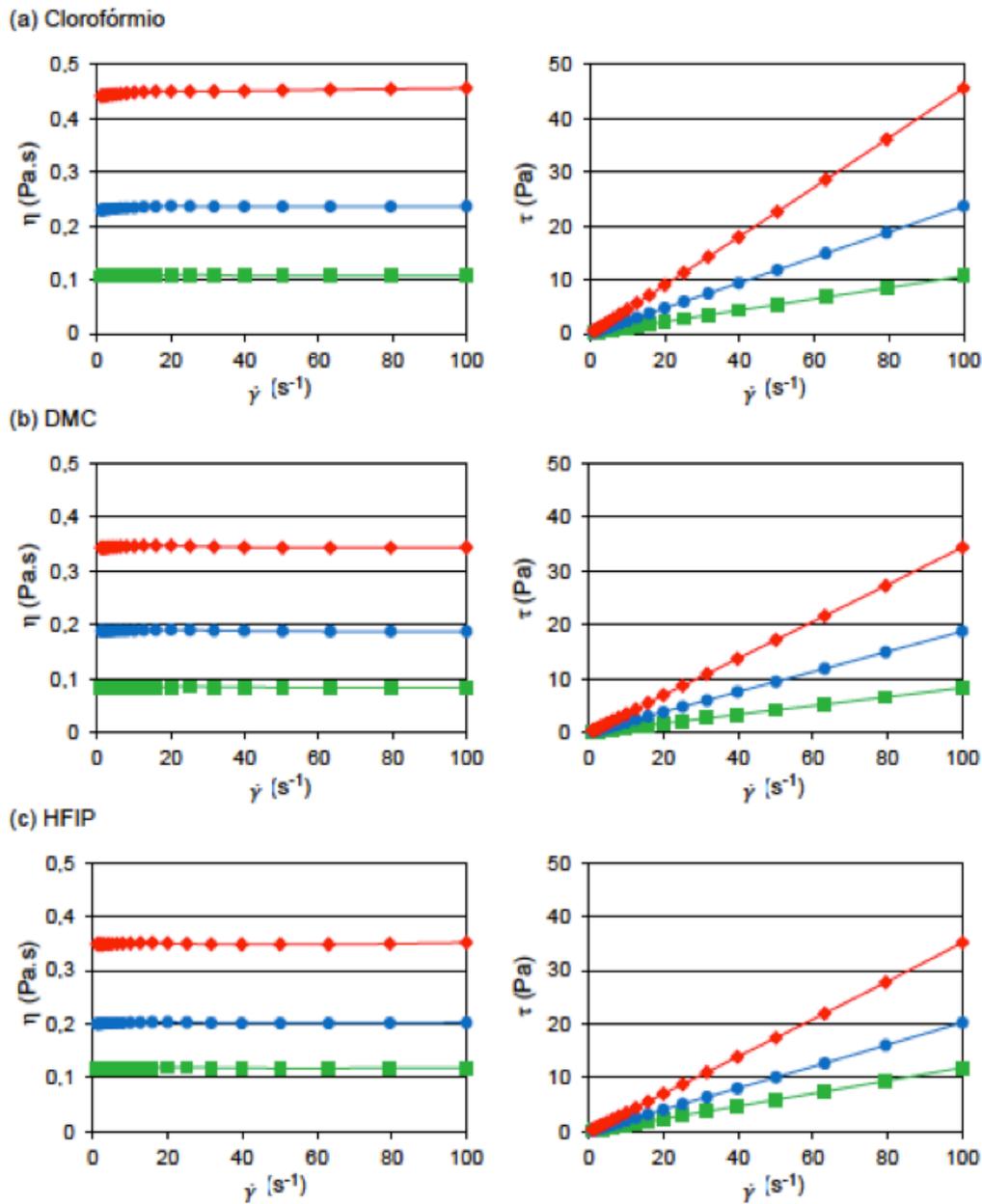


Figura 2.1 – Viscosidade ( $\eta$ ) e tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) das soluções contendo 8 %m/v (■), 10 %m/v (●) e 12 %m/v (◆) de PLA com solventes, clorofórmio, DMC e HFIP em função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) a 25 °C (dados apresentados com permissão de Parize et al. [56]).

A partir das equações e dados listados acima, sobre os dois fluidos que estão sendo ejetados linearmente e com velocidades diferentes, é possível

descrever o comportamento das forças através de equações de continuidade quase unidimensionais. Estas equações foram desenvolvidas a partir de equações de conservação de massa, quantidade de movimento e conservação de energia [34]. No modelo desenvolvido, foi possível estimar a posição e o comportamento da superfície de um segmento de um jato polimérico e as forças que atuam aerodinamicamente sobre ele. E, assim, compreender os distúrbios de forças do tipo: flexão, elevação, estiramento, capilares, etc., envolvidos em cada diferente processo. A Figura 2.2 representa as coordenadas cilíndricas para posicionar uma fibra em movimento no ar [34].

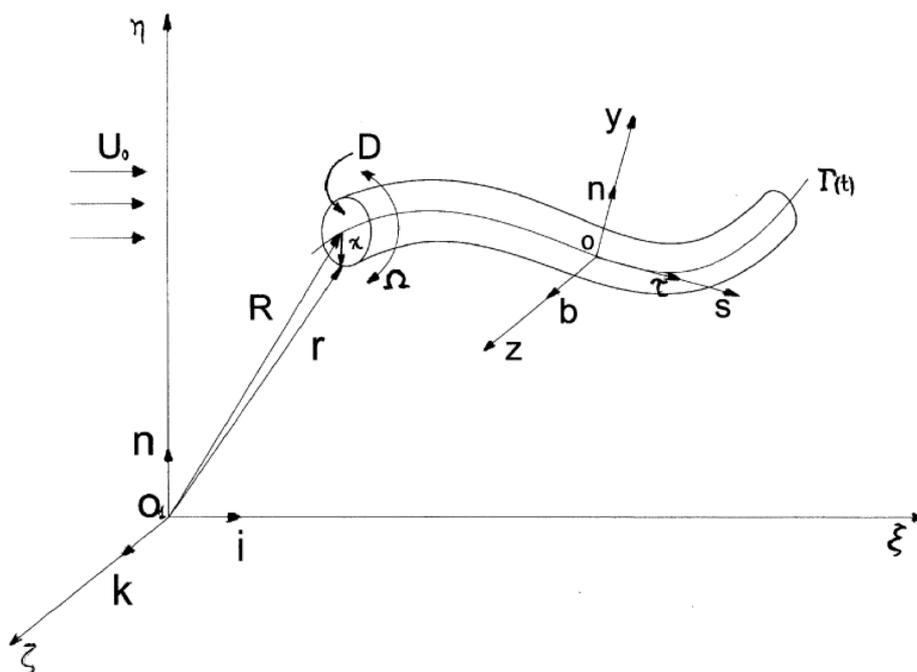


Figura 2.2 – Segmento de um jato [34].

Na Figura 2.2, acima, há duas velocidades: a primeira, representada por  $U(s, t)$ , é o movimento de um ponto com coordenadas fixas  $(y, z, s)$ , o qual demonstra a velocidade paralela associada ao jato de ar comprimido; e, a segunda, representada por  $V(s, t)$ , é a velocidade associada à partícula de fluido, localizada no centro de gravidade da seção transversal da solução polimérica. Como a solução polimérica é delgada e possui uma determinada viscosidade, pode-se desprezar a velocidade no centro da seção transversal

que é não linear e está relacionada aos eixos  $y$  e  $z$ . O perfil de velocidade é representado como uma superposição do movimento de translação, rotação de corpo rígido e outras deformações. A velocidade angular que atua na seção transversal é importante para o balanço da quantidade de energia e é representada por  $(\Omega)$  [34].

Outra notação importante é a diferença entre as velocidades em relação ao vetor unitário tangente ao eixo do jato, assim  $W = (V_\tau - U_\tau)$ . Além disso, há um fluxo de massa com uma densidade  $\rho$  específica entre as duas seções transversais,  $s_1$  e  $s_2$ . Esta taxa de mudança na massa é igual à diferença do fluxo de massas por essas seções transversais, e como  $s_1$  tende a  $s_2$ , é possível, desta forma, obter uma equação diferencial contínua para o jato em um sistema incompressível.

$$\frac{\partial \rho \lambda f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial s} \left[ \rho \int (V_\tau - U_\tau) dS \right] = 0 \quad 2.10$$

Neste caso, a área  $f$  na seção transversal é considerada circular com um raio  $(a)$ , sendo que a taxa de variação de estiramento,  $\lambda = \left| \frac{\partial R}{\partial s} \right|$ , com  $R(s,t)$ , é o vetor posição do jato no eixo  $\Gamma(t)$ . A tensão atuando sobre a seção transversal do jato, denotada por  $\sigma_\tau(x, s, t)$ , representa primeiramente as forças  $(F)$  por unidade de massa e também a distribuição de cargas sobre a superfície lateral do fluido.

Sendo  $(q)$  a densidade de forças lineares aplicada ao eixo do jato, e  $(m)$  a quantidade de movimento por unidade de comprimento do eixo do jato. Desta mesma forma,  $P_\tau, Q$  e  $M$  representam, respectivamente, as forças viscoelásticas internas e longitudinais de cisalhamento e tensão do momento na seção transversal do jato, respectivamente.

A força total aerodinâmica é composta por duas forças: a primeira, de origem no processo de elevação (*lift forces*), é distribuída longitudinalmente na fibra, e a segunda é constituída pelas forças de arraste originárias do fluxo de ar do jato na direção longitudinal, desta forma a  $q_{total} = \mathbf{n}q_{total,n} - \boldsymbol{\tau}q_{total,\tau}$ .

Com as considerações acima, as equações para o balanço de massa, quantidade de movimento e quantidade de conservação de energia podem ser reescritas da seguinte maneira [34,35,57]:

$$\frac{\partial \lambda f}{\partial t} + \frac{\partial Wf}{\partial s} = 0, \quad f(s, t) = \pi a^2 \quad 2.11$$

$$\frac{\partial \lambda f\mathbf{V}}{\partial t} + \frac{\partial Wf\mathbf{V}}{\partial s} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial s} (P_\tau + Q) + \lambda \mathbf{f}\mathbf{g} + \frac{\lambda}{\rho} \mathbf{q}_{total} \quad 2.12$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda \mathbf{K}}{\partial t} + \lambda [\boldsymbol{\tau} \times \mathbf{j}_2 - k\mathbf{U} \times (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{j}_1 + \delta \mathbf{j}_1)] + \frac{\partial}{\partial s} (W\mathbf{K}_1 + \mathbf{j}_3 \times \mathbf{V}) \\ = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial s} + \frac{\lambda}{\rho} \boldsymbol{\tau} \times \mathbf{Q} + \mathbf{m} \frac{\lambda}{\rho} - \lambda k\mathbf{j}_1 \times \mathbf{F} \end{aligned} \quad 2.13$$

A Equação 2.11, ao se igualar as partes percebe-se que a variação de massa, em função da sua variação com o tempo diminui, enquanto que o segundo termo é o inverso da variação de massa em relação à velocidade num determinado espaço. E a Equação 2.12 mostra que as velocidades em relação à mudança de área e tempo estão relacionadas com as forças atuantes no jato em função de sua densidade.  $\lambda = \left| \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial s} \right|$  é o fator de estiramento e  $\mathbf{g}$  é a aceleração da gravidade, sendo  $\mathbf{R}(s, t)$  o vetor posição do eixo do jato,  $\mathbf{V}(s, t)$ , o vetor de velocidade absoluta do polímero no jato,  $P(s, t) = f(\tau_{\tau\tau} - \tau_{nn})$  é a magnitude das forças viscoelásticas interna e longitudinal na seção do eixo do jato,  $(\boldsymbol{\tau})$  é o vetor tangente unitário do eixo do jato, e  $\tau_{\tau\tau}$ ;  $\tau_{nn}$  são tensões de desvio no sentido longitudinal e normal,  $q_{Total}$  são todas as forças aerodinâmicas aplicadas pelo gás circundante para uma unidade de comprimento.

Baseado nestes modelamentos para as ações das forças aerodinâmicas em jatos livres, foi possível desenvolver análises matemáticas teóricas e práticas sobre a dinâmica de produção de nanofibras para a técnica de fiação por sopro. Sinha-Ray et al. [36] realizaram um experimento para a velocidade

do gás comprimido a  $230 \text{ ms}^{-1}$  e um Reynolds de 7665. Os redemoinhos gerados possuíam comprimentos de onda diferentes em relação à distância da fonte geradora. Segundo os autores, para uma distância de 1 cm da fonte, o comprimento de onda era de  $\lambda = 0,014 \text{ cm}$ , e para uma distância de 10 cm, o comprimento de onda foi de  $\lambda = 0,14$ . A velocidade do jato do gás comprimido com frequência na ordem de  $10^3 \text{ Hz}$  impactou na formação de perturbações por flexão no elemento de fluido. Estes valores estão relacionados com o tempo de relaxamento do polímero e ao seu parâmetro de viscosidade na condição de afinamento do segmento de um jato por cisalhamento.

A força de tração exercida sobre o segmento de um jato ou filamento pode ser analisada como a quantidade de força de dragagem imposta pelo fluxo de ar comprimido em relação à distância do filamento. A distribuição dessas forças é denominada como  $q_\tau$  ou  $q$ , as quais são impostas sobre o fluido, tanto pelo ar circundante, quanto por autoindução, como no caso de forças elétricas causadas a partir da repulsão de Coulomb em diferentes partes da superfície do jato [58]. Assim, para fibras produzidas pela técnica de fiação de soluções por sopro (SBS), ou eletrofiadas (*Electrospinning*), as distribuições das forças seguem as Equações 2.14 e 2.15 [20,58].

$$q_\tau = c\pi a\rho_g(U_g - V)^2 \left[ \frac{2(U_g - V)a}{\nu_g} \right]^{-0,81} \quad 2.14$$

$$\mathbf{q} = -e^2 \ln\left(\frac{L}{a}\right) k\bar{\mathbf{n}} \quad 2.15$$

Onde  $a$  é o raio da seção transversal,  $\rho_g$  e  $\nu_g$  são a densidade e a viscosidade cinemática do gás, e  $(U_g - V)$  é a diferença entre as velocidades relativas do gás e do jato polimérico. E,  $(e)$  é a carga elétrica na superfície do jato por unidade de comprimento, onde  $(L)$  é o comprimento interrompido do jato ao longo do eixo; sendo  $k$  a curvatura,  $k\bar{\mathbf{n}}$  é a unidade do vetor na direção normal das forças atuantes [20,36,37,58]. Foi observado que o jato polimérico é gradualmente acelerado pela ação das forças de arraste, e, simultaneamente,

ocorre a redução no raio da fibra em relação ao aumento da distância percorrida por ela. Isto é uma consequência da instabilidade provocada por formas de onda durante a fiação [20,37,39].

O conhecimento sobre as forças exercidas no processo de fiação de nanofibras por diferença de campo elétrico contribuiu para a evolução da técnica ao longo da história. Há relatos, entre os séculos XVII e XIX, de trabalhos realizados com interações eletrostáticas em diversos materiais. A evolução lenta da técnica mostra que não houve uma necessidade comercial efetiva, podendo ser justificada pela baixa produtividade e restrições quanto ao uso de solventes [22]. Entre 1964 e 1969, Geoffrey Ingram Taylor produziu significativos avanços matemáticos na teoria de fiação por campo elétrico a partir de uma solução polimérica [22]. Seus modelos matemáticos sobre a forma de um cone formado pela solução antes de sofrer influência do campo elétrico ajudou no modelamento atual [22,59].

Recentemente, Yarin et al. [58] demonstraram que o processo de fiação não ocorre por perda de solvente com o aumento da carga elétrica e o aumento das forças repulsivas, a medida que a fibra reduz o seu diâmetro, fazendo com que ocorra um “espalhamento” sobre a superfície do coletor. Na verdade, o jato sofre uma instabilidade do tipo “chicoteamento” em função de perturbações semelhantes a longas ondas em uma coluna de um líquido, conduzida por forças elétricas e interações aerodinâmicas [58,60]. A instabilidade assimétrica dominada pela tensão superficial estava associada à instabilidade de Rayleigh, ou seja, haverá um rompimento do fluxo da solução polimérica em dimensões menores com o mesmo volume, mas em uma área superficial menor [59-63].

Além disso, Yarin et al. [58] demonstraram que para campos elétricos intensos, a instabilidade de Rayleigh tornava-se irrelevante. Neste sentido, uma instabilidade assimétrica e outra simétrica tornavam-se prevalentes devido a flutuações nos componentes dipolares na distribuição das cargas. À medida que o jato se distancia do ejetor ocorre o estiramento, e interações aerodinâmicas ocorrem ao mesmo tempo em que há o aumento da superfície do jato, com a redução do diâmetro e o aumento da densidade elétrica. A instabilidade do jato por flexão e “chicoteamento” (*bending/whipping*) é crucial

na formação das nanofibras, sendo que Fridrikh et al. [64] desenvolveram uma equação para prever o diâmetro final do jato.

Yarin et al. [58] utilizaram-se dos conceitos da dinâmica de vórtices finos em fluidos para descrever um paralelo ao calcular as forças elétricas em um elemento de um jato eletrificado. Desta forma, a força normal (lateral) atuando sobre o elemento do jato é a soma das forças elétricas e tensões superficiais. Sendo assim, o processo depende de uma série de variáveis, entre elas: o campo elétrico aplicado, a taxa de injeção da solução, a distância do bico ejetor, o tipo de coletor e material, etc.

A estrutura necessária para obter nanofibras pela técnica de *Electrospinning* dificulta algumas aplicações. Neste sentido, entender as diferenças entre *Electrospinning* e SBS é muito importante. Esta análise foi realizada por Oliveira et al. [65], que observaram que havia uma diferença no diâmetro das fibras de PLA quando comparadas entre as técnicas de SBS e *Electrospinning*. As fibras produzidas pela técnica de fiação por sopro possuíam uma distribuição de diâmetros menores que as fibras produzidas pela técnica *Electrospinning*. A técnica de SBS consiste em utilizar um fluxo de ar comprimido em um tubo coaxial, semelhante ao utilizado pela técnica de *Meltblowing*. O elemento de fluido está sujeito às mesmas forças aerodinâmicas de arraste e de flexão discutidas para o processo *Meltblowing*, porém, por se tratar de uma solução polimérica, outras variáveis referentes ao solvente e sua viscosidade, são semelhantes ao *Electrospinning*. Desenvolvida por Medeiros et al. [24], a técnica consiste em injetar uma solução polimérica a baixíssimas velocidades por um tubo com a espessura de uma agulha localizada no centro do tubo coaxial. Pelo tubo externo, um jato de ar comprimido acelera a solução em direção a um anteparo para formar um TNT.

Os modelos desenvolvidos e apresentados acima foram realizados em fluxos turbulentos de um gás a altas velocidades com o fluxo linear. Em nenhum momento houve alguma consideração a respeito de um fluxo rotacional sobre o elemento de fluido polimérico.

## 2.4 Dinâmica de fluidos – Fluxos lineares e rotacionais

O método mais comum para descrever o escoamento de um fluido é fixar um ponto geométrico  $P(x_p, y_p, z_p)$  num local no espaço, definido como domínio de escoamento, e medir o que entra e sai deste espaço em termos de variáveis de campo, ou seja, medir a pressão, velocidade, aceleração, e outras propriedades da partícula de fluido, naquele instante ( $t$ ). Assim, as grandezas passam a ter funções tanto no espaço como no tempo  $G = G_e(x_p, y_p, z_p, t)$ . Essa forma de analisar o campo de escoamento é denominada Euleriana. A utilização do conceito de partícula de fluido permite identificar quais movimentos são possíveis de serem obtidos em função das propriedades naquele espaço. A outra forma muito utilizada é acompanhar uma partícula em seu movimento, a partir de uma posição inicial ( $A$ ) ao longo de sua trajetória. E, em cada instante, encontrar o valor de suas grandezas físicas. Essa forma de análise é chamada de descrição Lagrangeana [51-54].

Para se determinar a distribuição de grandezas específicas no campo de escoamento é preciso utilizar a análise diferencial do escoamento. É necessário entender quais deformações ou movimentos dos elementos de fluido estão agindo naquele ponto específico. Neste sentido, são possíveis quatro tipos de movimentos de um elemento de fluido, quando estes são tratados como corpos rígidos, os quais são: (1) translação, indicada através da velocidade  $\vec{V}$  e aceleração  $\vec{a}$ ; (2) rotação, indicada pela velocidade angular  $\vec{\omega}$ ; (3) deformação linear, indicada pela taxa de deformação  $\vec{\epsilon}$ ; e, (4) deformação por cisalhamento, indicada pela taxa de deformação angular  $\vec{\gamma}$ . Na prática, todos ocorrem ao mesmo tempo [66,67].

De uma forma geral, as equações são desenvolvidas para fluidos onde os escoamentos são estáveis e incompressíveis. Nos casos dos gases são considerados incompressíveis aqueles que se deslocam com velocidades de Mach  $< 0,3$ , sendo para o ar velocidades menores que 100 m/s. O escoamento do ar na técnica SBS atinge velocidades subsônicas, abaixo de 180 m/s [34] e, portanto, esta aproximação não pode ser usada.

### 2.4.1 Fluxos lineares

No SBS, o ar comprimido flui no mesmo eixo axial da solução polimérica, denominado como tubo coaxial. A configuração desta geometria é anular quando é vista por um corte transversal ao fluxo, ou seja, os jatos anulares turbulentos têm o formato de um anel. O anel de ar neste processo é definido pelo perímetro externo do tubo interno, por onde a solução polimérica flui, e pelo perímetro interno do tubo externo, por onde o ar comprimido flui.

O conhecimento desta geometria é muito importante porque diversos problemas de engenharia, referentes ao escoamento de um fluido em dispositivos, podem ser resolvidos ao se definir um determinado sistema, denominados como volume de controle ( $VC$ ) ou uma superfície de controle ( $SC$ ). Nestes sistemas, pode-se identificar e estabelecer equações que representam as mudanças de massa e energia, as quais entram e saem do sistema e cruzam as fronteiras estabelecidas.

As forças que atuam no volume de controle ( $VC$ ) e na superfície de controle ( $SC$ ) são constituídas por forças de campo e forças de superfícies, as quais, genericamente, podem ser escritas da seguinte forma:

$$\sum \vec{F} = \sum \vec{F}_{gravidade} + \sum \vec{F}_{pressão} + \sum \vec{F}_{viscosas} + \sum \vec{F}_{outras} \quad 2.16$$

$$\sum \vec{F} = \sum \vec{F}_{corpo} + \sum \vec{F}_{superficie} = \int_{CV} \rho \vec{g} dV + \int_{CS} \sigma_{ij} \vec{n} dA \quad 2.17$$

$$\sum \vec{F} = \frac{d}{dt} \int_{CV} \rho \vec{v} dV + \int_{CS} \rho \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dA \quad 2.18$$

O primeiro termo do lado direito da Equação 2.16 representa a força relacionada com a ação da gravidade, e os outros termos representam as forças de superfície.

O balanço de quantidade de movimento para o SBS é apresentado na Equação 2.14, onde o fluido sofre ações da velocidade de injeção da solução  $V$ , da área da seção transversal  $f$  e do seu raio  $a$ , com uma densidade da solução polimérica  $\rho$ , tensões longitudinais  $\sigma_{xx}$ , as quais são as forças aerodinâmicas que puxam o fluido na direção axial, onde  $c$  é uma constante empírica,  $\rho_a$  é a densidade do ar e  $U_a$  é a velocidade absoluta do ar na direção axial. As forças impostas são representadas por  $q_\tau$ , definidas na Equação 2.14. O fluxo de ar tem uma característica turbulenta e isotérmica [34].

A turbulência é uma característica do escoamento e não do fluido, e é um fenômeno altamente difusivo, rotacional e dissipativo. A turbulência acontece para altos números de Reynolds, tem um espectro de energia alto e é um fenômeno de difícil previsibilidade [68].

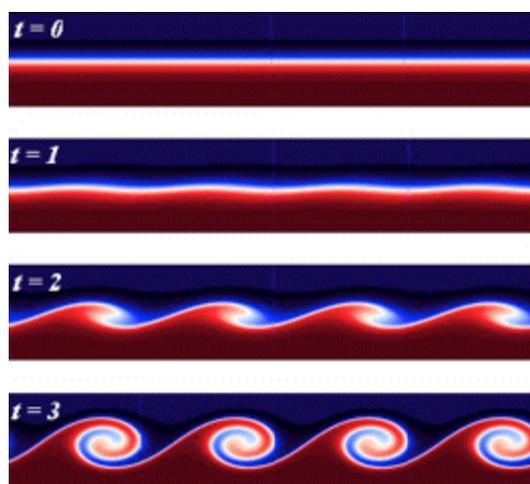


Figura 2.3 – Camada de mistura em desenvolvimento temporal [68].

O conceito desenvolvido por Reynolds, para um escoamento turbulento, é que qualquer grandeza física que caracteriza o campo de escoamento instantâneo, como, por exemplo, velocidade, massa específica, pressão e temperatura, possui um valor médio ( $\bar{U}$ ) e um flutuante ( $u$ ), os quais irão definir o valor instantâneo ( $U$ ). O valor médio de uma flutuação é zero ( $\bar{u} = 0$ ).

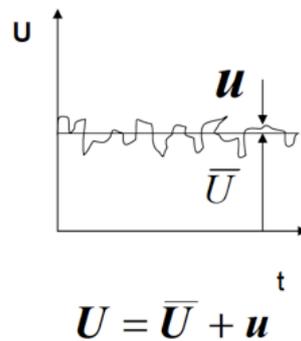


Figura 2.4 – Representação gráfica das flutuações de velocidade em função do tempo, sendo  $U$  (velocidade instantânea),  $\bar{U}$  (velocidade média) e  $u$  (flutuação da velocidade) [68].

Assim, cada grandeza física pode ser decomposta na soma de suas componentes médias e flutuantes. E, por ser um procedimento onde as medidas são feitas no tempo, é possível correlacioná-las com as flutuações de velocidade, as quais irão compor o tensor de Reynolds, descrito na Equação 2.20 [68].

$$\tau_{ji} = \overline{u_i u_j} = -\rho \begin{bmatrix} \overline{u^2} & \overline{uv} & \overline{uw} \\ \overline{vu} & \overline{v^2} & \overline{vw} \\ \overline{wu} & \overline{wv} & \overline{w^2} \end{bmatrix} \quad 2.20$$

Os elementos na diagonal representam a componente de tensão normal, enquanto que os demais termos representam as tensões de cisalhamento. A soma dos elementos da diagonal resulta na quantidade de energia por unidade de massa, ou seja, é a energia cinética turbulenta específica,  $k = \frac{1}{2} \overline{u_i u_i}$ . O tensor de Reynolds é o termo desconhecido que precisa ser modelado.

Há duas metodologias usuais para fazer esta modelagem. A primeira é através da viscosidade turbulenta, proposta por Joseph Boussinesq, em 1877, cuja proposta foi baseada na associação da viscosidade com as características

do fluido, do escoamento e da geometria do problema. A segunda é por meio da introdução de equações de transporte para o tensor de Reynolds.

Nos processos de modelagem usando FLUENT 6.0 [69], uma das formas mais comuns de modelar o tensor de Reynolds é pela viscosidade turbulenta, ou seja, aplicando os conceitos de energia cinética turbulenta e da sua dissipação viscosa com equações do tipo  $(k - \varepsilon)$ . Nessas equações,  $(\nu_t)$  é a viscosidade cinemática turbulenta,  $(c_\mu)$  é uma constante,  $(k)$  é a energia cinética turbulenta e  $(\varepsilon)$  é a dissipação viscosa, sendo que estes dois últimos são calculados através de equações de transporte [68].

$$\nu_t = c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad 2.21$$

Desta forma, as equações para energia cinética turbulenta  $k$  e a taxa de dissipação viscosa específica  $(\varepsilon)$  são apresentadas da seguinte forma:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{U}_j k) = \overline{u_i u_j} \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] - \varepsilon \quad 2.22$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{U}_j \varepsilon) = -C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \overline{u_i u_j} \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad 2.23$$

Onde,  $C_{\varepsilon 1} = 1,44$ ;  $C_{\varepsilon 2} = 1,92$ ;  $c_\mu = 0,09$ ;  $\partial k = 1,0$  e  $\partial \varepsilon = 1,3$ .

Outro modelo para simular o fluxo turbulento é o modelo de tensão de Reynolds (*Reynolds Stress Model*, RSM), o qual é baseado na modelagem das equações de transporte para os elementos de tensor de Reynolds. A equação representa o tensor em relação ao transporte convectivo, escoamento médio, distribuição de energia, tensão turbulenta por efeito difusivo e efeitos viscosos [68].

A simulação é muito útil para identificar equações que representam a realidade com custos reduzidos, já que a construção de matrizes e moldes com diferentes geometrias é muito cara. O uso de *softwares* como o FLUENT 6.0

[69] tem a proposta de simular a realidade. Porém, é necessário encontrar as equações que possam ser alteradas para que a simulação se aproxime ou represente esta realidade.

As técnicas de sopro de fluidos poliméricos, tanto em estado fundido (*Meltblowing*), quanto dissolvidos em solventes (*Solution Blow Spinning*), que utilizam o ar comprimido, precisam ser tratadas como um fluxo turbulento. Ambas são técnicas que usam comumente o ar comprimido a velocidades subsônicas para provocar a formação das microfibras.

O jato de ar comprimido pode ser classificado em função da geometria que os forma, sendo que quando o orifício é circular (SBS) produz jatos redondos, e quando é retangular (*Meltblowing*) produz jatos planos ou retangulares. A Figura 2.5 mostra a configuração genérica para um jato circular e os movimentos característicos em cada região [68].

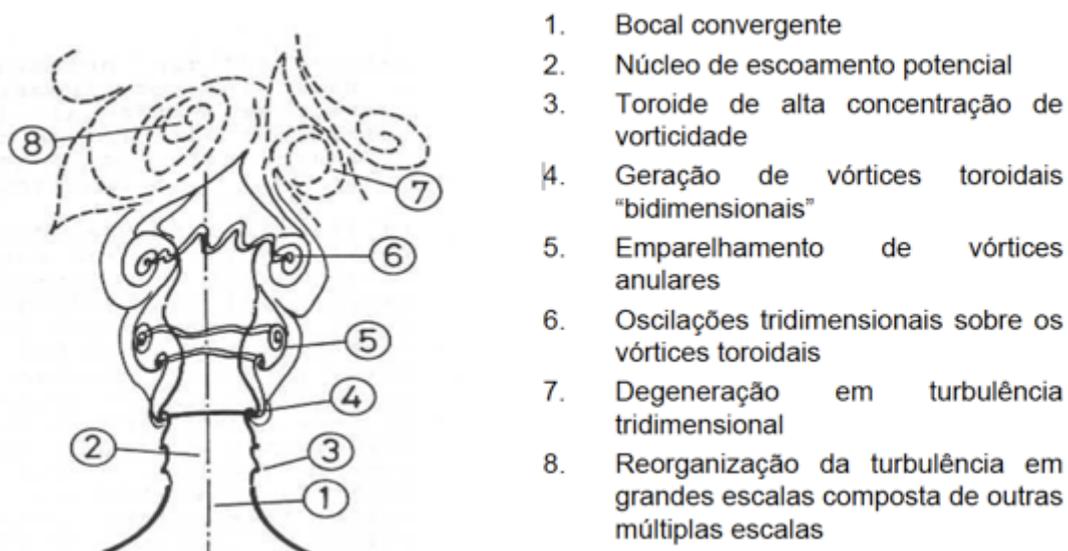


Figura 2.5 – Representação gráfica de um jato redondo de um tubo circular [68].

O estudo do escoamento de fluidos nos processos de fiação se utiliza de equações de viscosidade turbulenta ( $k - \epsilon$ ), ou da modelagem do tensor de Reynolds (RSM). Os estudos mais recentes sobre o comportamento do fluxo do ar comprimido, nos bicos dos dispositivos do SBS, basearam-se nos estudos feitos para a técnica *Meltblowing*, tanto para as matrizes do tipo *slot*

*dies*, chamadas de *Exxon dies*, quanto para *Annular dies*, conhecidas como *Schwarz dies* [70,71].

Krutka et al. [70] estudaram o comportamento do perfil da turbulência com matrizes do tipo *Exxon* para velocidades do ar comprimido abaixo de 100 m/s, ou seja, as equações consideraram o ar comprimido incompressível para os dois tipos de *slot dies*. O primeiro, definido como *Blunt die*, foi confeccionado com dois canais de jatos de ar separados entre si por uma determinada distância, e com um canal central por onde o polímero fundido foi ejetado. A outra matriz, conhecida como *Sharp die*, foi por onde os dois canais de ar se juntaram na superfície da matriz, sendo que o canal de injeção do polímero fundido ficava no interior da matriz. A Figura 2.6 demonstra a forma genérica das matrizes e o detalhamento de cada uma [70].

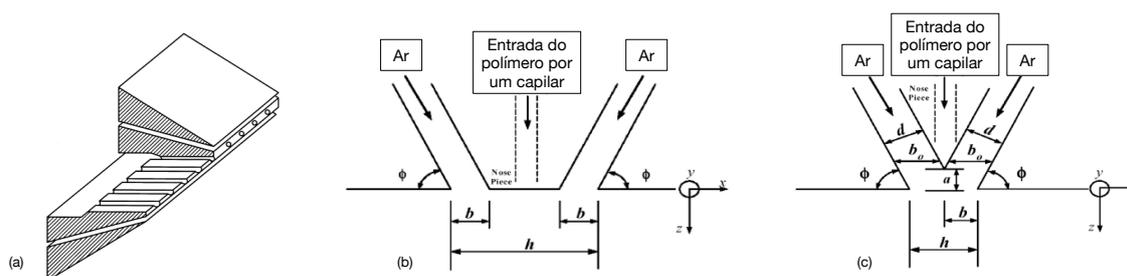


Figura 2.6 – (a) Representação esquemática da matriz do tipo *slot-die*; (b) e (c) representam as duas geometrias estudadas por Krutka et al., *Blunt die* e *Sharp die*, respectivamente [70].

Krutka e Moore et al. [70,71] conseguiram uma boa correlação quantitativa entre a velocidade no centro do jato modelado em relação aos dados experimentais, permitindo simular diferentes ângulos para os canais. A Figura 2.7 apresenta o perfil do fluxo da velocidade e uma análise da tensão de Reynolds próxima à superfície, demonstrada pela letra B [70].

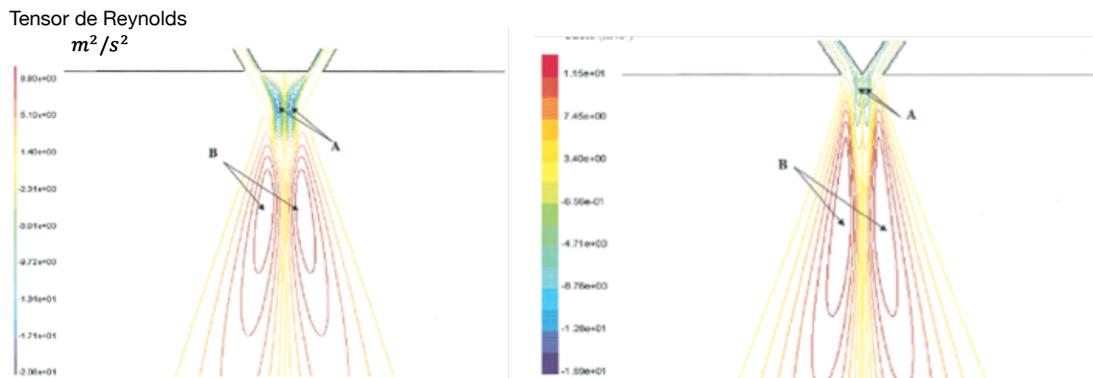


Figura 2.7 – Contornos da tensão de Reynolds para as duas matrizes (à esquerda, *Blunt die*, à direita, *Sharp die*) e a posição do tensor de Reynolds (B) [70].

Com relação às matrizes anulares do tipo *Schwarz dies*, Moore et al. [71] desenvolveram estudos computacionais sobre a simulação e o comportamento dos fluxos de ar comprimido para estas matrizes. Utilizaram o *software* FLUENTE 6.0 [69] com um pacote de fluxo turbulento através do modelo de tensão de Reynolds (RSM). O estudo se concentrou no fluxo de ar comprimido para diferentes velocidades sem a presença do polímero fundido no processo.

Na Figura 2.8, encontra-se uma representação da matriz anular (a) e um gráfico sobre o comportamento da velocidade do ar comprimido na linha central (b). A energia cinética turbulenta adimensional  $k/V^2$  foi calculada para diferentes velocidades.

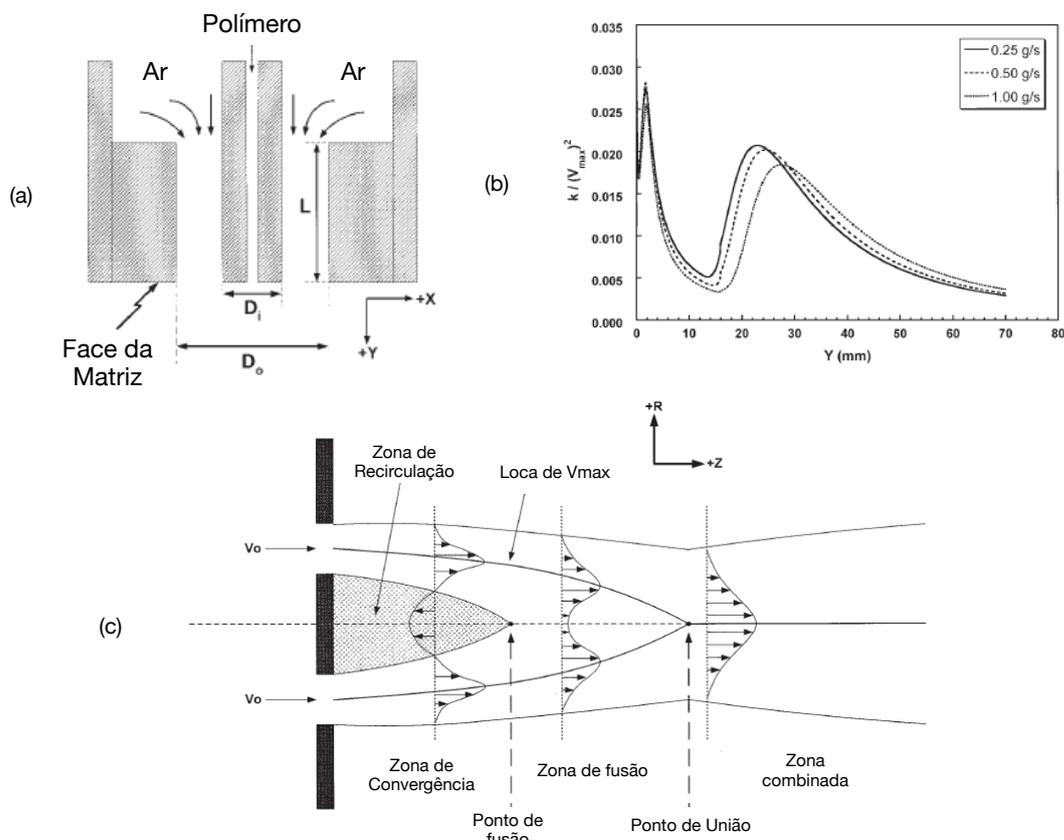


Figura 2.8 – (a) vista de uma seção transversal de uma matriz anular; (b) energia cinética turbulenta ( $k$ ) adimensional na linha central em função das vazões; (c) diagrama do fluxo de ar de uma jato circular anular, semelhante ao usado em SBS [71].

A simulação mostra o comportamento do modelo quando o ar é incompressível, a 0,2 Mach, e compressível entre 0,4 e 1,0 Mach. Há um deslocamento da curva na direção do fluxo. Pode-se observar que o comportamento da curva está relacionado com a zona de convergência, zona de mistura e zona combinada, representado no diagrama (c). Um efeito observado, é que a distância entre a face da matriz e onde ocorreu a reversão do fluxo aumenta com o aumento da velocidade. A parede interna numa matriz anular gera mais turbulência do que as matrizes circulares, e a região de recirculação é uma característica da matriz anular.

Lou et al. [72] analisaram o dispositivo, descrito acima, tanto numericamente quanto experimentalmente para o SBS. O estudo numérico

utilizou as Equações 2.24 e 2.25, abaixo, assumindo o ar comprimido como um gás ideal com viscosidade constante e compressível por causa da velocidade do jato.

Para os dados experimentais, os autores trabalharam com uma solução polimérica de poliacrilonitrila com ( $M_w \approx 70000$ ). O estudo abrangeu o comportamento do escoamento da solução polimérica por arraste aerodinâmico para as condições de -2; 0; 2 e 4 mm de distância da protrusão da agulha central em relação ao final do tubo externo, por onde um jato de ar comprimido foi expelido a velocidades subsônicas.

Os resultados mostraram uma redução no diâmetro médio das fibras, além de uma maior uniformidade com o aumento da velocidade do ar comprimido, considerada uma consequência de uma maior turbulência. Entretanto, a morfologia do TNT obtido para a mais alta taxa de pressão provocou a formação de fibrilas, deixando a morfologia desigual em relação às anteriores, e com um menor controle sobre esta.

A abordagem CFD (*Computational Fluid Dynamics*), junto com o modelo numérico semi-empírico para o escoamento turbulento padrão  $k - \varepsilon$ , foram as técnicas utilizadas nesta análise [72], onde  $k$  representa a energia cinética turbulenta e  $\varepsilon$  representa a taxa de dissipação, negligenciando os efeitos da gravidade na análise.

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + 2\mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - 2\rho\varepsilon M_t^2 \quad 2.24$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\varepsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + 2C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon \left( \frac{\varepsilon}{k} + 1 \right) \quad 2.25$$

A viscosidade turbulenta,  $\mu_t$  é calculada em função de  $k - \varepsilon$ , assim:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}.$$

Este modelo está em consonância com o modelo desenvolvido para *Schwarz dies*, ou seja, ocorre o campo de vetores amplificados próximo à saída do bico da agulha interna que mostra uma região com pressão subatmosférica, conforme ilustrado na Figura 2.9.

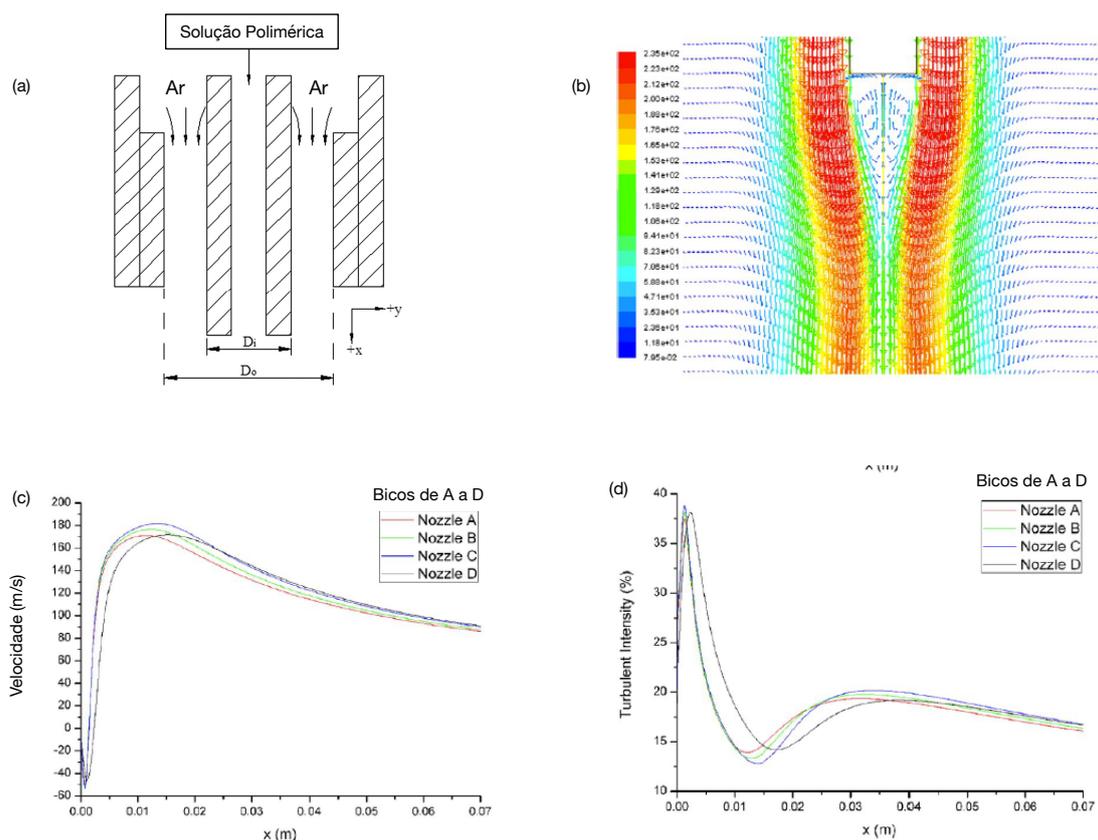


Figura 2.9 – (a) diagrama de uma seção transversal do bico anular protrusado; (b) campo vetor velocidade amplificado próximo à região da saída de ar; (c) e (d) efeito da configuração do bico anular sobre o campo de velocidade e intensidade turbulenta para diversas protrusões em 1363 atm. [72].

#### 2.4.2 Fluxos rotacionais

Os movimentos de corpos rígidos podem ser considerados como uma combinação de movimentos, as quais são representadas por equações de momento linear e rotacional. Os movimentos rotacionais são caracterizados por

terem todos os pontos de um escoamento se movendo na forma de um círculo em torno de seu eixo. Um bom exemplo são os dispositivos que usam o ar comprimido para separar o ar quente do frio, e para isso usam um tubo de vórtice, denominado de *Ranque-Hilsch Vortex Tube* (RHVT) [01,40], conforme ilustrado na Figura 2.10.

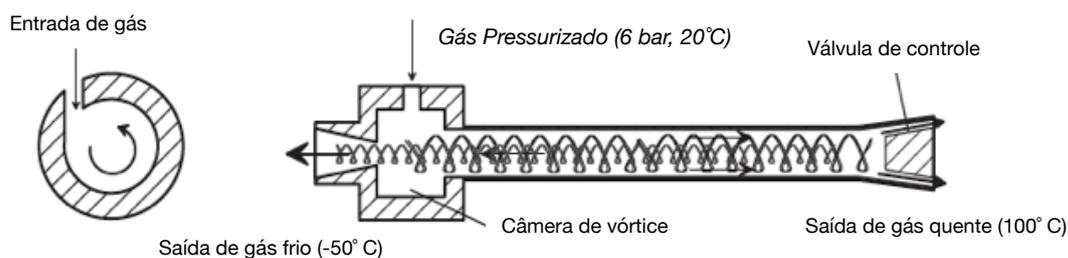


Figura 2.10 – Diagrama esquemático de um tubo de vórtice de Ranque-Hilsch padrão [73].

O que caracteriza a vorticidade e a rotacionalidade é o vetor vorticidade ser diferente de zero, além disso, seu módulo é o dobro da velocidade angular e aponta para a mesma direção. Assim, a vorticidade é uma medida da rotação de uma partícula de fluido. No caso dos tubos RHVT, estes possuem um fluxo rotacional intenso devido ao fluxo de jatos de ar a velocidades subsônicas. O contato do ar com a parede provoca uma fricção, resultando numa diferença de velocidade entre o centro e a camada próxima à parede. Isto faz com que ocorra a transferência de energia térmica do centro para a periferia [74].

O fluxo rotacional pode ser observado em diversos lugares, como, por exemplo, nos casos dos turbos maquinários, no escoamento com transferência de calor e nos equipamentos para fiação de fios têxteis do tipo *Murata Vortex Spinning* (MVS) [01,75,76]. A rotação dos elementos de fluido também está associada a esteiras camadas limites. Os efeitos rotacionais e a energia gerada são elementos críticos para o sucesso destes equipamentos. Para exemplificar, o movimento rotacional pode ser comparado a um carrossel, onde a criança permanece com a mesma orientação em relação ao centro [66].

O fluxo rotacional tem um papel muito importante na indústria têxtil e pode ser evidenciado através de equipamentos como o MVS. Este

equipamento utiliza o ar comprimido em um fluxo rotacional para entrelaçar fibras externas no processo de fiação. Este processo permite obter fios contínuos de alta resistência. A resistência do fio está diretamente relacionada à geometria do equipamento e como o escoamento rotacional do ar é obtido [01,76].

Com o intuito de verificar se o movimento helicoidal ocorre nas fibras, assim como o efeito da intensidade, Pei e Yu [76] desenvolveram uma simulação utilizando o modelo padrão  $k - \varepsilon$ . O dispositivo desenvolvido para a fiação de fios têxteis possuía dois microcanais de 4 mm de diâmetro, posicionados com um ângulo de  $70^\circ$  em relação ao eixo axial, a uma velocidade do ar de 200 m/s na entrada e 90 m/s em contato com as fibras na formação do fio. Essa configuração produziu uma maior eficácia no processo de fiação de tecidos em equipamentos (MVS) tanto em função do aumento da velocidade quanto ao ângulo de torção, conforme representado pela Figura 2.11. A fibra apresentou movimento helicoidal com uma forma de “flapping” do tipo onda, e a intensidade da torção pôde ser expressa pela amplitude e pela frequência de rotação [76].

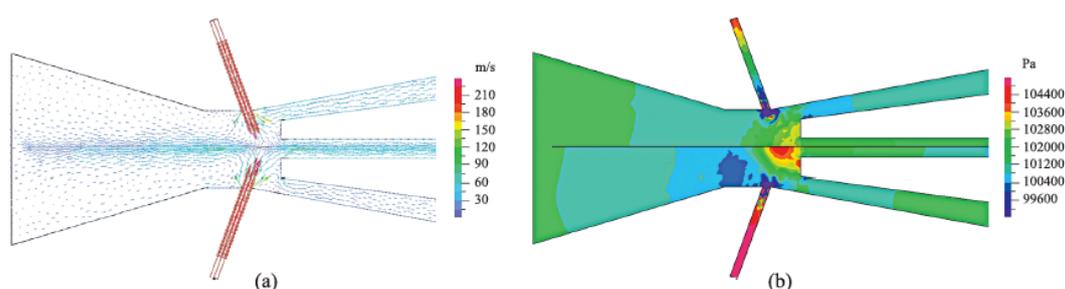


Figura 2.11 – Modelamento matemático do comportamento do fluxo – vetores de velocidade e contornos de pressão [76].

Zou et al. [01] também estudaram a resistência da torção na fabricação de fios de tecidos através de um fluxo rotacional. Neste trabalho, foram produzidos quatro microcanais com diâmetros de 0,5 mm cada e perpendiculares entre si. Esta configuração foi ajustada a três diferentes câmaras com diâmetros de 4,1; 4,8 e 5,1 mm, formando, desta forma, diferentes possibilidades de fluxos rotacionais. A velocidade do ar nos

microcanais foi de 200 m/s e a força de torção aumentou com a diminuição do diâmetro das câmaras (Figura 2.12).

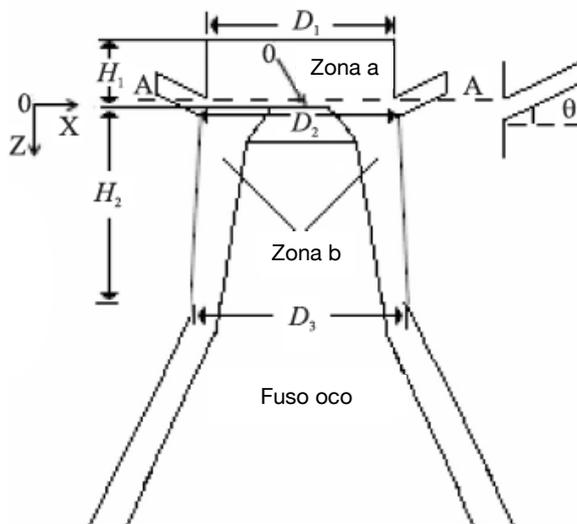


Figura 2.12 – Vista frontal do equipamento desenvolvido para o modelamento computacional em CFD de um dispositivo rotacional para MVS [01].

Na mesma linha de trabalho, Hoseinpoura, Shaikhzadeh Najar e Jooybaric [75] pesquisaram dispositivos para um processo de fiação denominado *Rotor-Jet Spinning Method* (RJSM), semelhante ao MVS. Neste dispositivo, a formação de fios contínuos a partir de fibras curtas foi produzida em uma câmara com quatro microcanais posicionados perpendicularmente entre si, em diferentes ângulos de entrada do ar na câmara de torção. Em seu estudo, a direção da entrada do ar foi fator importante para obter um aumento na resistência à tração. Os autores trabalharam com três dispositivos no sentido contrário ao movimento de formação do fio e um no sentido da fiação. Os fios foram fiados em ângulos de 90, 60 e 30° em relação ao eixo axial de formação da fibra. O fluxo de ar rotacional, no mesmo sentido de formação do fio e com um ângulo de 90°, foi o que apresentou resultados maiores em relação ao aumento de resistência à tração do fio, resistência à abrasão e torção e menor alongamento.

Outro equipamento que se utiliza de fluxos rotacionais é o RHVT. Este equipamento foi desenvolvido por um metalurgista e físico francês chamado

Georges Ranque, em 1934, com a finalidade de separar a temperatura em duas direções [39,40]. Nele, o ar comprimido a altas velocidades é escoado tangencialmente a uma parede interna fixa de um tubo cilíndrico. E, devido ao atrito entre o ar e o tubo, a velocidade no centro do tubo é maior do que a do ar próxima à parede. Como resultado, o ar no centro transfere energia para o ar próximo à parede. Por causa do seu desenho construtivo, o ar quente próximo à parede sai por um lado, enquanto o ar frio sai no sentido oposto, separando desta forma a temperatura.

O RHVT consegue atingir temperaturas mínimas de até  $-46^{\circ}\text{C}$ , e temperaturas máximas de até  $+127^{\circ}\text{C}$ . Estes equipamentos podem ter várias configurações, podendo suas vazões oscilarem entre 3,5 a  $250\text{ m}^3/\text{h}$ , e suas pressões de entrada variarem entre 1 e 10 bar [40].

Rafiee e Sadeghiazad [38] utilizaram o *software* FLUENT 6.0 [69] com o modelo de tensão de Reynolds (LRR-IP) para estudar os fluxos rotacionais turbulentos. Analisaram os altos padrões de rotação e redemoinho, e desta forma, puderam prever os fluxos de ciclone, fluxos rotativos, etc., em uma estrutura exatamente igual à de um caso real. A velocidade do redemoinho chegou a  $305,4\text{ m/s}$  e sua velocidade axial foi de  $84,29\text{ m/s}$ , conforme ilustrado na Figura 2.13.

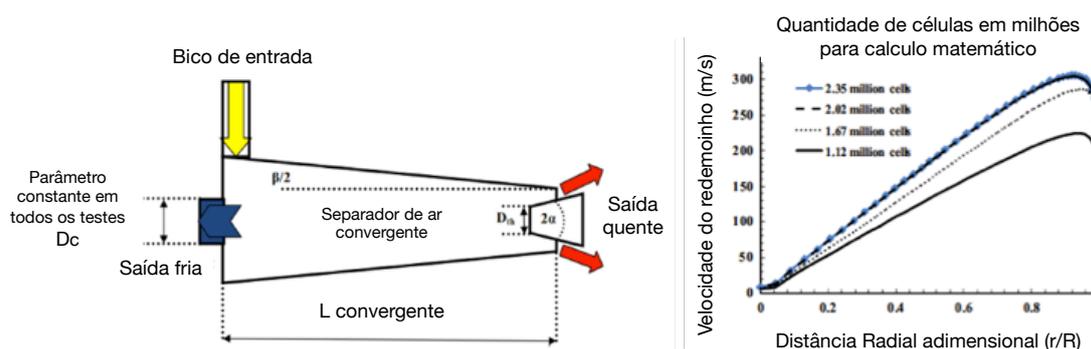


Figura 2.13 – Modelo e condições de contorno do equipamento e gráfico com velocidades máximas obtidas [38].

Bramo e Pourmahmoud [74] também fizeram simulações computacionais em relação ao comprimento e diâmetro dos tubos de vórtices, e concluíram que a *performance* que produzia a maior transferência de energia

foi para a relação 9,3 do L/D para um tubo de 106 mm. O equipamento obteve este desempenho com uma velocidade máxima do fluxo rotacional de 300 m/s e axial de 85 m/s, em um canal de entrada de ar com 1,41 mm de comprimento e altura de 0,97 mm. Os trabalhos com micro tubos de vórtices e *designs* diferentes relatados nos estudos [39,77] focaram nas características e *performances* para separar a temperatura. Em todos os trabalhos, a velocidade rotacional, os redemoinhos e os vórtices produzidos em função da forma como o ar penetra na câmara definiram a maneira para gerar energia cinética.

Ao se utilizar de microcanais para conectar uma câmara e uma abertura é preciso considerar os efeitos de compressibilidade do gás. O fluxo de gases em microcanais e sua velocidade de escoamento, em números de Mach (Ma), dependem das condições sofridas pelo gás, tais como: temperatura, velocidade próxima à subsônica, pressão, mudança de densidade, viscosidade do gás durante o fluxo através do micro canal e da rugosidade tanto na entrada quanto dentro do micro canal [66,78].

Nos casos onde Mach é menor que 0,3 ( $Ma < 0,3 = 100 \text{ m/s}$ ), os efeitos da compressibilidade do ar podem ser desprezados e este gás pode ser considerado como incompressível. Porém, acima deste valor o fluido pode tornar-se compressível. No caso de Mach acima de 0,3, todos estes fatores ocasionam uma redução no valor de Reynolds em microcanais, e a transição de um fluxo laminar para um fluxo turbulento pode ocorrer para Reynolds de 900 a 2000, dependendo das condições acima, além da relação de L/D do canal.

A queda de pressão em microcanais ocorre ao longo do comprimento do tubo, e é uma função da variação da viscosidade dinâmica, da velocidade longitudinal do gás e da sua geometria de entrada. Desta forma, o número de Reynolds para microcanais pode ser definido como uma função da relação da velocidade e geometria em relação à viscosidade cinemática do gás [78].

Tanto para RHVT, quanto para MVS, quantificar a quantidade de energia cinética é muito importante, porque ela está relacionada à eficácia do processo de transferência de calor e à capacidade de torção, respectivamente. No caso do RHVT, quanto maior a velocidade de entrada do ar comprimido para a

formação do redemoinho, maior a capacidade de transferência de energia do centro para a periferia. Ambos os métodos utilizam as mesmas equações de conservação do momento e energia, as quais estão descritas abaixo [38].

Para a quantidade de movimento:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) \quad 2.26$$

Para energia:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ u_i \rho \left( h + \frac{1}{2} u_j u_j \right) \right] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_j} + u_i (\tau_{ij})_{eff} \right], \text{ onde } k_{eff} = K + \frac{c_p \mu_t}{Pr_t} \quad 2.27$$

Por causa do efeito da compressibilidade do ar, é necessário ajustar as equações através da equação do gás ideal:  $p = \rho R$ , onde  $p$  é a pressão e  $R$  é a constante universal dos gases.

Análises de CFD também foram feitas para MVS e *Ranque-Hilsch*, e ambas se utilizaram dos valores da energia cinética,  $k$ , e da sua taxa de dissipação,  $\varepsilon$ . O escoamento foi considerado turbulento no desenvolvimento dos modelos em elementos finitos, e, desta forma, pôde-se analisar as geometrias em relação à eficácia do uso do escoamento rotacional. As equações oriundas das equações de transporte foram as mesmas e estão descritas abaixo [01,38,74]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_m \quad 2.28$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad 2.29$$

Nas equações acima,  $\rho$  é a densidade do ar comprimido,  $u_i u_j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) são os tensores das velocidades,  $\rho \overline{u'_i u'_j}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) são as tensões de Reynolds,  $p$  é a pressão,  $\mu_t$  é a viscosidade turbulenta,  $G_k$  representa a geração de energia cinética turbulenta devido ao gradiente de velocidade,  $G_b$  a geração de energia cinética turbulenta devido à flutuação, e que é negligenciada neste caso,  $Y_M$  representa a contribuição da flutuação existente em fluxos turbulentos, que neste caso é desprezada.  $C_{1\varepsilon}$ ,  $C_{2\varepsilon}$  e  $C_{3\varepsilon}$  são constantes e  $\sigma_k, \sigma_\varepsilon$  são os números adimensionais de Prandtl para  $k, \varepsilon$ , respectivamente. A relação entre a  $k, \varepsilon$  e  $\mu_t$  (viscosidade turbulenta) segue a Equação 2.30 [01,38,74].

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad 2.30$$

Onde  $C_\mu$  é uma constante, e os valores padrões utilizados para o escoamento rotacional nos trabalhos de Bramo e Pourmahmoud [74], Zou et al. [01] e escoamento linear nos trabalhos de Lou, Han e Wang [72] são os mesmos:

$$C_\mu = 0.09, C_{1\varepsilon} = 1.44, C_{2\varepsilon} = 1.92, \sigma_k = 1.00, \sigma_\varepsilon = 1.30$$

## 2.5 Técnicas de fiação por solução com poli(ácido láctico)

O poli(ácido-láctico) (PLA) é um poliéster alifático, biodegradável, compostável, biocompatível e polimerizado a partir de fontes renováveis com uma temperatura de transição vítrea entre 50 e 60°C. O PLA é um material amorfo com temperaturas de fusão entre 130 e 230°C [79,80], sensível à umidade e degrada pelo processo de hidrólise, necessitando, desta forma, de

controles para evitar sua degradação. Quando armazenado deve ser mantido em condições de controle ao calor e umidade [48,81,82]. O PLA é muito usado em conjunto com outros materiais em diversas aplicações [79,83,84], e é o material biodegradável mais utilizado no mercado a partir de uma fonte renovável de amido. Além disso, é um material muito promissor em função de suas propriedades de processabilidade, térmicas, biodegradáveis e mecânicas, especialmente quando comparado a outros materiais biodegradáveis para aplicações semelhantes [80]. Finalmente, o PLA é muito utilizado na área médica por causa de sua ótima compatibilidade com o corpo humano, possibilitando, dessa forma, o planejamento do processo de degradação em função do decaimento de suas propriedades [79].

O PLA é usado em estudos e processos que envolvem a formação de fibras contínuas ou microfibras não contínuas. As nanofibras de PLA obtidas pela técnica de (SBS) são definidas em função das condições de processamento, do tipo de solvente, das misturas, blendas e cargas utilizadas. As nanofibras de PLA com dimetilcarbonato (DMC) foram investigadas por Parize et al. [56,85], onde foi demonstrado que a concentração interfere diretamente no diâmetro das fibras. O solvente DMC foi escolhido por se tratar de um solvente que não está na lista de compostos orgânicos voláteis (VOC, *Volatile Organic Compounds*).

Medeiros et al. [24] desenvolveram o equipamento de fiação por sopro SBS utilizado em diversos trabalhos [18,19,56,61,86,87] permitindo a formação de membranas com grandes áreas superficiais, e nestes não tecidos realizar diversas aplicações como liberações controladas, etc. Entre os diversos polímeros usados nesta técnica, o PLA é um dos polímeros mais utilizadas tanto no entendimento do processamento de fiação por sopro do SBS.

Oliveira et al. [65] compararam os processos de SBS e *Electrospinning* por meio do processamento do polímero PLA. O PLA utilizado possuía uma massa molar aritmética média ( $\overline{M}_n$ ) de 75.000 g.mol<sup>-1</sup>. A solução foi feita com uma concentração de 6 wt% em uma mistura de dois solventes: clorofórmio e acetona, na proporção de 3:1 em v/v, obtendo uma solução com uma viscosidade de 13 mPa.s. Os resultados obtidos por meio da análise de

imagens em microscopia eletrônica de varredura demonstraram que as nanofibras de PLA obtidas pela técnica de sopro SBS tiveram uma morfologia com uma variação menor e um diâmetro médio menor que a técnica de *Electrospinning*, conforme ilustrado na Figura 2.14 [65]. A mesma observação foi feita por Souza, Sakamoto e Mattoso [18], cujo trabalho demonstrou que os diâmetros das fibras de PHBV em uma solução com hexafluorisopropanol (HFIP) a (8 %wt) eram menores em *Solution Blow Spinning* do que as obtidas pela técnica de *Electrospinning*.

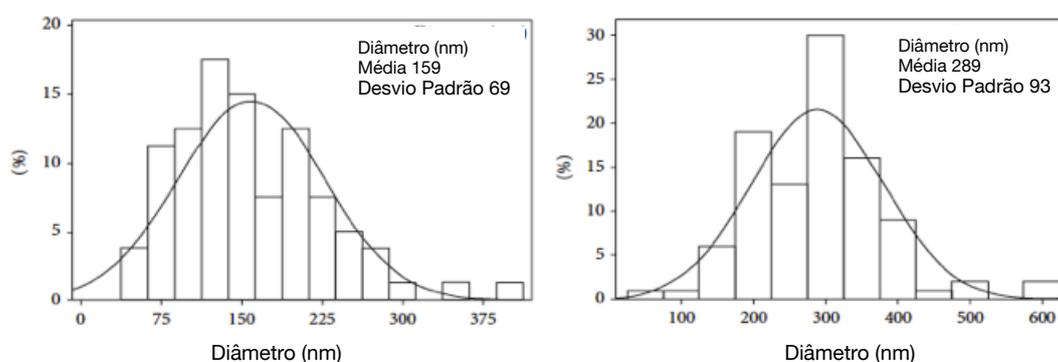


Figura 2.14 – Histogramas de diâmetro de fibras fiadas de PLA, obtidas por SBS (esquerda) e *Electrospinning* (direita) [65].

Em outro trabalho, Souza et al. [19] demonstraram que o PLA com ( $M_n$  de  $66,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) a 8 wt% em (HFIP) e Linalool nas concentrações de 10, 15 e 20 % apresentaram valores médios e variância semelhantes entre as técnicas de SBS e *Electrospinning*. O PLLA poli(L-ácido láctico) a 5 wt% em diclorometano através da técnica de *Electrospinning* apresentou uma estrutura regular de poros em torno de 100 nm nas fibras, interpretado em função da rápida separação de fase no processo de fiação [86], ilustrada na Figura 2.15.

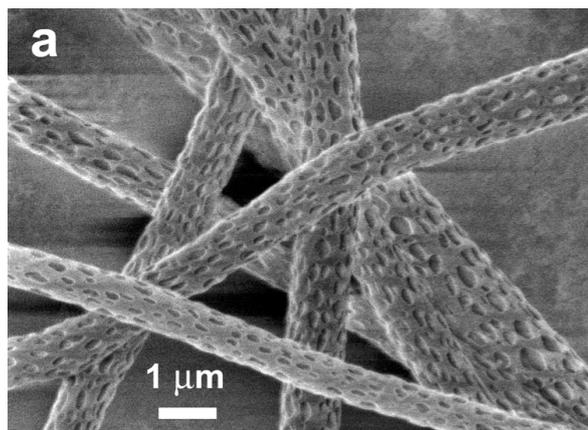


Figura 2.15 – Poros em fibras obtidas por *Electrospinning* de uma solução de PLLA com DMC em microscopia eletrônica de varredura [86].

A concentração do polímero de PLA no processo de fiação por sopro alterou as características morfológicas das fibras. Para baixas concentrações há a possibilidade de formação de *bead*, como foi observado em soluções de PLA a 4 wt% em clorofórmio-acetona na proporção de 3:1 v/v [61]. Acima deste valor as fibras ficam lisas e sem *beads*. Quanto menor a concentração de PLA na solução, menor o diâmetro da fibra observada em soluções de PLA com dimetilcarbonato (DMC) [88].

Esta tendência de aumentar o diâmetro da fibra com o aumento da concentração também foi constatada com o uso de diferentes solventes. Foram produzidas mantas de não tecidos de PLA nas concentrações de 8, 10 e 12 %m/v nos solventes: clorofórmio, DMC e HFIP (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol). A média, dos diâmetros para cada solvente, foi de: 260-970 nm para o clorofórmio, 240-650 nm para o DMC e 220-470 nm para o HFIP [56]. Neste mesmo trabalho, o aumento da pressão do jato de ar, ou seja, o aumento da velocidade de arraste e, conseqüentemente, o aumento das tensões normais na direção axial também alteraram os diâmetros das fibras.

Assim, quanto maior a velocidade, menor o diâmetro da fibra, porém essa tendência não foi observada para o DMC nos estudos de Parize et al. [56]. Para este solvente, o aumento da velocidade não acarretou em uma redução no diâmetro da fibra [56]. A redução no diâmetro das fibras com o

aumento da velocidade também foi observada por Medeiros et al. [87] em seu trabalho com poli(metil metacrilato).

Wojasiński, Pilarek e Ciach [89] compararam as fibras de PLLA ( $M_w \approx 200,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) entre a SBS e o *Electrospinning*, e observaram diâmetros médios menores para a SBS. As conclusões sobre a influência da concentração do PLA em relação ao diâmetro foram iguais às de outros autores, isto é, quanto maior a concentração, maior o diâmetro.

Em outro estudo, Parize et al. [85] observaram que o PLA com ( $M_w \approx 200,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) a 8 %m/v em DMC, 80 psi de pressão de ar comprimido e taxa de alimentação de  $50 \mu\text{Lmin}^{-1}$  produziu as fibras com os menores diâmetros quando comparadas com outras condições de processamento no mesmo estudo. E, quando comparadas a filmes de PLA produzidos por *Casting*, a cristalinidade do filme foi maior, indicando que o estiramento das fibras e a saída rápida do solvente, durante o processamento das fibras por sopro, interferiram na cristalinidade do PLA. Foi constatado que tanto nos filmes de *Casting*, quanto nas nanofibras fiadas havia cristais  $-\alpha$  ( $T_m 154^\circ\text{C}$ ), entretanto, somente cristais  $-\alpha'$  ( $T_m 145^\circ\text{C}$ ) foram observados nas amostras de PLA fiado, justificados pela condição de estiramento e rápida saída do solvente.

Tomecka et al. [90] produziram fibras paralelas de PLLA ( $M_w \approx 200,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) com uma concentração de 8 %m/v em clorofórmio-acetona (3:1 v/v), em uma pressão de ar de 0.1 MPa e taxa de alimentação de  $30 \text{ ml.h}^{-1}$ . O coletor para este projeto teve uma velocidade de 11,000 rpm. O não tecido de PLLA, com uma morfologia mais orientada, foi o que apresentou melhores resultados para proliferar células cardíacas, em um comparativo com outros materiais. O PLLA foi o material que melhor se adequou às condições *in vivo*, possibilitando uma avaliação de drogas com mais precisão. Seus resultados indicaram que a porosidade de cerca de 90 % do PLLA não foi alterada após o crescimento das células.

### 2.5.1 Processos de fiação pela técnica de sopro

He et al. [91] utilizaram um fluxo rotacional semelhante ao utilizado por *Murata Vortex Spinning* para recobrir um fio de viscosa com nanofibras de poliacrilonitrila ( $M_w = 60,000$ ) a 15 wt% em uma solução de N,N-dimetilformamida. Primeiramente, obteve-se uma mecha utilizando-se de múltiplos bicos pelo processo de *Electrospinning* em um coletor cônico. Depois, a mecha foi usada para recobrir um fio pelo sistema de sopro rotacional, conseguindo, desta forma, bons resultados na formação de fios híbridos, conforme ilustra a Figura 2.16. O estudo pôde analisar o ângulo de torção das nanofibras ao redor do fio de viscosa.

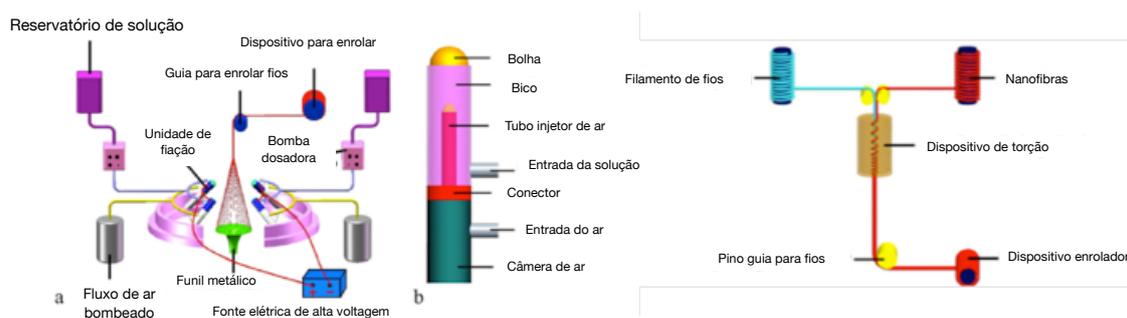


Figura 2.16 – Esquerda: (a) estrutura do dispositivo de electrofiação de jato de bicos múltiplos; e, (b) estrutura da unidade de fiação. Direita: dispositivo de preparação de fios híbridos revestidos com nanofibras pelo fluxo de ar rotativo 3D [91].

Valipouri et al. [92] construíram um dispositivo por onde a solução foi injetada em um eixo rotativo, o qual possuía um movimento giratório em seu próprio eixo. As fibras produzidas a partir de uma solução de poliacrilonitrila ( $M_w = 100,000$ ) a 13 wt% em uma solução de N,N-dimetilformamida (DMF) foram lançadas em um movimento do tipo vórtice a 2500 rpm contra a resistência do ar dentro da câmara. As fibras ficaram retidas em um anteparo circular fixo dentro de um ambiente selado ao ar externo. As imagens capturadas mostraram que o comportamento do jato em uma câmara não isolada era mais curvo que em uma câmara isolada. Isto ocorreu devido ao

fluxo de ar na câmara aberta, influenciando o movimento do tipo vórtice da solução. Os autores também observaram que o aumento da rotação aumentava o diâmetro médio da fibra.

Dabirian et al. [93] também utilizaram do conceito de rotacionar o injetor de solução polimérica. Em seu trabalho com PAN em DMF a 15 wt%, em um equipamento com fibras eletricamente fiadas, os autores verificaram a orientação das fibras e concluíram que este processo permitia obter fibras mais orientadas do que os processos tradicionais, já que o atrito da fibra contra a resistência do ar estava sendo adicionado ao movimento de fiação (Figura 2.17).

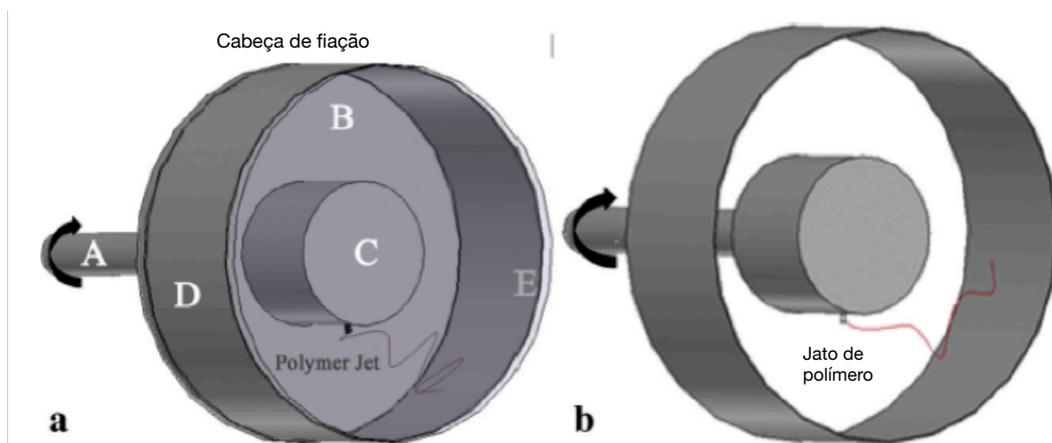


Figura 2.17 – (a) esquema do sistema de centrifugação vedado a ar: (A) eixo de acionamento rotativo; (B) placa transparente; (C) receptáculo cilíndrico rotativo; (D) coletor cilíndrico metálico rotativo; e, (E) porta transparente móvel. (b) esquema do sistema de centrifugação de fiação [93].

A técnica de produzir fibras eletrofiadas é muito comum, porém existem pesquisas que se utilizaram de outras forças para conseguir um estiramento maior, ou um direcionamento mais efetivo, além do uso apenas das tensões superficiais produzidas pelas forças elétricas repulsivas sobre a superfície. O trabalho de Wang et al. [94] está em linha com essa tendência. As nanofibras foram produzidas em várias direções, já que a técnica *Dual Rotational Centrifugal Electrospinning System* (DRCES) consegue rotacionar dois

injetores, dispostos em sentidos contrários, e, ao mesmo tempo, girar o coletor fazendo com que as fibras se sobreponham em diversas direções, arrastadas por forças de flexão. Este sistema supera as limitações do sistema convencional e consegue fabricar mantas mais rapidamente. O fluxo adicional de ar é eficiente na solidificação das fibras, conforme ilustrado pela Figura 2.18.

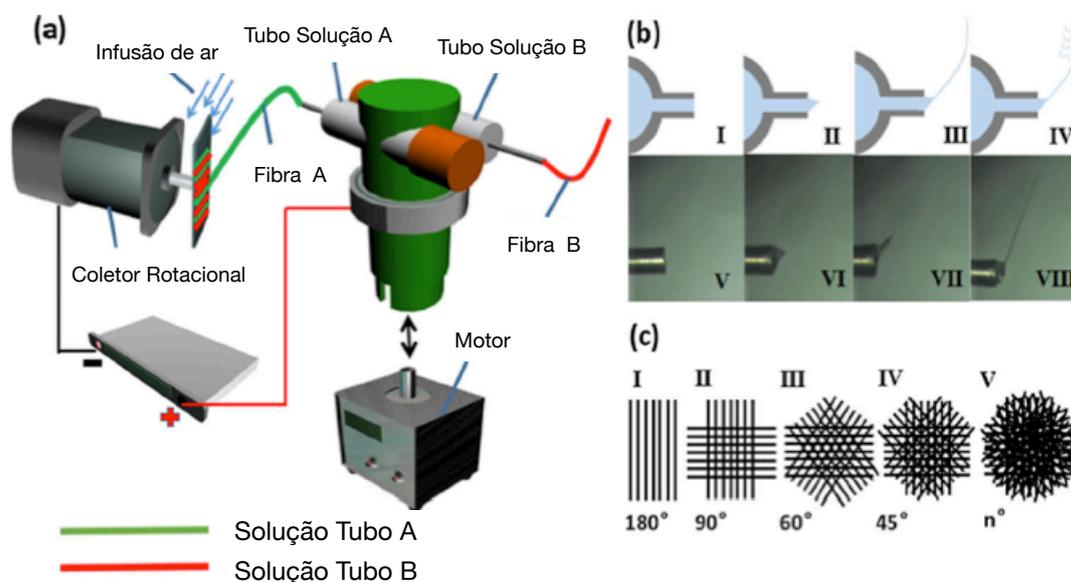


Figura 2.18 – Diagrama esquemático do sistema de electrofiação centrífuga de dupla rotação e padrões de fibra projetados: (a) diagrama esquemático do sistema DRCES completo; (b) visão ampliada do mecanismo de formação presumida de fibras através do processo DRCES; (c) diagrama esquemático de cinco tipos de membranas fibrosas (estruturas de fibras de mistura unidirecionais e multidirecionais) [94].

Técnicas mais simples, porém eficazes, são os equipamentos que misturam o ar com a solução em uma câmara comum aos dois materiais, denominados de *Airbrushing*. E, a mistura solução-gás é forçada a passar por um bico com uma abertura regulável. Esse escoamento turbulento gás/líquido fragmenta a solução, e, ao mesmo tempo, provoca um estiramento fazendo com que ocorra a fiação. Tutak et al. [95,96] compararam os métodos *Airbrushing* e *Electrospinning* e verificaram que o primeiro método é mais

econômico e produz fibras com diâmetros menores e mais orientadas do que pela técnica *Electrospinning*. Dias et al. [97] obtiveram bons resultados com a técnica de *Airbrushing* com PVDF em DMF, obtendo fibras lisas e nanométricas (Figura 2.19).

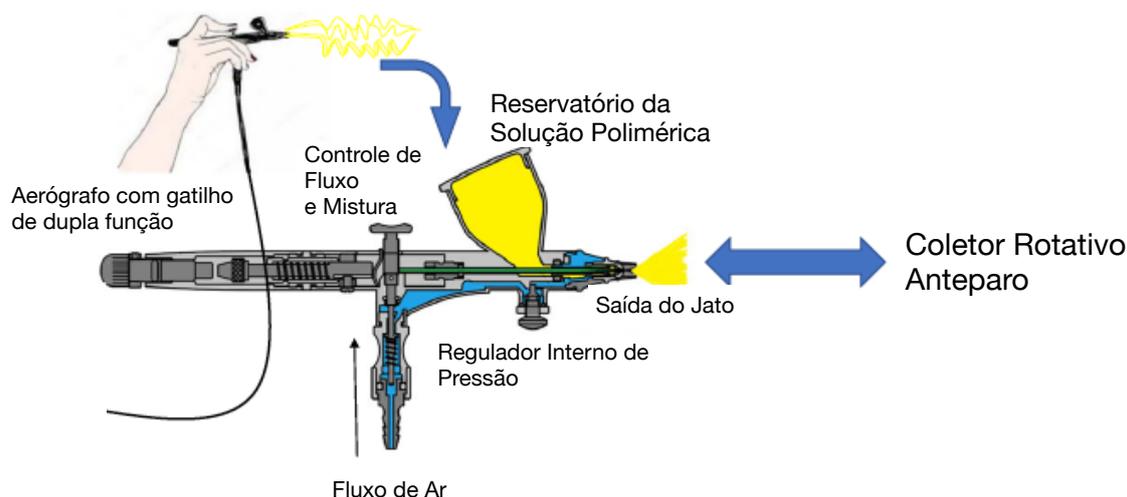


Figura 2.19 – Representação esquemática do processo de centrifugação da solução por meio de micrografias de aerógrafia e nanofibras [97].

Tanto nas técnicas de *Airbrushing* quanto na SBS, os princípios de tensões aerodinâmicas são os mesmos, e a máxima velocidade possível de arraste também são iguais, assim como a forma de análise das variáveis físicas existentes.

Ao invés de usar o fluxo de ar com escoamento turbulento para provocar as forças superficiais em um elemento de fluido livre, Rogalski et al. [98] utilizaram um equipamento onde o ejetor do elemento de fluido foi submetido a uma rotação intensa, podendo ter chegado a 16.000 rpm, lançando esta solução contra um anteparo através de um capilar. A solução polimérica sofreu pressão centrífuga e hidrostática, superando as forças capilares. No caso de movimentos rotacionais uma força  $F$  perpendicular ao eixo de rotação do referencial não-inercial em relação ao referencial inercial é analisada em modelos matemáticos. Esta força é uma função do produto vetorial entre dois

vetores de velocidade, sendo uma a velocidade relativa ao referencial não-inercial e a outra a velocidade angular. Esta força inercia ou pseudoforça é denominada como pseudoforça de Coriolis, a qual em conjunto com a força centrífuga são as duas parcelas da força inercial total que descreve movimentos de corpos a partir de referenciais não inerciais. As principais forças consideradas neste processo foram as centrífuga, pseudoforças de Coriolis e as forças viscosas. O elemento de fluido encontrou o ar em um movimento rotacional do bico injetor, denominado *Rotary Jet Spinning* (RJS). Este tipo de equipamento é comercializado pela FibeRio Technology Co (USA) em aplicações comerciais.

Assim, observou-se, novamente, que com o aumento da rotação, maior é o diâmetro da fibra. Para o caso do nanocomposto *Polypropylene Multi-Walled Carbon Nanotubes* (PP/MWCNT), ao aumentar a velocidade de rotação de 13.000 para 16.000 rpm, o diâmetro médio variou entre 630 nm e 1750 nm, e, ao se analisar em relação ao percentual de fibras menores que 1000 nm, o primeiro obteve 88,3 % e o segundo 63,5 %. A forma como o orifício de saída é feito interfere nos resultados, assim como na velocidade limite crítica para uma relação polímero fundido/solvente obter a melhor a melhor força centrífuga para ejetar o polímero a partir de uma orifício com uma geometria específica. E esta velocidade  $\Omega_{th}$  é calculada em função da tensão ( $\sigma$ ), densidade ( $\rho$ ), diâmetro do orifício ( $a$ ) e da distância da linha central à abertura do orifício ( $S_o$ ) na Equação 2.31.

$$\Omega_{th} = \sqrt{\frac{\sigma}{a^2 S_o \rho}} \quad 2.31$$

Segundo os autores, o diâmetro das fibras de PLLA no processo de RJS varia entre 5 a 8  $\mu m$ , enquanto que para o mesmo material pela técnica *Electrospinning*, a variação fica entre 250 nm a 5  $\mu m$ .

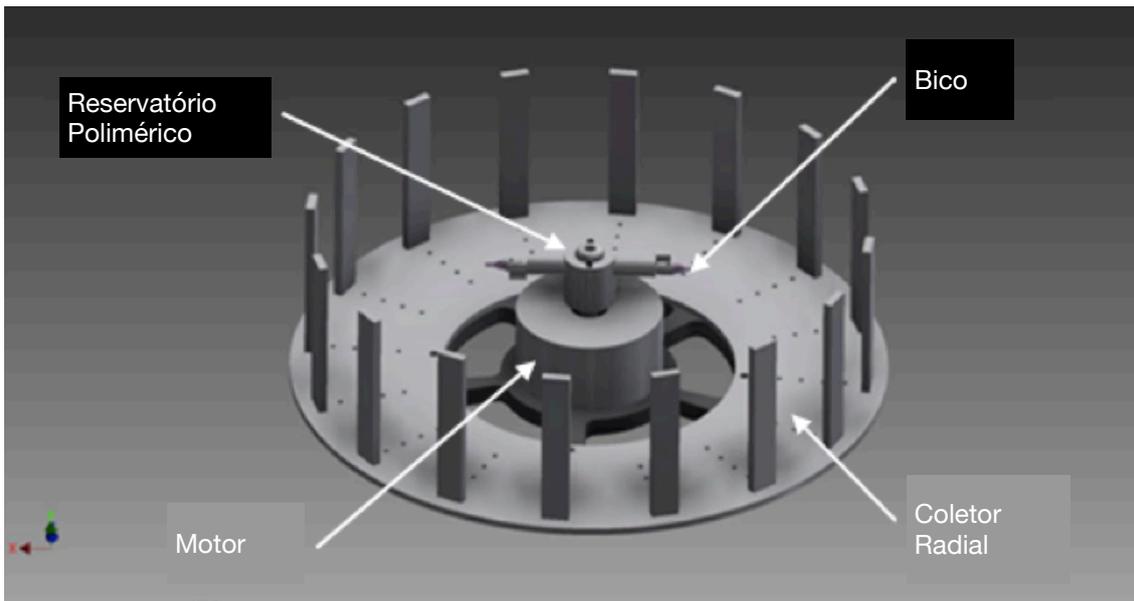


Figura 2.20 – Esquema da fiação por jato rotativo (RJS), composto por uma fieira rotativa acionada por motor elétrico com fibras poliméricas sendo ejetadas para fora em direção às barras coletoras verticais nesta configuração típica [98].

### 2.5.2 Fatores que afetam o processo de fiação por sopro

O processo de estiramento de um elemento de fluido sofrendo uma força aerodinâmica de arraste será forte, e o tensor de tensão de desvio (*deviatoric*)  $\tau_{\tau\tau}$  e  $\tau_{nn}$  são as tensões de desvio longitudinais e normais na seção transversal do jato, localizados onde  $s$  é um parâmetro arbitrário (coordenada) reconhecida ao longo do eixo do jato e  $t$  é o tempo.  $P(s, t) = f(\tau_{\tau\tau} - \tau_{nn})$ , é a magnitude da força viscoelástica interna e longitudinal na seção do eixo do jato. Como  $(\tau_{\tau\tau} \gg \tau_{nn})$  no caso de estiramentos intensos, já que forças superficiais neste caso são desprezíveis, resultando desta forma  $P(s, t) = f(\tau_{\tau\tau})$ , onde as tensões aplicadas à superfície normal foram calculadas para os artigos relacionados com os artigos sobre *Meltblowing* [36,37] e utilizaram equações reológicas constitutivas próprias [98]. Isso foi realizado para poder entender, via estudo numérico, o efeito da velocidade em relação à porosidade e à

permeabilidade em mantas tridimensionais produzidas pela técnica de *Meltblowing* [98,99].

Vale ressaltar que as Equações 2.11 e 2.12 são utilizadas para descrever o processo para sopros lineares turbulentos, como é o caso de *Meltblowing* e SBS, mas também valem para descrever o processo de fiação pela técnica de *Electrospinning*. Observou-se que a diferença entre elas é a somatória de todas as forças elétricas aplicadas pelos eletrodos originados da repulsão de Coulomb, de diferentes partes da superfície do jato ( $q_{Total}$ ) [20].

Ghosal et al. [99] mostraram que a deposição da fibra no coletor é fortemente dependente da velocidade do coletor, resultando numa redução no número de “laços” que se sobrepõem com o aumento da velocidade do coletor. A porosidade e a permeabilidade aumentaram com o aumento da velocidade do coletor. Embora a velocidade angular em um coletor do tipo cilíndrico não interfira significativamente no tamanho da fibra, esse equipamento interfere na distribuição das fibras, e desta forma, na porosidade volumétrica. A permeabilidade aumentou com o aumento da velocidade porque há um maior distanciamento entre as fibras depositadas no cilindro.

Para o caso de soluções sopradas pela técnica de *Solution Blow Spinning*, através de canais coaxiais, Sinha-Ray et al. [35] concluíram que os jatos resultantes na formação de nanofibras foram muito finos, e que a equação de conservação de energia (2.13) não precisaria ser levada em conta nas análises numéricas por ter valores muito menores aos necessários para aplicação do modelo. Desta forma, o não uso das equações de conservação de energia é uma função da pequena rigidez à flexão dessas fibras muito finas quando comparadas a outras forças internas que governam o processo de flexão das nanofibras.

No mesmo estudo, os cálculos numéricos foram comparados aos resultados experimentais. Utilizaram o nylon-6 (15 wt%) na formação de nanofibras em uma solução com ácido fórmico. Esses resultados foram usados como parâmetros computacionais nas equações desenvolvidas a fim de obter resultados numéricos válidos, e, assim, interpretar as variáveis existentes no processo de *Solution Blow Spinning*. Para os autores, os ensaios físicos

observados por uma câmara de alta velocidade mostraram que havia dois comportamentos bem definidos para os jatos que saíam da agulha de dosagem. O primeiro, uma pequena parte reta, suficientemente rígida, cujo raio da solução inicial era reduzido em 100 vezes ao seu valor a uma distância (s) de cerca de 0,94 mm. E, outra parte, onde o jato da solução era dominado pelo processo de flexão. As equações de conservação de massa e quantidade de movimento para os dois casos foram estudadas.

Deve-se enfatizar que qualquer elemento individual de um jato marcado por seu parâmetro Lagrangeano, medido no eixo do jato, sofrerá forte tensão uniaxial neste local. Desta forma, é possível considerar que as tensões radiais serão insignificantes comparadas às tensões axiais, podendo-se entender que a força viscoelástica interna é representada como:  $P(s, t) = f(\tau_{\tau\tau})$  [98,99].

A primeira parte reta do jato é de interesse desta tese, pois é nessa fase que a solução sofre fortes alongamentos uniaxiais, e, segundo análises realizadas para fluxos direcionais turbulentos, a componente de tensão radial será igual a diferença das tensões de desvio (*deviatoric*), ou seja, a tensão na direção axial será a diferença entre os tensores nas direções x e y,  $\sigma_{xx} = \tau_{xx} - \tau_{yy}$ , permitindo, neste caso, negligenciar  $\tau_{yy}$  e, assim, supor que a tensão e o tensor sejam semelhantes,  $\sigma_{xx} \approx \tau_{xx}$ .

A massa da solução na parte reta do jato, Equação 2.32, se reduz em função da redução da sua vazão (área/tempo) em cada posição da sua trajetória no eixo, onde ( $f$ ) é a área de sessão circular com raio ( $a$ ) e ( $V$ ) a velocidade absoluta do jato. Desta forma, a parte direita da função é definida por: (1) saída do solvente durante a formação das nanofibras – essa diferença está relacionada com a diferença entre a concentração da fração do solvente na superfície do fluido e a fração de solvente a uma distância muito longe dessa superfície,  $[C_{s,eq}(T) - C_{s,\infty}]$ ; e, (2) pelo coeficiente de transferência de massa, ( $h_m$ ), desta forma, têm-se as Equações:

$$\frac{d(fV)}{dx} = -h_m [C_{s,eq}(T) - C_{s,\infty}] 2\pi a \quad 2.32$$

$$h_m = \frac{Da}{2a} 0.495 Re^{1/3} Sc^{1/2} \quad 2.33$$

Onde  $Re = V2a / \nu_a$  e  $Sc = \nu_a / D_a$  – Reynolds e Schimdt são números adimensionais compostos pela relação do comportamento do solvente e sua difusividade em relação ao meio ar, sendo ( $\nu_a$ ) a viscosidade cinemática do ar e  $D_a$  o coeficiente de difusão do solvente no ar. Assim, as Equações 2.32 e 2.33 podem ser reescritas como:

$$\frac{d(fV)}{dx} = -Da 0.495 Re^{1/3} Sc^{1/2} [C_{s,eq}(T) - C_{s,\infty}] \pi \quad 2.34$$

A Equação 2.9 representa a quantidade de movimento para a parte reta do jato, e a Equação 2.14 representa as forças aerodinâmicas que puxam o jato na direção axial [35], a qual incorpora a dependência do arraste aerodinâmico sobre o número de Reynolds para camadas limites turbulentas. Como o alongamento uniaxial é muito forte, a relação da tensão longitudinal ( $\sigma_{xx} = \tau_{xx} - \tau_{yy}$ ) torna-se  $\sigma_{xx} \approx \tau_{xx}$ . Nos fluxos uniaxiais o comportamento reológico para soluções (SBS e *Electrospinning*), e polímeros fundidos (*Meltblowing*), segue a taxa de mudança da propriedade do tensor no fluido, e é dado pela derivada convectiva superior do modelo de Maxwell (UCM), conforme a Equação 2.35 [20,35].

$$V \frac{d\tau_{xx}}{dx} = 2 \frac{dV}{dx} \tau_{xx} + 2 \frac{\mu}{\theta} \frac{dV}{dx} - \frac{\tau_{xx}}{\theta} \quad 2.35$$

Se houver uma tensão lateral forte, a Equação 2.35 seria completada pela Equação 2.36.

$$V \frac{d\tau_{yy}}{dx} = -\frac{dV}{dx} \tau_{xx} - \frac{\mu}{\theta} \frac{dV}{dx} - \frac{\tau_{xx}}{\theta} \quad 2.36$$

Onde,  $\mu, \theta$  são: a viscosidade e o tempo de relaxação da solução polimérica, respectivamente. Sinha-Ray et al. [35] utilizaram-se das equações acima para demonstrar, através de um modelo numérico, o comportamento da solução na parte mais rígida do processo, local onde as deformações por flexão podem ser prevenidas em função do diâmetro elevado. Seu modelo demonstrou que a velocidade da solução sobe de 0,00249 m/s para 34.927 m/s, já que a relação  $U_{a0}/V_0 > 60.000$ , e a tensão  $\tau_{xx}$  subiu de 0,01 para 286,67 N/m<sup>2</sup> levando a uma redução no raio em 100 vezes, passando de 595 para 5,96  $\mu m$ . Nos dados experimentais, as nanofibras no coletor, ou seja, com estiramento total provocado pelas forças aerodinâmicas, ficaram com diâmetro máximo de 623 nm e mínimo de 152 nm com um desvio padrão de 121 nm e uma média de 380 nm.

Desta forma, todos os processos de produção de fibras micrométricas, envolvendo o arraste aerodinâmico, tiveram como foco o fluxo turbulento linear. Em nenhum estudo levantado nesta pesquisa foi possível identificar processos relacionados ao efeito de forças de torque e fluxos rotacionais com maior vorticidade atuando no processo de arraste e formação de microfibras poliméricas pela técnica de sopro.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental desenvolvido nesta tese foi realizado tanto na Embrapa Instrumentação de São Carlos/SP, especificamente no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), quanto no Departamento de Química da UFSCar, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC). A confecção dos dispositivos e dos equipamentos de coleta foi realizada no setor de ferramentaria da Embrapa Instrumentação.

#### 3.1 Material

O polímero biodegradável poli(ácido láctico) (PLA), da empresa Biomater, com ( $M_n \approx 125.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), foi utilizado para a produção das fibras poliméricas pelo processamento de fiação por sopro. A solução polimérica foi produzida utilizando-se do solvente dimetilcarbonato (DMC) da Sigma-Aldrich (D152927).

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Equipamento de fiação SBS linear

A técnica de fiação por sopro SBS consiste no arraste de uma solução polimérica por um fluxo linear e turbulento de um gás a altas velocidades [35]. Na patente US8641960 [100], o fluxo do ar comprimido tem uma característica turbulenta na direção axial do dispositivo. O fluxo turbulento e linear ocorre entre dois tubos coaxiais, sendo o central uma agulha por onde a solução polimérica é injetada. Nesta tese foi utilizado um dispositivo semelhante ao da patente US8641960 [100] para produzir nanofibras de PLA, denominado aqui

como linear, conforme ilustrado na Figura 3.1. O dispositivo tem a geometria descrita na literatura apresentada na revisão bibliográfica do Capítulo 2.



Figura 3.1 – Dispositivo coaxial para a produção de fibras poliméricas com entrada de ar comprimido na posição lateral. Tubo externo com geometria afunilada na saída do ar comprimido para aumentar a velocidade do ar e a turbulência.

### 3.2.2 Equipamento de fiação SBS rotacional

O dispositivo para fiação de fibras nanométricas, desenvolvido nesta tese, foi baseado em um fluxo rotacional e turbulento gerado entre os dois tubos coaxiais, sem partes móveis. Este dispositivo está em processo de requerimento de patente, que consiste em duas peças: a peça frontal, denominada como Sistema (S), e a peça anterior, denominada como Núcleo (N), podendo ser intercambiáveis entre si, e aqui codificadas na forma SxNx, ou seja, a nome da peça seguida de um número, conforme ilustra a Figura 3.2.

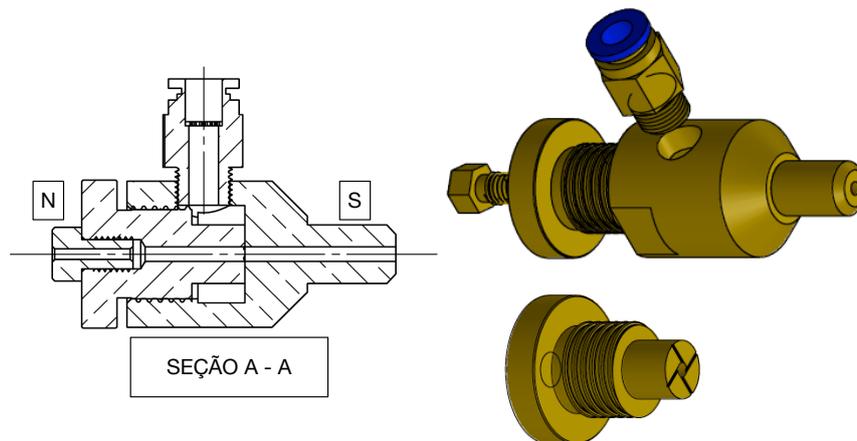


Figura 3.2 – Desenho construtivo e 3D do dispositivo com fluxo rotacional.

O fluxo de ar comprimido no novo dispositivo SxNx possui um comportamento rotacional em relação ao eixo da agulha. A configuração do dispositivo de sopro rotacional, Figura 3.3, consiste na existência de microcanais que conectam uma câmara de ar formada entre as duas partes. Essa câmara tem o objetivo de criar um estoque de ar pressurizado constante para evitar pulsações, e, assim, manter o ar comprimido na pressão desejada durante o processo de fiação. Outro fator importante, relacionado aos microcanais, é a possibilidade de serem projetados para produzir um escoamento em altas velocidades e em ângulos específicos.

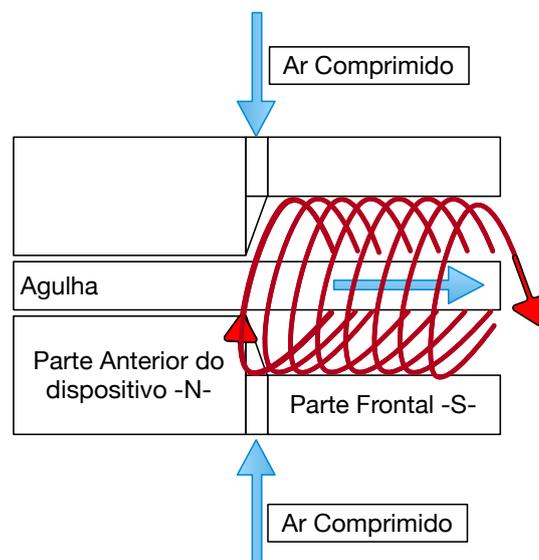


Figura 3.3 – Diagrama esquemático do fluxo rotacional.

### 3.2.3 Avaliação da vazão volumétrica e tipo de fluxo dos dispositivos

O objetivo desta etapa do projeto foi identificar se os dispositivos poderiam ser comparáveis entre si quanto à vazão volumétrica em litros por minuto (l/min), além de conhecer o comportamento do fluxo rotacional sobre a agulha transportadora da solução polimérica.

Quanto à vazão volumétrica, o procedimento consistiu na medida, em litros por minuto, do ar comprimido para diferentes pressões (30 a 120 Psi). Os testes de vazões foram realizados em um rotâmetro da Gilmont Instruments, Inc. (número 5 e número de série 50201-50300).

Os dispositivos rotacionais, denominados S1N2 e S2N1, possuem geometrias semelhantes, porém com uma diferença nas distâncias entre a agulha e o tubo por onde o fluxo de ar é expelido. O S1N2 possui uma relação de diâmetros entre os tubos de 1,424, enquanto que o S2N1 possui uma relação de 1,012. Quando comparados ao dispositivo de fiação por sopro linear, os dispositivos rotacionais apresentaram uma vazão, em litros por minuto, um pouco menor, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Este resultado mostra que o volume, em l/min de ar comprimido, em todos os dispositivos, numa mesma pressão, possui valores próximos entre si, permitindo que os dispositivos pudessem ter seus resultados analisados comparativamente.

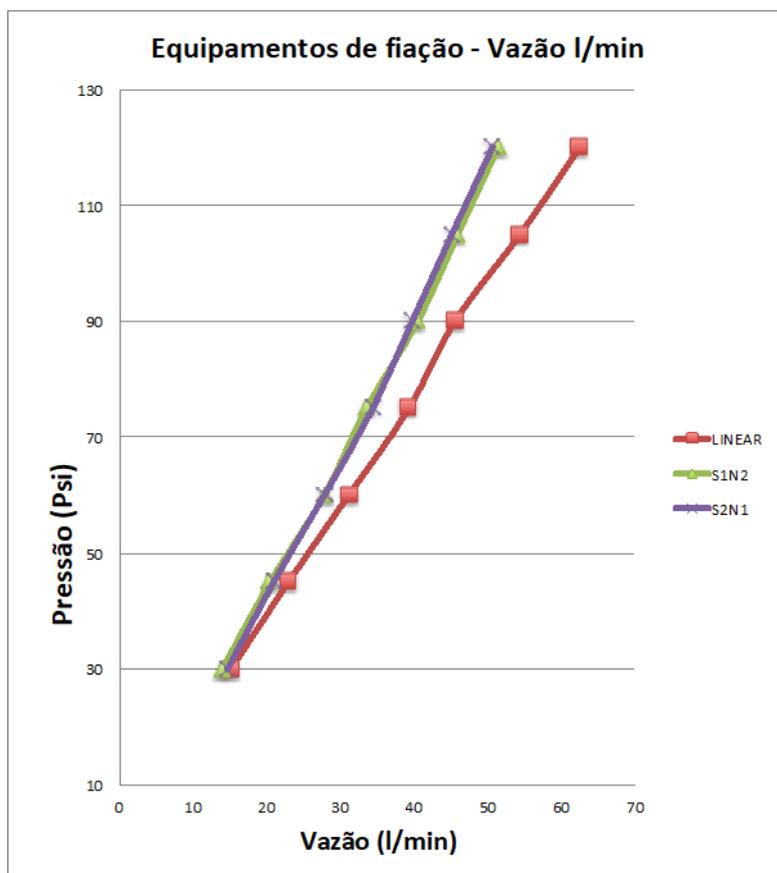


Figura 3.4 – Comportamento da vazão em l/min de ar comprimido em diferentes pressões para os dispositivos de sopro (valores medidos por meio de um rotâmetro).

Em relação à característica do fluxo, o dispositivo de fiação por sopro rotacional, desenvolvido neste trabalho, produziu um fluxo de ar turbulento e rotacional. A caracterização do fluxo rotacional é importante para evidenciar e compreender a dinâmica dos fluxos gerados no dispositivo. O escoamento do ar comprimido tangencia a superfície interna do cilindro em sua velocidade angular máxima. O fluxo de ar atua entre o cilindro e a agulha que transporta a solução.

Conforme a literatura [74], é possível que o ar comprimido alcance velocidades angulares próximas, ou superiores, a 300 m/s, as quais possuem configurações semelhantes às alcançadas nesta tese. Para verificar este comportamento, foram utilizadas duas técnicas com imagens a fim de se evidenciar o fluxo rotacional no dispositivo. A primeira foi através de uma

câmera fotográfica comum, e a segunda foi por imagens obtidas com uma câmera de alta velocidade da marca Fastec Imaging (EUA), modelo Hispec 1 Color, com resolução de 1280x1024 pixels.

O primeiro teste de comprovação do fluxo rotacional, gerado pelo dispositivo, foi realizado com a substituição da agulha por um material que pudesse ser torcido. Escolheu-se um cordão de algodão com um diâmetro semelhante à agulha e uma massa suficiente para deixá-lo totalmente retilíneo, ilustrado na Figura 3.5. Os testes foram realizados com uma pressão de 60 Psi, e observou-se que o cordão de algodão se contorcia sobre si mesmo.



Figura 3.5 – Aparato para mostrar o comportamento do fluxo de ar rotacional sobre um cordão de algodão a uma pressão de 60 Psi.

O segundo procedimento para verificar o fluxo rotacional foi realizado por meio da coleta de imagens em alta velocidade, tanto do comportamento da agulha quanto da solução ejetada. Para isso, foi construída uma plataforma

ajustável nos movimentos x,y,z sobre uma mesa ótica a fim de garantir a exata tomada de imagens para cada processo de fabricação, conforme a Figura 3.6.

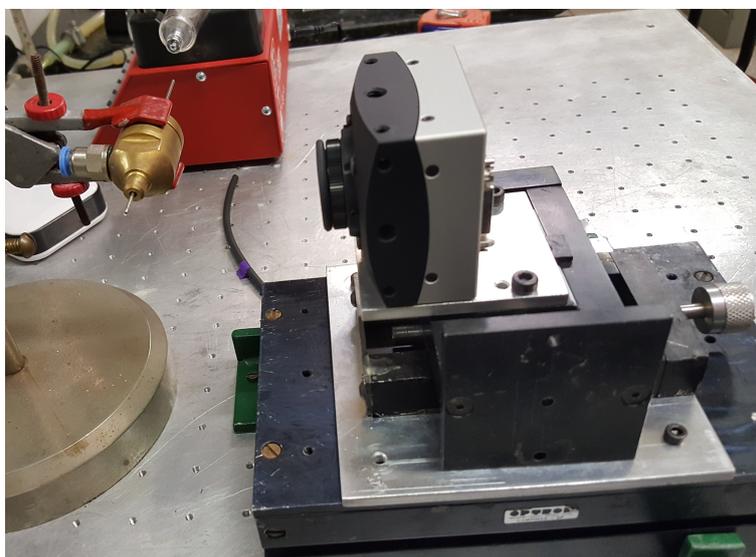


Figura 3.6 – Imagem da estrutura para fixação da câmera em uma plataforma com ajustes nas direções x,y,z.

#### 3.2.4 *Preparação das soluções poliméricas*

As soluções poliméricas foram preparadas nas concentrações de 8 %, 10 % e 12 %m/v em tubos de Falcon para um volume de 50 ml de solução polimérica. Cada amostra foi produzida em um sistema de aquecimento a temperatura constante de 50 °C, por 4 horas, com agitação mecânica até a completa dissolução. Após a solubilização, parte da solução polimérica foi mantida no tubo de Falcon, e a outra parte foi transferida para uma seringa de vidro para a produção de nanofibras. A seringa utilizada foi da marca italiana Artiglass, de 20 ml. O conjunto produtivo foi composto por: uma bomba da KD Scientific, modelo 781100, da marca Holliston, com uma vazão de 0,9 ml/min; uma seringa volumétrica; um dispositivo de fiação; uma fonte de ar comprimido; e, um coletor rotativo para as nanofibras.

### 3.2.5 Produção de nanofibras de PLA

As soluções poliméricas, nas concentrações de 8 % e 12 %m/v, foram preparadas para avaliar a eficácia do dispositivo rotacional. Construiu-se uma câmara específica para alojar os equipamentos relacionados com o processo. A construção permitiu que o fluxo de ar se propagasse numa única direção, ilustrado na Figura 3.7. Foi utilizada a fonte de ar comprimido da rede existente na UFSCar.



Figura 3.7 – Imagem da estrutura física fechada com fluxo de ar unidirecional para a fabricação de nanofibras.

A Tabela 3.1 mostra o desenho experimental para a produção dos TNTs, incluindo as réplicas realizadas para a análise estatística ANOVA. Todos os testes laboratoriais foram realizados em uma sala climatizada com a temperatura em 22°C.

Tabela 3.1 – Desenho experimental para a análise dos dispositivos em relação à variação da pressão e da concentração.

Dispositivo	Concentração PLA (%m/v)	Pressão (Psi)	Número de amostras
S1N2	8	60	3
S2N1	8	60	3
LINEAR	8	60	2
S1N2	12	60	3
S2N1	12	60	2
LINEAR	12	60	2
S1N2	8	120	3

Tabela 3.1 – continuação...

Dispositivo	Concentração PLA (%m/v)	Pressão (Psi)	Número de amostras
S2N1	8	120	3
LINEAR	8	120	2
S1N2	12	120	3
S2N1	12	120	2
LINEAR	12	120	2

### 3.2.6 Preparação e ensaios de tração para os cordões de PLA

Resultados promissores obtidos no dispositivo rotacional, tanto no processo produtivo quanto na análise das imagens das nanofibras, motivaram a possibilidade de se obter feixes de nanofibras na forma de cordões. O termo cordão significa uma corda fina e flexível, e, nesta pesquisa, significa um feixe flexível alongado composto por nanofibras ancoradas entre si e em um movimento livre no ar.

O cordão obtido possui uma forma física desejável para uma análise de suas propriedades mecânicas. O processo de obtenção dos cordões começou com a colocação de um anteparo na frente do dispositivo de fiação, a uma distância de 50 mm (Figura 3.8). O anteparo possui uma geometria plana e semicircular. Sobre este anteparo ocorreu a deposição de fibras, num ambiente com alta concentração de solventes no ar, fazendo com que esta região fosse o iniciador do processo.

A partir deste ponto, as nanofibras se emaranharam entre si no ar. Definiu-se o período de 60s para o processo de início e crescimento de um cordão na direção axial do jato. Os cordões, com comprimentos acima de 40 cm, foram afixados sob um papel milimetrado. Foram retirados 100 mm de cada cordão em cada ponta, deixando a parte central isenta de nanofibras presas por solventes, e com uma geometria regular. A parte central foi utilizada para a realização de medidas dimensionais e testes de tração.

Os resultados preliminares, baseados em análise visual do processo de formação do cordão, definiram o dispositivo a ser usado. Sendo assim, foi escolhido o dispositivo S2N2 para a obtenção de cordões numa análise comparativa com o dispositivo linear. A Tabela 3.2 apresenta o desenho experimental.

Tabela 3.2 – Desenho experimental para análise mecânica comparativa de cordões em função da concentração de PLA.

Dispositivo	Concentração PLA (%m/v)	Pressão (Psi)	Número de amostras
S2N2	8	60	30
LINEAR	8	60	30
S2N2	10	60	30
LINEAR	10	60	30

As medidas dimensionais foram realizadas através de um microscópio óptico metalográfico Inverted Metallurgical Microscope, modelo XJL-17, da OPTON. O cordão foi posicionado sobre uma lâmina de vidro com comprimento de 200 mm, e sobre o cordão foi colocada uma lamínula de vidro. A lamínula impõe uma pressão igual em todos os cordões. Com este sanduíche, lamina-cordão-lamínula, foi possível medir a espessura e as larguras. Para cada cordão foram realizadas 30 medidas da largura e cinco medidas da espessura. As espessuras foram medidas através de um micrômetro digital Coolant Proof Micrometer IP 65, da Mitutoyo. Estes valores foram usados para obter os resultados de tração.

Os cordões, na quantidade de 30 amostras por composição, foram ensaiados em uma máquina de tração EMIC, modelo DL3000, célula Trd 17, com um programa Tesc (versão 1.13), com velocidade de tração de 5 mm/min, com garras pneumáticas, célula de carga 50kgf. A Figura 3.8 mostra um cordão posicionado sobre uma folha milimetrada.

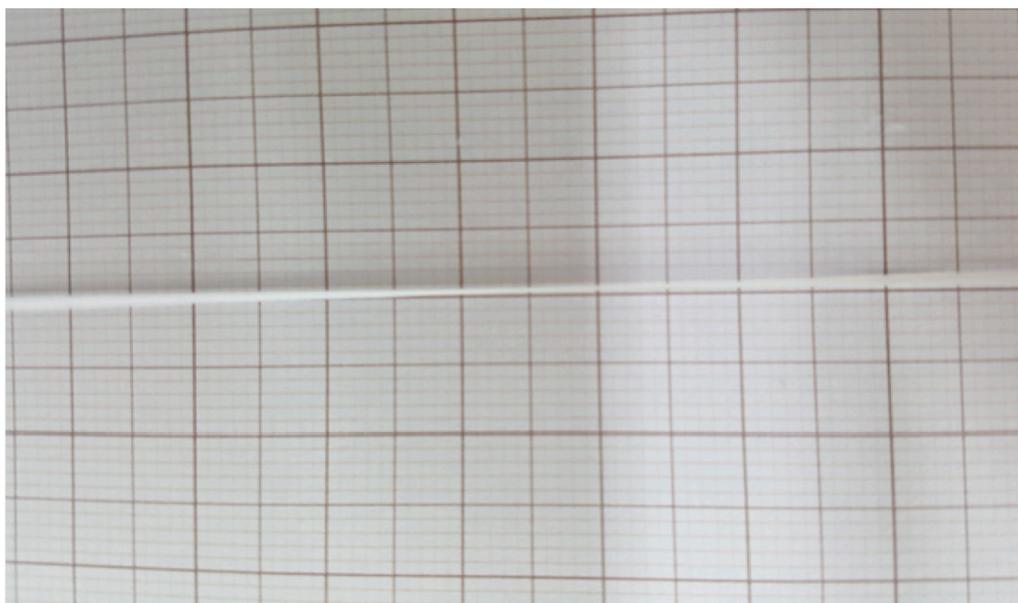


Figura 3.8 – Parte de um cordão obtido posicionado sobre uma folha milimetrado.

### 3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura e análise de imagens

Para a análise das morfologias das amostras dos TNTs, estas foram sempre coletadas numa mesma posição do coletor. O coletor ficou a uma distância de 320 mm do dispositivo, e possuía a forma de um disco que girava no sentido horário ao fluxo a uma velocidade de 120 rpm. As amostras analisadas, por imagem em microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram aderidas ao suporte metálico com fita condutiva dupla face. Após a fixação, a superfície do TNT foi recoberta com ouro através do processo de deposição de metais em uma evaporadora Leica Mikrosysteme Vertrieb GmbH.

A morfologia das fibras foi investigada em um MEV da marca JEOL Ltda., modelo JSM-6510 a 15 kV. As imagens foram analisadas pelo *software* ImageJ, da National Institutes of Health (EUA). Foram obtidas mais de 100 medidas para cada imagem a fim de se obter dados robustos sobre os diâmetros médios em cada imagem.

### 3.2.8 *Análise estatística*

Utilizou-se a análise estatística ANOVA e o teste de Kruskal-Wallis [101,102] para identificar e comparar os grupos e a existência de significância entre eles. Considerou-se um nível de significância ( $\alpha$ ) de 5 % e o *software* utilizado foi o R (versão 3.5.1) [103].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e realizadas as discussões sobre a estrutura construtiva dos dispositivos rotacionais, a sua operacionalidade e as características das nanofibras obtidas tanto no dispositivo rotacional quanto no linear. De maneira a facilitar a análise dos resultados e suas discussões, o texto foi subdividido em tópicos relacionados com as consequências do fluxo rotacional sobre a morfologia das nanofibras, o *design* construtivo dos dispositivos rotacionais, o processo e a morfologia dos feixes de nanofibras na forma de cordões para ensaios mecânicos, e os materiais utilizados nos processos de fiação.

Esta sequência visa dar ao leitor a compreensão dos resultados práticos em função de entendimentos matemáticos existentes, para depois analisar como os efeitos dinâmicos, sobre o elemento de fluido, foram obtidos em função da forma construtiva do novo dispositivo. E, finalmente, é apresentada a aplicação do comportamento aerodinâmico sobre um filamento para produzir um feixe de nanofibras que possa ser tracionado em um ensaio de tração.

### 4.1 Efeitos do movimento rotacional sobre a fiação e sua morfologia

As nanofibras foram obtidas seguindo os parâmetros definidos no Capítulo 3, de Materiais e Métodos, e detalhados na Tabela 3.1. Utilizou-se as concentrações de 8 e 12 %m/v para realizar as análises morfológicas dos TNTs quanto ao diâmetro obtido, e a concentração de 8 % e 10 %m/v para a confecção de feixes na forma de cordões, os quais foram submetidos a ensaios mecânicos de tração.

A escolha destas concentrações está relacionada à curva de viscosidade do PLA em DMC para uma taxa fixa de cisalhamento em  $1s^{-1}$  [56]. As concentrações de 8 % e 10 %m/v encontram-se numa região semidiluída onde ocorre o início do processo de emaranhamento das cadeias, enquanto que as soluções com 12 %m/v localizam-se numa região definida como concentrada,

na qual efetivamente ocorre o emaranhamento das cadeias. Desta forma, é possível verificar visualmente as alterações morfológicas nas fibras quanto à concentração de PLA.

Segundo a literatura, em baixas concentrações de PLA é possível obter formas corpusculares e “*beads-on-string*”. E, na medida em que há um aumento na concentração, a morfologia descrita torna-se mais constante com ausência de “*beads-on-string*”. Pôde-se observar, pelas imagens de MEV, que as nanofibras produzidas pelos dispositivos S1N2 e S2N1 apresentaram reduções no diâmetro, quando comparadas ao dispositivo linear. Como exemplo, a imagem na Figura 4.1 mostra duas morfologias para os dispositivos S2N1 e Linear, nas condições de 12 %m/v de PLA e a uma pressão de 120 Psi.

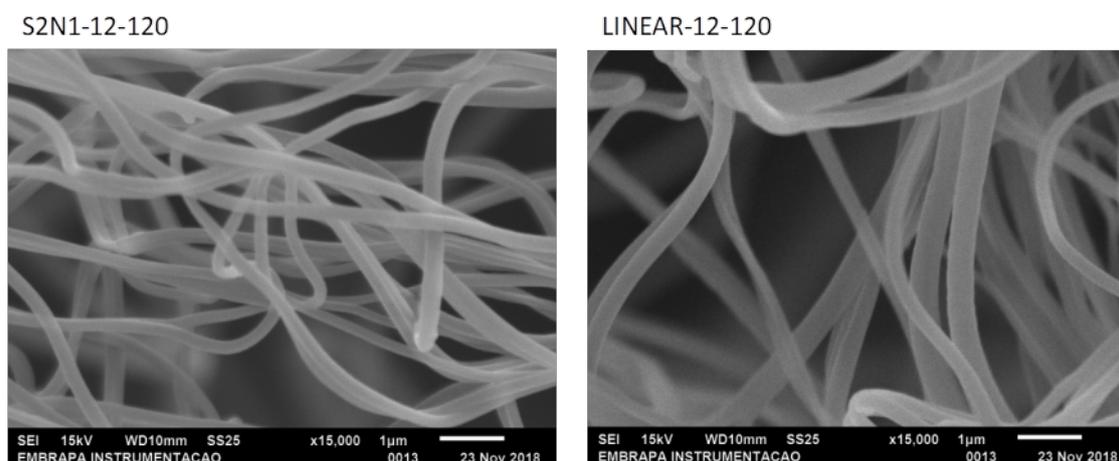


Figura 4.1 – Imagens de MEV para as amostras S2N1 e Linear nas concentrações de 12 %m/v e a uma pressão de ar comprimido de 120 Psi (em um aumento de 15.000 vezes).

A análise exploratória realizada através de imagens obtidas em MEV, para um conjunto de amostras iniciais, propiciou informações relevantes para identificar uma tendência visual na qual se constatou uma mudança no diâmetro das nanofibras em função do dispositivo e da concentração de PLA.

A avaliação dos efeitos significativos no planejamento fatorial foi realizada pela técnica estatística de análise de variância. Para cada uma das

amostras foram realizadas, ao menos, 100 medidas dos diâmetros das nanofibras para o cálculo de sua média. Uma análise descritiva das médias dos diâmetros das amostras nos ensaios realizados segue apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análise descritiva dos diâmetros da nanofibras obtidas para o planejamento fatorial.

Dispositivo	Concentração PLA (%m/v)	Pressão (Psi)	Diâmetro (nm)	
			Média	Desvio-padrão
Linear	8	60	191,0	4,2
Linear	8	120	177,5	14,8
Linear	12	60	362,5	6,4
Linear	12	120	273,5	9,2
S1N2	8	60	134,0	24,7
S1N2	8	120	131,3	30,4
S1N2	12	60	303,7	39,9
S1N2	12	120	346,0	118,1
S2N1	8	60	120,0	14,8
S2N1	8	120	106,0	3,6
S2N1	12	60	206,5	10,6
S2N1	12	120	183,5	3,5

Dentre os efeitos estudados no planejamento fatorial, foram significativos no dispositivo a concentração e a interação dispositivo-concentração. Os demais efeitos não foram significativos. Estes resultados podem ser vistos na Tabela 4.2.

Como era de se esperar, o diâmetro mudou com o aumento da concentração, como pode ser visto na literatura [85], assim como ficou evidente que a pressão não é significativa, nem como um parâmetro sozinho, e nem quando associado a outros parâmetros, corroborando com dados encontrados na literatura para soluções de PLA que utilizam o DMC como solvente [56,85,88].

Tabela 4.2 – Valores da análise de variância.

Resultados da primeira análise	
Parâmetro	P-valor
Dispositivo	<0,001*
Pressão	0,724
Concentração PLA(%m/v)	<0,001*
	-8
Dispositivo : Pressão	0,190
Dispositivo : Concentração PLA(%m/v)	0,028*
Pressão: Concentração PLA(%m/v)	0,914
Dispositivo : Concentração PLA(%m/v) : Pressão	0,320

\* efeitos significativos a 5 %.

Os resultados acima podem ser observados graficamente na Figura 4.2. Percebe-se, nesta figura, a amplitude dos resultados onde há significância. O diâmetro reduz com a redução na concentração de PLA na solução polimérica, assim como não há mudanças nos diâmetros com o aumento ou redução das pressões usadas na fiação. E, quanto aos dispositivos, é possível ver a influência construtiva destes nos resultados dos diâmetros.

O dispositivo S1N2, o qual apresentou a maior variação, foi o dispositivo que sofreu maior força de precessão sobre a extremidade da agulha. Além disso, o processo de escolha do PLA, do solvente e a construção do dispositivo permitiram que não houvesse um erro intrínseco oculto, ou que pudesse incorrer em um erro experimental, como, por exemplo, a escolha de um polímero que já tivesse sido completamente caracterizado, em que uma determinada característica física ou química resultasse em uma interdependência dos resultados finais. Esta situação, de ter uma covariância, pode ser útil em um modelamento matemático específico.

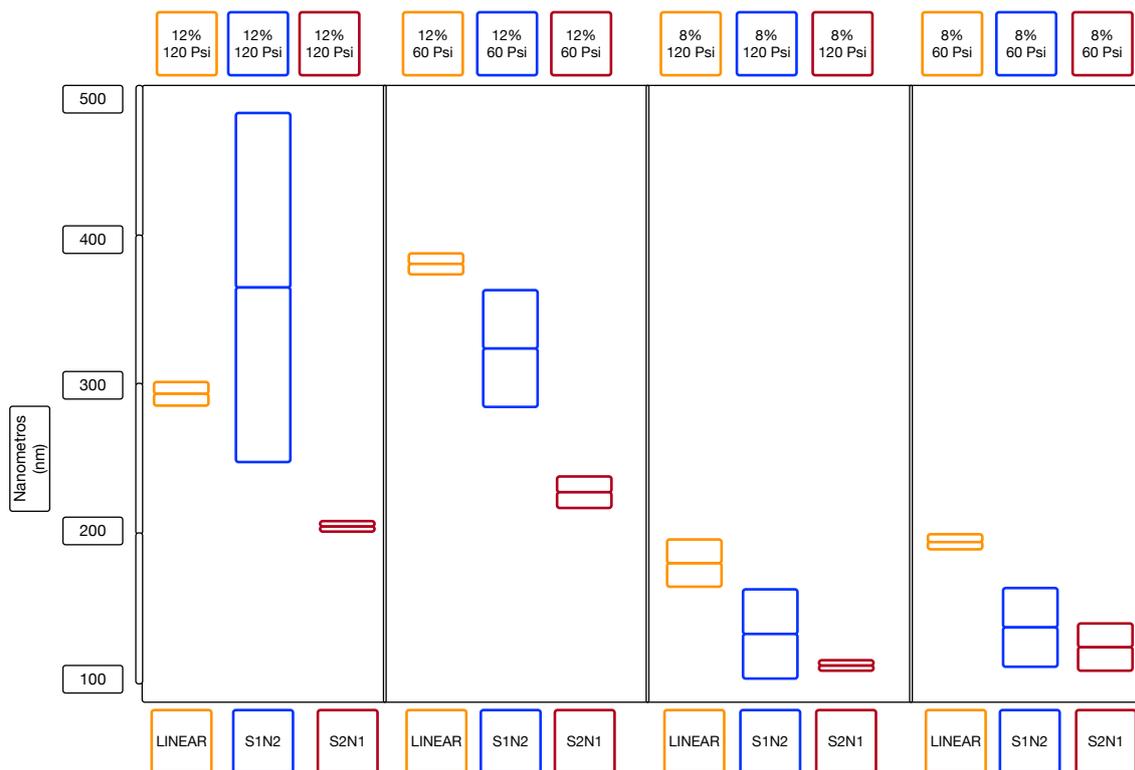


Figura 4.2 – Comparação dos resultados dos dispositivos analisados em função dos diâmetros de cada fibra em relação à concentração e à pressão (média com seu desvio padrão).

Com o intuito de determinar quais condições geraram menor diâmetro das fibras, foi realizado um teste de comparações múltiplas com as combinações dos tipos de dispositivo e concentrações, e devido à heterogeneidade de variância nessas combinações, optou-se pelo uso do teste de Kruskal-Wallis, um teste não paramétrico. O resultado segue apresentado na Tabela 4.3, na qual pode-se observar que os dispositivos rotacionais S1N2 e S2N1, com PLA em 8 %m/v, foram as configurações que apresentaram diâmetros médios significativamente menores.

Tabela 4.3 – Análise descritiva dos diâmetros sem o efeito da pressão.

Dispositivo	Concentração PLA (%m/v)	Diâmetro (nm)	
		Média	Desvio-padrão
Linear	8	184,3 b	11,8
Linear	12	318,0 a	51,8
S1N2	8	132,9 c	24,8
S1N2	12	324,8 a	82,1
S2N1	8	113,0 c	12,3
S2N1	12	195,0 b	14,8

Observação: as médias identificadas pela mesma letra não são significativamente diferentes pelo teste de comparações múltiplas de Kruskal-Wallis.

É importante ressaltar que, com a grande quantidade de dados analisados e resultados obtidos, e apresentados na Tabela 4.3, recalculando todas as médias sem separar por pressão, diferentemente da tabela 4.1, melhorando desta forma a exatidão dos resultados, foi possível verificar que as médias para os diâmetros das fibras indicam o quão diferentes os sistemas são.

Como foi mencionado na revisão bibliográfica, há um aumento no diâmetro da nanofibra ao se aumentar a concentração de PLA, e isto pôde ser verificado em todos os dispositivos testados nesta pesquisa. Porém, foi perceptível que a média do diâmetro para o dispositivo S2N1, na condição de 12 %m/v de PLA (195 nm), possui diâmetros médios equivalentes ao Linear na concentração de 8 %m/v, com média de 184,3 nm. Esta é uma demonstração de que o fluxo rotacional produzido pelo dispositivo S2N1 interferiu no resultado final de uma forma mais eficaz, pela capacidade de gerar fluxos rotacionais e turbulentos, transferindo mais energia cinética à solução. Esta redução no diâmetro das fibras não foi observada no dispositivo S1N2 na concentração de 12 %m/v, o qual é similar ao Linear para 12 %m/v, observando-se que a geometria do sistema interfere nos fluxos gerados e nos diâmetros finais de fibras obtidos.

Outros dados importantes para serem analisados são os resultados para as concentrações de 8 %m/v de PLA para os dispositivos rotacionais. Estes são equivalentes entre si, e são significativamente menores comparados ao Linear, chegando a 38 % de redução na comparação entre os diâmetros do

S2N1 ao Linear. Esta mesma porcentagem de redução no diâmetro médio das nanofibras foi observada para a concentração de 12 %m/v entre os dispositivos S2N1 (rotacional) e Linear.

Uma vez evidenciado experimentalmente que há uma diferença entre o dispositivo Rotacional e o Linear quanto ao diâmetro final das nanofibras, ou seja, há uma redução no diâmetro das fibras nanométricas produzidas pelo dispositivo Rotacional em relação ao dispositivo Linear, foi importante compreender o comportamento do fluxo de ar que ocorre dentro dos dispositivos.

A primeira etapa neste entendimento se relacionou à quantidade de ar, e conforme ilustrado na Figura 3.4, que mostra que o volume total de litros de ar por minuto no dispositivo Linear, para uma mesma pressão, ejeta uma quantidade de massa maior de ar do que o dispositivo Rotacional, seria esperado que os resultados da análise de variância, apresentada nas Tabelas 4.2 e 4.3, fossem diferentes aos resultados de fatos encontrados, já que as soluções poliméricas foram as mesmas, com as mesmas concentrações de PLA, independentemente do dispositivo analisado.

Sinha-Ray et al. [35] concluíram que na parte próxima à agulha, a solução polimérica encontra-se com rigidez suficiente para evitar flexão, e que a transferência de massa do solvente para o meio ao redor é dependente da velocidade, alterando a formação da nanofibra, ou seja, o raio da nanofibra muda com a difusão do solvente no ar e a sua viscosidade cinemática.

Desta forma, a quantidade de massa de ar que sai a mais pelo dispositivo Linear não justifica uma maior transferência de massa ( $h_m$ ), conforme as Equação 2.32 e 2.33. As mudanças possíveis no diâmetro das nanofibras estão relacionadas à velocidade e ao comportamento desta velocidade com a solução no eixo axial ao movimento do elemento de fluido. Deve-se, desta forma, explicar os resultados nas Tabelas 4.2 e 4.3 com base nos modelos existentes para a formação de nanofibras poliméricas a partir de seu comportamento livre no ar.

O jato de ar comprimido em velocidades subsônicas, medidas em m/s, que arrasta uma solução polimérica com velocidade muito baixa, normalmente

medida em cm/s, forma na frente da agulha um ambiente composto de ar, uma solução polimérica e uma mistura de ar com solventes, fazendo com que ocorra uma mudança na viscosidade cinemática, na difusividade do solvente e nas tensões superficiais em função da distância percorrida pelo elemento de fluido na direção do eixo axial e da trajetória do elemento de fluido. O jato de ar que se move à frente do dispositivo sai em um regime não permanente e turbulento. A transferência de massa ( $h_m$ ), neste caso, é dependente tanto da diferença de velocidades entre o ar comprimido e a solução polimérica quanto da forma do vetor velocidade que age sobre este elemento de fluido.

Os dispositivos lineares possuem vetores de velocidade que estão direcionados linearmente na direção axial, conforme a Figura 2.9, enquanto que o dispositivo rotacional possui vetores na forma rotacional (Figura 2.10). Além disso, no fluxo rotacional há a formação de vetores de vorticidade associados aos vetores de velocidade, cujo valor é o dobro do vetor velocidade e ambos estão na mesma direção. Assim, é possível interpretar que ocorrerão diferenças na viscosidade cinemática, na difusividade e nas tensões que atuam próximo à agulha porque os vetores velocidade são diferentes entre os dispositivos.

Conforme Sinha Ray et al. [35], o comportamento de formação de um filamento nanométrico, Equações 2.32 e 2.33 (as quais são modificações da Equação 2.10), é dependente da relação da viscosidade cinemática ( $\nu_a$ ) em função da difusividade do vapor de solvente  $D_a$  e da diferença de velocidade do ar em relação a solução  $W = (V\tau - U\tau)$ , com consequência na redução do raio do elemento de fluido. Para o modelo teórico descrito, os estudos definiram que este fenômeno ocorre na parte mais rígida da solução, que não sofre flexão. Por outro lado, haverá condições onde esta parte mais rígida poderá não ser formada em função de velocidades mais elevadas.

A quantidade de movimento sobre a solução polimérica próxima à saída da agulha, local onde o arraste aerodinâmico é intenso o suficiente para não haver flexão sobre o elemento de fluido, é definida pela tensão longitudinal do jato  $\sigma_{xx}$  sobre o elemento de fluido, adicionado do arraste aerodinâmico  $q_\tau$  na mesma direção axial (Equação 2.9). Assim, a tensão superficial total exercida

sobre o elemento de fluido é dependente da diferença de velocidades (Equação 2.14).

Considerando que as densidades das soluções poliméricas com as mesmas concentrações m/v, nesta pesquisa, foram iguais em todos os testes, e que a magnitude entre a velocidade absoluta do ar e a velocidade da ejeção da solução não foram significativamente diferentes entre todos os dispositivos ( $U - V$ ), novamente, retornamos à questão da forma como o vetor velocidade se comporta nestas equações, já que, para o modelo apresentado por Sinha-Ray et al. [35], o fluxo de ar turbulento é linear na mesma direção do movimento dos elementos de fluido, e, desta forma, a tensão  $\sigma_{xx}$  será fortemente na direção axial e ausente na direção radial por não haver forças viscosas suficientemente grandes a ponto de influenciar no diâmetro do elemento de fluido, conforme demonstrado na Equação 2.3.

Considerando que é possível haver uma tensão na direção radial ao eixo axial do movimento de elemento de fluido, o modelo Maxwell Convectivo Superior (UCM), utilizado por Sinha-Ray et al. [35], com aplicação apenas da Equação 2.35, precisará ser complementado com a Equação 2.36 para que, desta forma, o vetor velocidade linear não seja o único a criar uma força de arraste aerodinâmico, e, além dele, seja considerado também o vetor vorticidade em função da velocidade angular, e, assim, ambos sejam aplicados nas equações referentes às tensões superficiais sobre o elemento de fluido, mudando as condições da viscosidade, tensões superficiais e o tempo de relaxamento da nanofibra polimérica em formação durante o processo de estiramento. Sendo assim, deve-se aplicar uma terceira equação para a conservação de energia, a qual será importante para compreender porque ocorre uma redução no diâmetro do elemento de fluido com fluxos rotacionais.

Yarin [34] demonstrou que jatos muito finos, como as nanofibras no processo SBS, e em movimento sobre o arraste aerodinâmico no ar, estão ausentes de momento de inércia por terem seus raios tendendo a um valor muito pequeno, e, desta forma, as forças de resistência à flexão são muito menores do que outras forças existentes. Este comportamento pode ser aplicado tanto no processo turbulento linear quanto no turbulento rotacional.

Assim, o elemento de fluido, na parte do processo de fiação onde ocorrem movimentos de flexões e de subidas, demonstra que é suficientemente fino para que o balanço de energia não seja considerado, e, assim, as condições serão as mesmas em ambos os processos, conforme foram analisadas anteriormente.

Como não é possível ter um único modelo que represente o fluxo turbulento para todas as formas de fluxo, é desejável que o fluxo rotacional dentro do tubo axial seja modelado para identificar os perfis de velocidade e para entender o quanto de energia cinética e dissipação desta energia se dão no processo rotacional em relação ao processo linear.

Para cada tipo de fluxo turbulento, as linhas de corrente e as vorticidades precisarão de ajustes no tensor de Reynolds,  $\overline{u_i u_j}$ , tanto para a tensão normal quanto para a cisalhante. Além disso, será necessário saber como o tensor de Reynolds irá agir na variável velocidade para cada parte da equação. O comportamento do vetor velocidade modificado pelo tensor de Reynolds pode ser visto na Figura 2.7, onde é possível visualizar que a aproximação dos jatos da matriz *Blunt-die* para a matriz *Sharp-die* faz com que o tensor de Reynolds se aproxime mais da saída do polímero fundido, e, assim, é possível verificar o efeito das tensões e das mudanças viscosas ocorrendo no polímero fundido. Essas mudanças resultam em alterações nos diâmetros e na qualidade das fibras poliméricas formadas.

A velocidade de um fluxo rotacional, em tubos de transferência de calor do tipo HRVT e em dispositivos de fiação do tipo MVS, segundo as literaturas [01,38,74], consegue valores muito altos podendo ultrapassar, em alguns casos, os 300 m/s; e, as velocidades na direção axial ficam abaixo de 100 m/s, sendo menores do que as velocidades de fluxos lineares turbulentos.

Porém, o fluxo de ar no dispositivo rotacional terá uma velocidade angular e outra velocidade axial atuando sobre o elemento de fluido, diferentemente do turbulento linear, o que, na prática, seria uma quantidade maior de energia cinética atuando sobre a solução polimérica, propiciando um maior estiramento, e, conseqüentemente, uma maior dissipação da energia em

uma superfície maior. Desta forma, há uma maior redução no diâmetro do elemento de fluido para o mesmo comprimento linear.

Conforme as Equações 2.26, de conservação de movimento, e 2.27, para a conservação de energia, o vetor de Reynolds para o movimento rotacional irá atuar de forma diferente em relação ao linear. Ou seja, haverá mudanças no lado direito da equação quanto: à difusão turbulenta, à difusão molecular, à produção de tensões, aos fluxos de convecção provocados por variação de temperatura (*Buoyancy-driven flows*), à tensão de pressão, à dissipação e à produção por rotação do sistema.

Todos os itens listados são considerados como termos de definição do usuário, ou seja, são modificados no processo de modelamento em *softwares* do tipo FLUENT [69]. O procedimento para a análise é a modificação dos parâmetros iniciais nas Equações 2.24 e 2.25, que são iguais tanto para os dispositivos Rotacional quanto para o Linear, mas que podem ser ajustados nas Equações 2.28 e 2.29 tanto para o cálculo da energia cinética quanto para a dissipação desta energia para o dispositivo Rotacional.

Esta análise é feita em função dos tensores de Reynolds específicos para as condições geométricas do dispositivo. Assim, a mudança na velocidade e, conseqüentemente, dos vetores de velocidade e vetores de vorticidade irá atuar diferentemente. Outro ponto importante, e que poderá ser diferente entre os dois dispositivos, é o comportamento da viscosidade na Equação 2.30, ou seja, como os fluxos rotacionais em cilindros provocam uma transferência de energia do centro para a periferia, a temperatura na saída do dispositivo Rotacional será diferente do dispositivo Linear, fazendo com que a viscosidade turbulenta ( $\mu_t$ ) seja diferente entre os dispositivos.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 demonstram que há mudanças significativas nos diâmetros das fibras, e que estas mudanças estão relacionadas com o tipo de fluxo a que o ar comprimido é submetido, e como este fluxo cria uma tensão de arraste sobre a solução polimérica. No próximo subitem deste capítulo é discutida a forma de construção do dispositivo e realizada uma análise de sua geometria.

## 4.2 Construção do dispositivo rotacional

Os primeiros estudos realizados, no processo de construção do dispositivo, foram para compreender a dinâmica dos fluxos rotacionais e de que maneira estes fluxos eram equacionados em algumas aplicações, como, por exemplo: o MVS e os separadores de temperatura do tipo RHVT.

O projeto do dispositivo rotacional incluiu características próximas a ambos os dispositivos, RHVT e MVS. Assim, foram estudadas as dimensões e os resultados referentes a estes equipamentos a fim de se verificar a existência de consistências no uso de algumas destas informações no novo dispositivo rotacional, visto que o dispositivo desenvolvido foi pensado para o processo de fiação de nanofibras pela técnica de sopro.

O primeiro item analisado foi a relação entre comprimento e diâmetro, discutida pela literatura [01,38,40,74,77]. Percebeu-se que há uma relação entre o comprimento do tubo e seu diâmetro,  $L/D$ , no qual o efeito de transferência de calor é maior, e esta melhor eficácia da transferência de energia encontra-se entre 10 e 20  $L/D$ . Entretanto, como este projeto incluiu um tubo coaxial, não seria possível ter  $L/D$  com valores acima de 10 devido à possibilidade de a agulha estar decentralizada em função de seu comprimento.

Dois estudos [40,74] demonstraram bons resultados com  $L/D$  próximo a 9, e, por isso, o projeto do dispositivo rotacional para fiação por sopro foi construído com dimensões de  $L/D$  de 6,4 e 8,2, ou seja, uma diferença de aproximadamente 30 % entre eles. A relação entre  $L/D$  alta poderia ser benéfica para o processo de transferência de calor, mas não para que o fluxo turbulento rotacional tivesse o impacto desejado no processo de estiramento dos elementos de fluido.

Outro ponto importante foi a construção de canais para a formação do fluxo rotacional. Definiu-se que microcanais permitiriam uma maior velocidade dentro do tubo coaxial. Outra novidade, em relação aos dispositivos que já existem no mercado de fiação por sopro, foi a construção de um câmara de pressurização que estabiliza a pressão e mantém um fornecimento constante de ar comprimido evitando possíveis variações na rede.

O objetivo do trabalho desenvolvido foi obter a maior velocidade angular possível utilizando-se de microcanais para acelerar o fluxo de ar, conforme ilustrado na Figura 4.3. O processo de usinagem utilizado na construção dos quatro microcanais por dispositivo não permitiu uma reprodução perfeita da profundidade, desta forma, conseguiu-se dois dimensionais com áreas de entrada de ar de  $0,34 \text{ mm}^2$  para N1 e  $0,75 \text{ mm}^2$  para N2. Desta forma, os dois conjuntos escolhidos para a produção de TNTs tiveram um L/D (mm) e área de entrada de ar comprimido ( $\text{mm}^2$ ) de 6,4 e  $0,75$  para S1N2, e 8,2 e  $0,34$  para S2N1, conforme a Tabela 4.4.

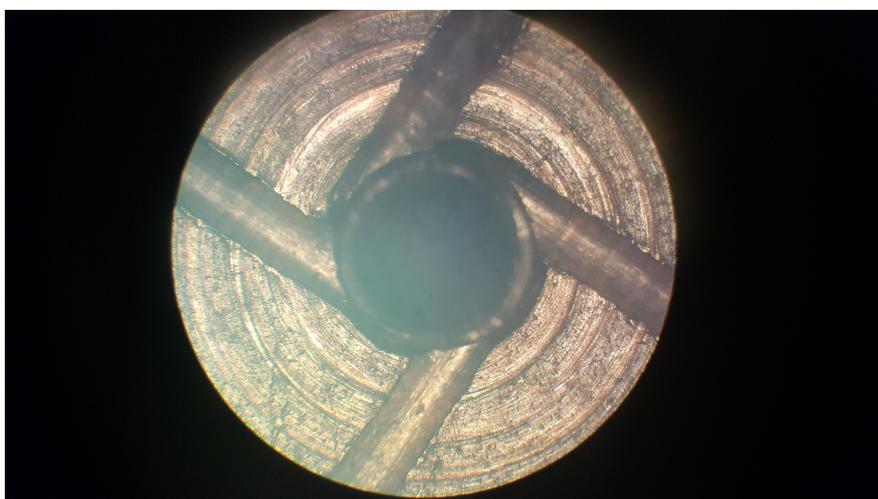


Figura 4.3 – Fotografia do núcleo N2 (Diâmetro =  $1,86\text{mm}$ ) , mostrando os quatro microcanais (Área total de entrada =  $0,341\text{mm}^2$  ).

Estes dados permitiram entender os efeitos destas diferenças no processo de fiação por sopro. Como pode ser visto na Figura 4.3, o S2N1 obteve os menores resultados quanto aos diâmetros médios. O maior L/D permitiu um fluxo de ar rotacional por mais tempo e a redução no diâmetro de entrada do ar permitiu que este fluxo fosse mais intenso, com uma velocidade angular maior, provocando, em princípio, uma maior energia cinética. O efeito de formação de vórtices próximos à parede é impossível de ser considerado neste trabalho. O que é possível interpretar de uma forma generalizada é que a menor entrada de ar aumentou a velocidade angular do fluxo turbulento

rotacional, já que a quantidade em litros por minuto nos dispositivos rotacionais era praticamente a mesma.

Soma-se às diferenças construtivas de L/D e área dos microcanais entre os dispositivos as relações entre os diâmetros do tubo frontal e a agulha. Para a relação S1N2 a diferença foi de 0,51 mm, enquanto que para o S2N1 a diferença foi de 0,42 mm. Novamente, para um mesmo volume de ar em l/min, conforme a Figura 3.4, o sistema S2N1 apresentou o fluxo de ar mais intenso e possivelmente a maior quantidade de energia cinética a ser transmitida para o processo de estiramento de arraste do elemento de fluido comparativamente aos dispositivos S1N2 e Linear. Os resultados obtidos na análise por microscopia eletrônica de varredura das fibras produzidas mostraram que existe uma diferença construtiva entre os dispositivos, explicados pelos parâmetros descritos acima.

Tabela 4.4 – Tabela com dados dos diâmetros internos e áreas dos microcanais para os dispositivos (SxNx).

Código Dispositivo	Sx (mm)	Nx (mm)	Sx/Nx (mm)	Área microcanais (mm <sup>2</sup> )	Distância agulha ao tubo Sx (mm)
S1N1	2,65	2,45	1,082	0,752	0,51
S1N2	2,48	1,86	1,425	0,341	0,51
S2N1	2,65	2,45	1,012	0,752	0,42
S2N2	2,48	1,86	1,333	0,341	0,42

A Figura 4.4 (a) é uma imagem do núcleo N2 com a ponta da agulha utilizada para produzir as nanofibras poliméricas, e (b) é a imagem da agulha no dispositivo Linear para a produção das nanofibras. Pôde-se verificar que foi realizado um processo de conformação na forma de um cone na ponta da agulha para aumentar o fluxo de ar sobre o cone polimérico. O objetivo era deixar a ponta da agulha mais aerodinâmica. Este procedimento de afunilamento mecânico da agulha é comum no processo de fiação por sopro, porém faz com que ocorra um amassamento dentro da agulha. Na ponta da agulha poderá haver um acúmulo de material que irá ajudar na formação de

“beads” para baixas concentrações de polímeros em solução, e discutidas mais a frente.



Figura 4.4 – (a) microcanais da parte do núcleo do dispositivo S2N1 com detalhes do amassamento da ponta da agulha provocado pelo processo mecânico de afunilamento; (b) cone existente na agulha para facilitar o fluxo de ar sobre a solução polimérica.

A medida de vazão volumétrica realizada através do rotâmetro da Gilmont Instruments, ilustrado na Figura 3.4, mostrou que os dois dispositivos rotacionais possuem vazões semelhantes para qualquer pressão. Uma justificativa para isso é que o comportamento do ar comprimido nos microcanais seja igual em ambos e tenham velocidades acima de 100 m/s para quaisquer pressões utilizadas neste trabalho.

Por outro lado, no dispositivo Linear, o ar acima de 100 m/s tornou-se compressível resultando em uma inclinação diferente à encontrada nos dispositivos rotacionais, ou seja, com o aumento da pressão, maior o volume de ar sendo impulsionado sobre a solução polimérica. Esta massa de ar a mais para uma mesma pressão poderia ser mais benéfica para o processo de estiramento no dispositivo Linear, porém isso não ocorreu. Além do discutido anteriormente, possivelmente a forma de dispersão do gás no ambiente seja tão diferente que a queda na velocidade de arraste seja reduzida numa velocidade maior quando comparadas ao dos dispositivos rotacionais.

Uma vez construídos os dispositivos, foi necessário identificar se ocorria um fluxo rotacional à frente do dispositivo ou apenas um movimento turbulento

com linhas de corrente paralelas ao eixo axial. Os resultados registrados com a câmera de alta velocidade mostraram que os dispositivos rotacionais possuíam um movimento rotacional, ou seja, as linhas de corrente eram no formato espiral, e, para constatar tal movimento durante as filmagens, manteve-se a agulha presa na entrada do núcleo N, com a ajuda de um sistema de fixação da agulha com um anel de vedação O-ring e pressão, e mediu-se o número de voltas que a agulha dava por minuto na saída da peça frontal S. As imagens, obtidas com a câmera de alta velocidade Fastec, demonstraram que o fluxo rotacional interagiu com a agulha na forma de uma precessão. A Figura 4.5 mostra o resultado de vários ensaios onde a pressão do ar comprimido foi aumentando gradativamente, filmagem após filmagem.

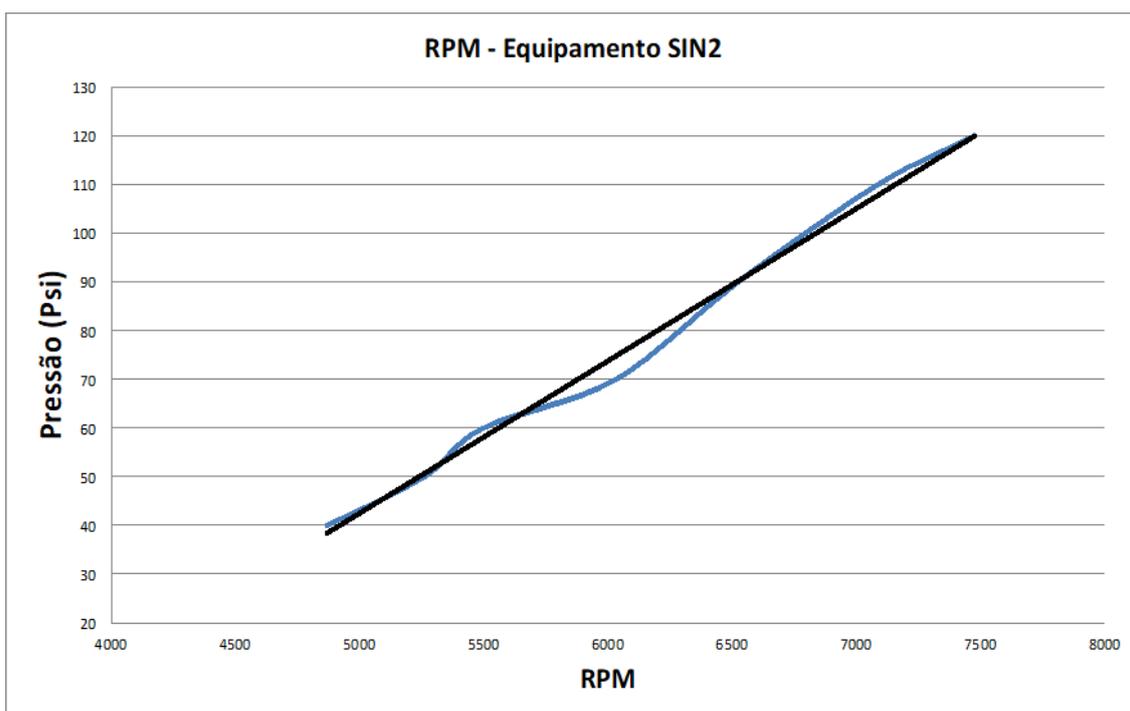


Figura 4.5 – Número de rotações por minuto da agulha dentro do tubo axial do dispositivo S1N2 (aumento da rotação em função do aumento da pressão do ar comprimido).

A partir destas filmagens conseguiu-se quantificar o número de voltas da agulha (por minuto) em função do aumento da pressão. Este ensaio de precessão da agulha sob influência do tipo de fluxo de ar serviu para

demonstrar a importância da quantidade de movimento e energia transferidos do gás à superfície da agulha. É inequívoco o comportamento da formação de fluxos rotacionais que este sistema gerou, além da quantidade de movimento e energia sobre a superfície da solução, conforme as Equações 2.26 e 2.27 de balanço de quantidade de movimento e energia.

Pôde-se observar também que entre a menor e a maior pressão ocorreu um aumento de mais de 2500 rpm. Considerando que a agulha permanece fixa no processo de fiação, a solução polimérica sofre um torque correspondente, acarretando numa maior energia cinética e uma dissipação diferente do escoamento turbulento linear sobre o elemento de fluido.

Este resultado foi observado por meio das imagens dispostas na Figura 4.6 que mostra quatro fotografias frontais de uma única rotação no dispositivo S1N2. Percebeu-se que a agulha foi pressionada na direção da parede do tubo coaxial. Portanto, quanto maior a pressão, maior é a força no sentido transversal da agulha, aproximando-a do tubo.

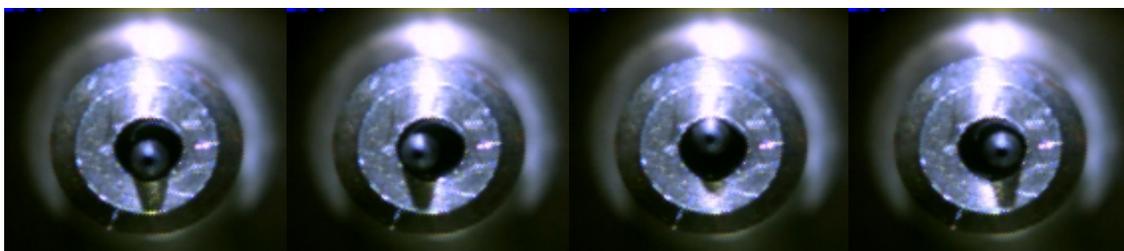


Figura 4.6 – Imagens do movimento de precessão da rotação da agulha no dispositivo S1N2 para uma pressão de 100 Psi, 5100 qps, 140  $\mu$ s (HiSpec 1 cor Fastec, 144 $\times$ 136 pixels).

Os ensaios anteriores mostraram que o dispositivo possuía um fluxo rotacional e força suficientes para movimentar a agulha, porém, como não havia uma forma de quantificar a energia liberada, especificamente sobre uma superfície de uma solução, utilizou-se de um recurso utilizado por Sinhá-Ray et al. [36], ou seja, um feixe na forma de um cordão para evidenciar os movimentos do fluxo sobre a superfície do cordão de algodão.

Desta forma, o cordão utilizado possuía massa suficiente para fazê-lo permanecer retilíneo, conforme ilustra a Figura 4.7, onde é possível verificar o movimento rotacional sobre a superfície do cordão através de uma série de fotos tiradas em sequência.

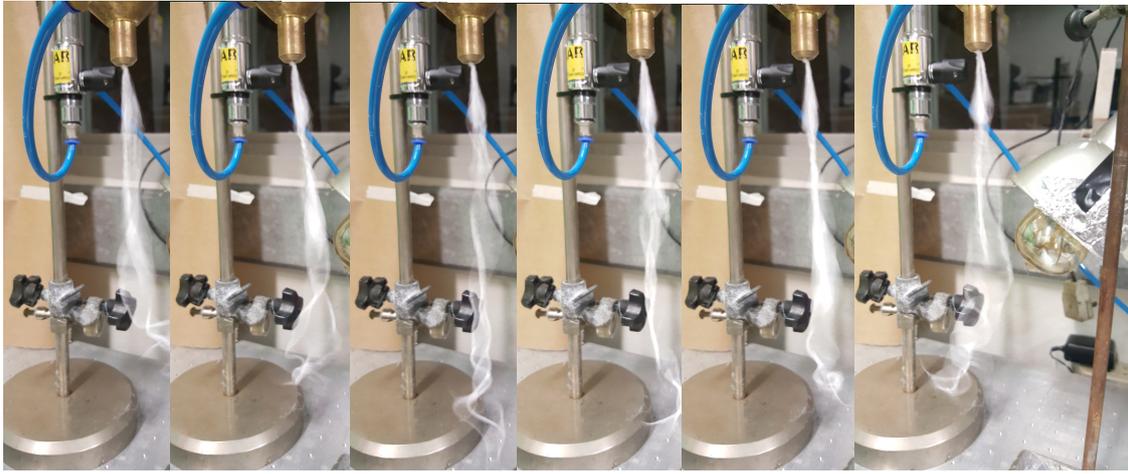


Figura 4.7 – Sequência de fotos demonstrando o movimento rotacional sobre um cordão de algodão num intervalo de 20s.

Já a Figura 4.8 evidencia o instante inicial e o resultado final onde o cordão foi completamente contorcido em si mesmo, demonstrando de uma maneira empírica o potencial existente nesta nova técnica.

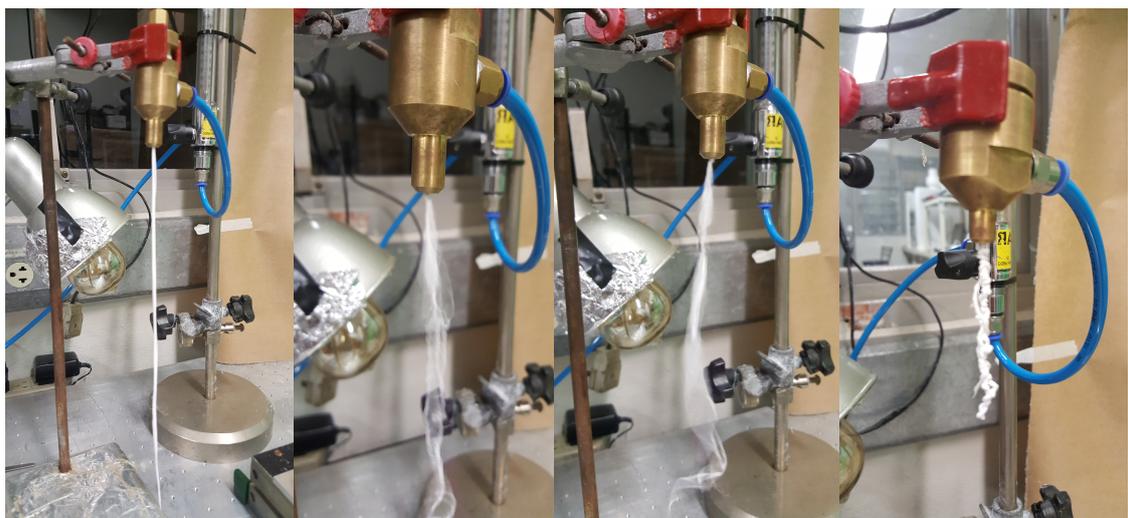


Figura 4.8 – Sequência de fotos demonstrando o efeito da rotação do fluxo de ar sobre o cordão de algodão.

Uma das possíveis razões para S1N2 não ter apresentado esta redução no diâmetro está no fato de a ponta da agulha ter realizado movimentos de vibração ou precessão. Este tipo de movimento permitiu uma quebra no movimento rotacional, já que as geometrias entre os tubos do núcleo (N) e do sistema (S) mudaram a forma do fluxo de ar interno. Esta mudança na geometria interna do fluxo de ar, provocada pelas forças tangenciais ao tubo interno, pode ter alterado significativamente as linhas de corrente e, conseqüentemente, alterado a posição do vetor velocidade, combinando fluxos rotacionais e lineares numa condição onde as forças de tensão eram mais próximas às do dispositivo Linear.

Outro ponto importante é a forma de construção do dispositivo S1N2, sendo que a diferença entre o tubo central do núcleo N e do sistema S foi de 0,395 mm, ou seja, o microcanal formou um chanfro, o que não ocorreu com o dispositivo S2N1, onde esta diferença foi de 0,015 mm, numa proporção 26 vezes menor de diferença entre eles.

A geometria deste chanfro no S1N2 não interferiu na configuração do fluxo rotacional, mas pode ter influenciado na intensidade do vetor velocidade, na vorticidade e nas linhas de corrente do fluxo na região onde o tensor de Reynolds era mais importante. A energia cinética gerada pelo S1N2, associada a uma pequena movimentação por precessão, pode ter resultado em uma redução na eficácia, e isso foi observado para as amostras com 12 %m/v de PLA para a pressão de 120 Psi, conforme demonstrado na Figura 4.2 e na Tabela 4.3.

Ao se reduzir as pressões do ar comprimido, reduzem-se as forças que tangenciam o tubo central. Numa análise com a agulha livre, descrita em Materiais e Métodos (na subseção 3.2.2), e apresentada na Figura 4.5, o movimento de precessão diminuiu em 1982 rpm entre a pressão de 120 Psi para 60 Psi. E, desta forma, o espalhamento do fluxo rotacional na saída do chanfro pode ter sido mais preservado. Percebeu-se que para pressões menores, os resultados são maiores e mais compatíveis com o esperado.

Novamente, os resultados para o S2N1 mostraram que um fluxo mais uniforme gera resultados melhores quanto à redução no diâmetro da fibra.

### **4.3 Comportamento da solução e morfologia do TNT**

O objetivo desta etapa da pesquisa foi evidenciar as características do comportamento da solução em função do fluxo de arraste para uma determinada concentração de polímero na solução, tanto no dispositivo rotacional quanto no dispositivo linear, tendo os dados terem sido registrados pelas filmagens.

Os testes experimentais se concentraram em filmagens para as soluções contendo 8 %m/v de PLA em DMC. A empresa Fastec emprestou a câmera de alta velocidade e, devido ao prazo curto do empréstimo do equipamento, os experimentos foram feitos apenas para a concentração de 8 %m/v. Outra dificuldade encontrada foi relacionada à iluminação. Para que houvesse uma iluminação igual, as filmagens deveriam ter sido feitas utilizando uma lente de Fresnel para orientar paralelamente a luz sobre o experimento, o que não aconteceu. Esta dificuldade de iluminação acarretou em prejuízo na qualidade das imagens logo após a saída da solução, impedindo que pudessem ser mensuradas as dispersões com a exatidão desejada.

A primeira constatação feita durante a análise das imagens foi que, para uma distância em torno de 1 mm a frente da agulha, era possível visualizar o efeito do fluxo de ar sobre a solução, conforme Figura 4.9. Como não foi possível visualizar o movimento durante o experimento, realizaram-se filmagens no início e no meio do processo de fiação.

Os ensaios foram realizados para as pressões de 60 e 120 Psi. Para os ensaios com a pressão em 60 Psi foi possível verificar, na solução, uma morfologia na forma de um cone fixo na ponta da agulha. O cone formado ao se usar o dispositivo Linear foi exatamente igual ao relatado na literatura para dispositivos semelhantes e que usavam fluxos de ar turbulento [38]. O cone formado pela solução sofreu leves movimentos para cima e para baixo, e um

filamento foi expelido de sua ponta, realizando os movimentos de flexão e subida em todas as direções, conforme observado na Figura 4.9.

Para os dispositivos rotacionais desenvolvidos neste trabalho, o cone formado à frente da agulha sofreu um movimento rotacional, sendo que foi possível verificar que o comportamento da solução em função do fluxo de ar foi na forma espiral. A solução foi rotacionada pelo fluxo de ar e um filamento de solução também foi expelido na forma rotacional.

As imagens na Figura 4.9 mostram as morfologias das soluções à frente da agulha para o dispositivo Rotacional a S2N1 e Linear. Foi possível visualizar também que a solução sofreu movimentos em função da variação da pressão logo à frente da agulha, como relatados na literatura [39]. O comportamento da pressão à frente da agulha foi diferente quanto à presença, ou não, de uma solução polimérica.

Quando não havia uma solução saindo pela agulha, ocorreu uma queda drástica da pressão logo à sua frente, fazendo com que os vetores de velocidade tivessem o sentido contrário ao fluxo (ilustrado na Figura 2.9). Ao se colocar uma barreira, neste caso, a solução polimérica, a pressão aumentou exponencialmente nesta região, porque esta queda na pressão foi eliminada. Porém, a solução polimérica possui uma característica viscoelástica e tem o comportamento de barreira, assim como faz movimentos laterais devido a esta competição nos vetores de velocidade do ar comprimido.

O movimento com características pulsantes pode ter sido, na verdade, um fenômeno de competitividade entre as forças viscoelásticas e a variação de pressão, ou seja, os vetores velocidade tenderam a ir em sentido contrário e foram impedidos pela solução polimérica. Por isso, este fenômeno precisa ser considerado no modelamento dos tensores de Reynolds em um processo de modelagem computacional.

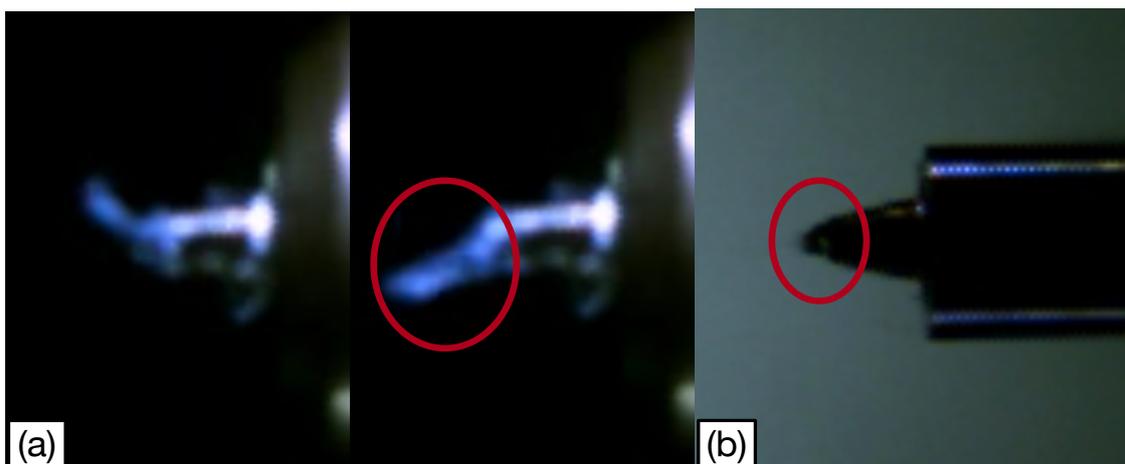


Figura 4.9 – Morfologia da solução polimérica à frente da agulha para uma pressão de 8 %m/v de PLA a 60 Psi: (a) dispositivo Rotacional a S2N1; (b) dispositivo Linear.

As filmagens realizadas para a pressão de 120 Psi mostraram um comportamento diferente ao observado em pressões menores, ou seja, não houve a formação de um cone ou um acúmulo de solução polimérica à frente da agulha. A força de arraste aerodinâmica foi tão grande que quase ocorreu um comportamento de *spray*. A agulha não formou um cone, ou uma reserva de material, e os vetores velocidade com variações na pressão foram mais acentuados do que para pressões menores.

Ao se analisar as imagens obtidas em microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.10) percebeu-se que as morfologias eram diferentes tanto em relação às pressões utilizadas para a fiação, independentemente dos dispositivos observados, como também foram diferentes entre os dispositivos.

Pôde-se observar, conforme mostra a Figura 4.10, (a) que as amostras para 60Psi possuíam corpos redondos na forma de “*beads*” como se fossem impurezas. Este tipo de morfologia, também observada por outros autores [61], se deve à concentração do PLA para a região definida como semidiluída.

O processo de fiação de nanofibras de PLA, nestas concentrações de polímeros, pode resultar em formações corpusculares, ou “*beads-on-string*”, pois ao aumentar a concentração de PLA, a morfologia muda para um tecido de nanofibras sem formações corpusculares ou “*beads-on-string*”. É possível

verificar também, nas imagens da Figura 4.10 (com aumentos de 100 vezes), que a morfologia para 60Psi possui muitas formas corpusculares, e para a mesma concentração a 120Psi estas formas desapareceram em todos os dispositivos. Se não houvesse a informação da concentração, a morfologia para 120Psi poderia ser interpretada como uma solução polimérica na região definida como concentrada e não semidiluída.

Desta forma, o aumento na diferença entre a velocidade de ejeção da solução e a velocidade normal do ar comprimido,  $W = (V\tau - U\tau)$ , mudou o tempo de relaxação, a taxa de evaporação do solvente e as tensões superficiais no elemento de fluido, conforme discutido anteriormente na Equação 2.10. Portanto, ficou claro que o aumento da velocidade melhorou a qualidade no TNT quanto à redução na formação de material corpuscular, como pode ser visto na Figura 4.10 (b), e na redução no diâmetro das fibras na Figura 4.11 (com aumentos de 10.000 vezes).

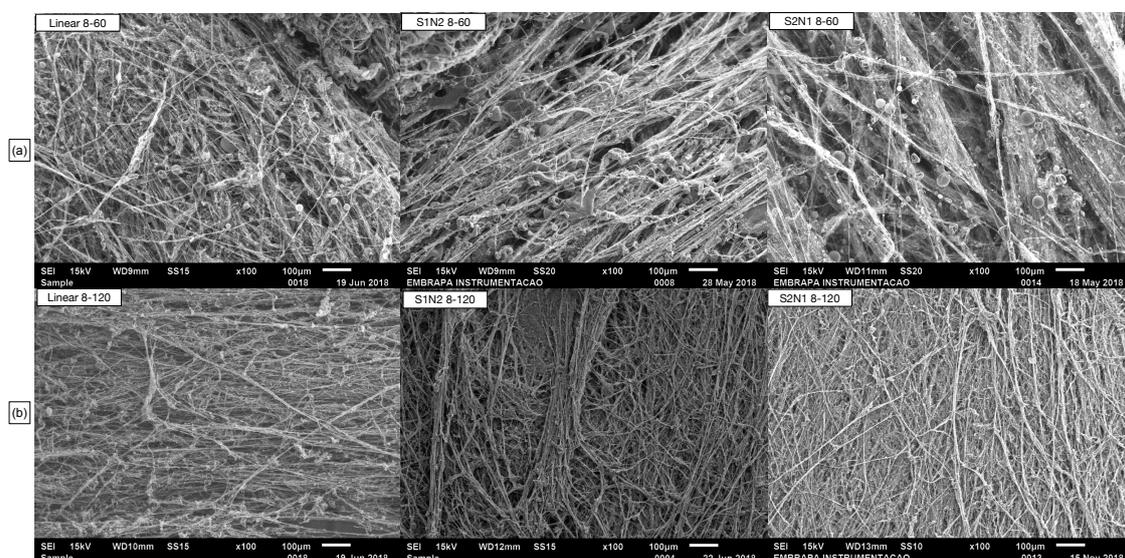


Figura 4.10 – Microscopia eletrônica de varredura destacando a presença de material corpuscular no TNT para soluções de 8 %m/v a 100 vezes de aumento: (a) 60 Psi; (b) 120 Psi.

A análise da morfologia do TNT, através das imagens da Figura 4.10, precisa ser também verificada quanto à transferência de massa, visto que ao se reduzir a velocidade do ar comprimido sobre a solução polimérica, maior

será o tempo de permanência da solução à frente da agulha, numa espécie de cone, sofrendo altas taxas de pressão e alterando seu coeficiente de transferência de massa, os quais são dependentes da viscosidade cinemática e do coeficiente de difusão do solvente no ar, modificando as características para a formação de um emaranhamento e, conseqüentemente, ocorrendo a formação das nanofibras.

Por outro lado, em relação à parte estrutural da geometria da agulha, conforme a Figura 4.4, observou-se que o processo de amassamento da ponta da agulha contribuiu para que ocorresse um estrangulamento e uma retenção de material na parte amassada. Este impedimento do fluxo pode ter provocado uma mudança nas características reológicas da solução e no processo de relaxamento de tensões.

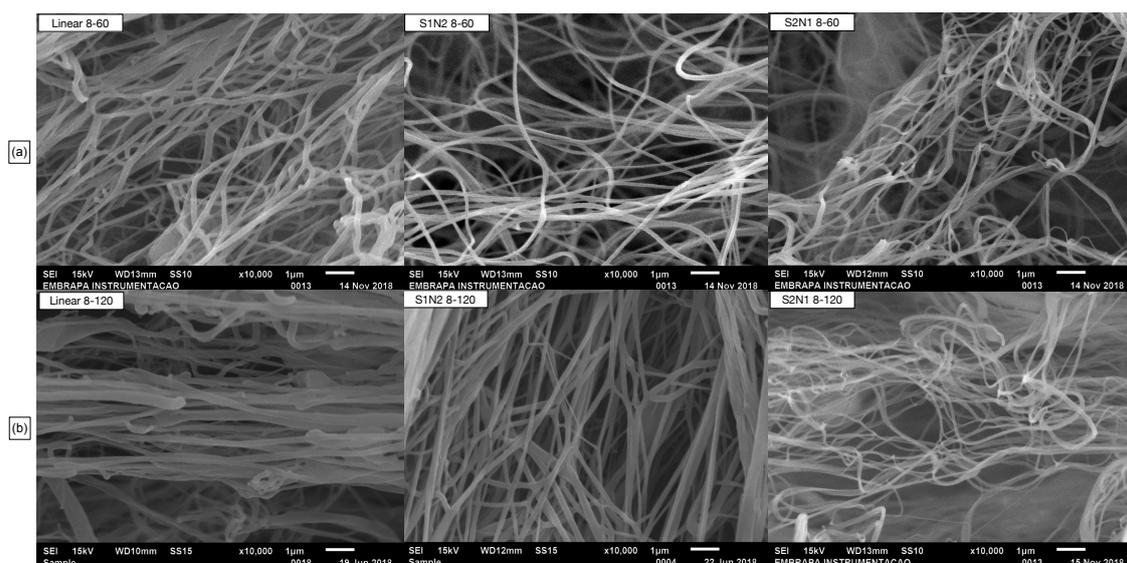


Figura 4.11 – Microscopia eletrônica de varredura destacando o diâmetro das nanofibras do TNT para soluções de 8 %m/v a 10.000 vezes de aumento: (a) 60 Psi; (b) 120 Psi.

#### 4.4 Feixes na forma de cordões

A manta de TNT produzida e coletada em um coletor circular rotacional (com giro no sentido horário), apresentado no Capítulo 3 sobre os Materiais e

Métodos, tinha como objetivo capturar o máximo de fibras existentes no ar. Entretanto, realizar uma análise mecânica a partir do tecido formado neste coletor resultaria em dados não analisáveis, visto que o comportamento de fluxos diferentes dos dispositivos resultaria em espessuras e massas diferentes, mesmo se uma região específica no coletor fosse definida. A solução encontrada foi produzir um cordão composto de nanofibras que estivessem em movimento livre no ar. Para isso, foram utilizados os conceitos de movimento do tipo “*flapping*”, produzido pelo arraste de ar sobre um cordão de algodão, demonstrados por Sinhá-Ray et al. [36] e Yarin et al. [37].

Como descrito em Materiais e Métodos, as nanofibras em movimento no ar foram capturadas pelo movimento de agitação de uma estrutura contendo nanofibras e pequenas placas de PLA fundidas. Esta estrutura se formou próxima à agulha, em cima de um substrato na forma de um semicírculo metálico. Assim que ocorreu a formação de um filamento, este se agitou seguindo a definição das linhas de corrente do fluxo.

No caso do dispositivo Linear, ocorreu o movimento de “*flapping*”, e no dispositivo Rotacional, o movimento circular de torção. A Figura 4.12 (a) apresenta a imagem de um cordão onde é possível observar uma regularidade em toda a sua extensão de uso para o ensaio de tração.

As imagens (b) e (c) da Figura 4.12 são micrografias de MEV obtidas para cordões de dispositivos Linear e Rotacional S2N2, respectivamente. A imagem do cordão Linear mostra com clareza uma superfície mais irregular do que a imagem do cordão Rotacional. Percebeu-se, com isso, que o tipo de fluxo mudou as características externas dos cordões, sendo que no caso do cordão Rotacional, a percepção foi a de que o cordão foi escovado em sua superfície para um sentido comum, enquanto que no cordão Linear, as fibras ficaram dispostas quase diagonalmente, mostrando que foram capturadas no movimento de agitação do tipo “*flapping*”.

Uma vez obtidos os cordões, foi necessário identificar a presença de regularidade dimensional e, para isso, foram coletados 30 cordões de cada amostra para realizar ensaios de tração. Os resultados das medidas de largura e espessura mostraram uma grande regularidade para a mesma amostra. Os

valores obtidos para a largura ficaram entre 0,64 mm com um desvio padrão de 0,12 mm. Por ser um material muito leve e passível de se carregar eletricamente com eletricidade estática, o manuseio das amostras apresentou dificuldade para o tipo de garra utilizada no experimento. Desta forma, das 30 amostras preparadas para os ensaios, o cálculo da tensão de ruptura foi analisado para 15 resultados, ainda assim uma quantidade significativa para poder interpretar fisicamente algumas diferenças.

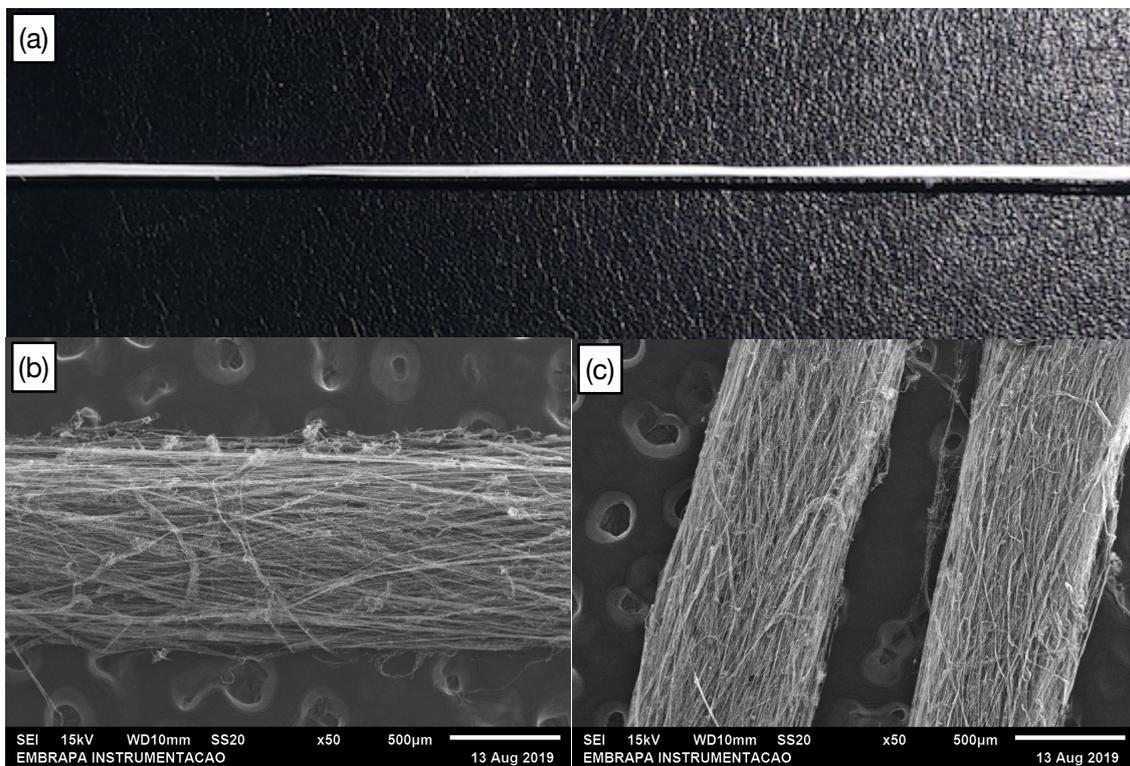


Figura 4.12 – Fotografias de cordões de nanofibras produzidos a 60 Psi para uma concentração de 8 %m/v de PLA: (a) imagem de um cordão na forma original; (b) MEV do cordão produzido pelo dispositivo Linear; (c) MEV do cordão produzido pelo dispositivo Rotacional.

Para o teste comparativo dos diâmetros das nanofibras, os cordões foram produzidos em uma estrutura física diferente da utilizada na produção dos TNTs. Devido à essa mudança estrutural, que incluiu um sistema de ar comprimido diferente daquele utilizado na análise dos diâmetros das nanofibras, o sistema S2N2 foi escolhido para ser o dispositivo rotacional na

comparação com o dispositivo Linear, além de terem sido utilizadas duas concentrações especificamente na parte semidiluída, região onde ocorre a formação corpuscular e dos menores diâmetros das fibras.

Esta condição na realização da pesquisa representou criticidade, tanto no intervalo de concentração do PLA na solução, quanto na condição do dispositivo rotacional, ou seja, os resultados podem indicar uma tendência para as soluções poliméricas com concentrações maiores e novas condições construtivas de novos equipamentos poderão resultar em valores maiores quanto a sua resistência.

Os resultados de tração estão apresentados na Figura 4.13, com seus respectivos desvios padrão. Pode-se observar que o dispositivo Rotacional apresentou uma tendência a um valor nominal médio maior, para a composição de 10 %m/v de PLA, quando comparado ao dispositivo Linear. Porém, os resultados mostraram também que houve uma tendência de aumento nesta diferença conforme ocorreu o aumento da concentração e uma maior eficácia no fluxo de ar no sistema de fluxo rotacional gerado no dispositivo desenvolvido.

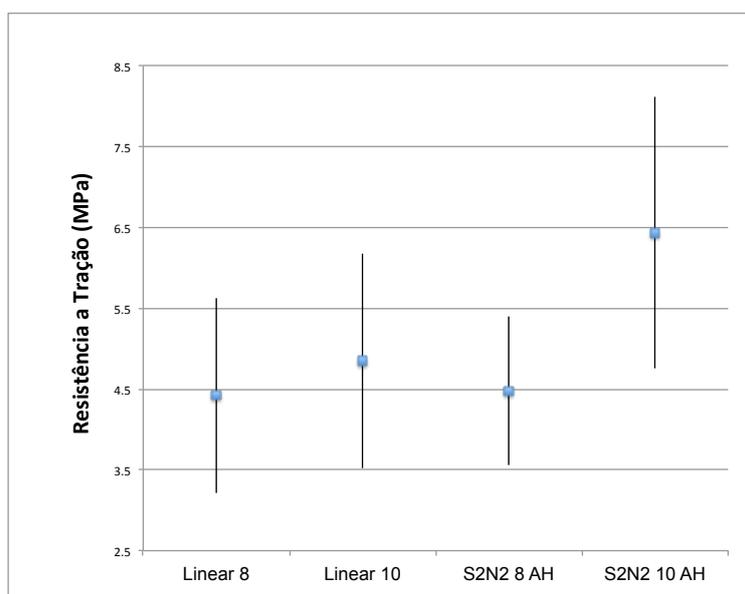


Figura 4.13 – Resultados dos ensaios de tração para os cordões de PLA produzidos a 60 Psi e nas concentrações de 8 e 10 %m/v de PLA na solução polimérica.

Para que fosse possível realizar uma análise mais precisa, o sistema de garras para a realização dos ensaios, as condições de velocidade de tração e o manuseio das fibras produzidas para a mensuração precisariam ser adaptados às condições da amostra. De qualquer forma, foi possível melhorar a técnica já que os resultados nominais foram significativos e passíveis de serem mensurados.

Foi possível perceber também a existência de um material corpuscular nas amostras com 10 %m/v (ilustrado na Figura 4.14), apesar de terem apresentado uma quantidade menor do que as amostras a 8 %m/v, evidenciando, assim, que esta solução ocorreu na região semidiluída do dispositivo.

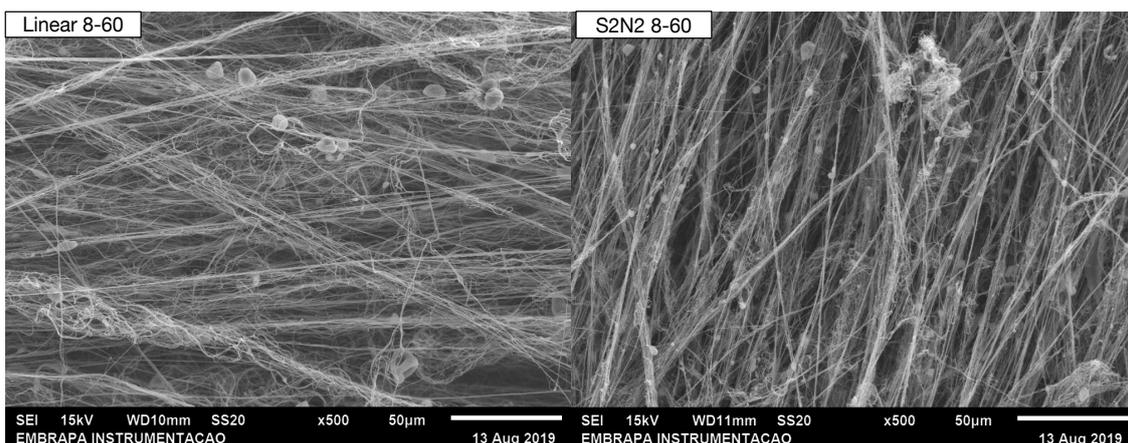


Figura 4.14 – Imagens de MEV dos cordões de nanofibras de PLA a 10 %m/v e 60psi.

A interpretação deste fato, a respeito desta menor quantidade de corpos esféricos, levantou duas justificativas: a primeira diz respeito ao fato de que as fibras estão sendo entrelaçadas entre si no ar, e não em um substrato fixo e rotativo; e, a segunda, está relacionada à ocorrência de um aumento na concentração de resina na solução.

Os resultados dos ensaios mecânicos de tração mostraram uma tendência de aumento do valor médio da resistência à tração para a formulação S2N2 a 10%*m/v* do para o dispositivo Rotacional, que pode estar relacionada com a morfologia das fibras no feixe de fibras que compõe o cordão. Observou-

se na Figura 4.14 que as mechas de fibras no Linear, em comparação com o Rotacional, se cruzaram em direções diferentes. Observou-se também que as mechas de fibras do Rotacional ficaram mais uniformemente alinhadas na direção do eixo x (ao estiramento).

Em função dos resultados de pesquisa terem sido promissores quanto à aplicabilidade dos dispositivos desenvolvidos, além de serem inéditos na literatura, somados à segurança dos dados obtidos e das possibilidades associadas a esta tecnologia, a UFSCar e a Embrapa decidiram pelo registro da patente, e, desta forma, manter dentro da comunidade científica local a continuidade das pesquisas para novas modificações construtivas, *designs* e usos.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados desta tese indicam que é possível obter micro/nanofibras a partir de uma solução polimérica com jato de ar rotativo, com a proposta de um novo dispositivo que gera fluxos rotacionais. Os resultados experimentais mostram que existe uma diferença entre os processos de fiação usando um jato turbulento linear e um jato giratório. As tensões exercidas sobre a solução de polímero no ponto em que a solução de polímero tem uma forma semelhante a um cone diferem nos dois dispositivos. A extensão do movimento devido ao movimento angular produz fortes tensões laterais, aumentando assim o alongamento e reduzindo os diâmetros finais das fibras. Os resultados indicam uma redução no diâmetro das fibras de PLA analisadas por MEV e confirmadas pela análise estatística dos dados, sendo uma contribuição inédita para a área de fiação por sopro em solução e na formação de nano/microfibras poliméricas.

No que se refere às mudanças na morfologia das nanofibras produzidas pelo novo dispositivo, e ao mesmo tempo comparadas com os resultados em relação a um sistema não rotacional de tubos coaxiais, em condições iguais de processo, os resultados desta pesquisa permitiram evidenciar o uso do comportamento de “*flapping*”, característico do processo, na formação de cordões de feixes contendo fibras nanométricas.

Em outras palavras, os resultados demonstraram que as morfologias dos cordões eram diferentes porque os movimentos de “*flapping*” eram diferentes entre si, e este processo foi uma maneira de se obter estruturas passivas de testes mecânicos.

Outro aspecto importante a ser ressaltado diz respeito ao questionamento da quantidade de material corpuscular produzido dentro do dispositivo. Foi observado que esta quantidade está relacionada à estabilidade do fluxo de ar conseguido com um *buffer* de ar comprimido no dispositivo Rotacional, adicionando-se a isso o efeito maior da energia cinética gerada pela ferramenta desenvolvida.

Portanto, além desta pesquisa ter alcançado com sucesso a fabricação dos protótipos, estes dispositivos trouxeram também informações que permitiram a parametrização de novos dispositivos para uso industrial.

Os resultados alcançados, tanto na forma construtiva inédita, quanto nos resultados obtidos com as análises dos dados gerados em laboratório, permitiram a solicitação do registro de uma patente pela UFSCar em parceria com a Embrapa, através da Embrapa Instrumentação de São Carlos.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O dispositivo rotacional desenvolvido possibilita o desenvolvimento de diversos trabalhos, entre eles:

- O desenvolvimento de novas geometrias;
- O modelamento matemático do processo;
- O estudo da alteração da cristalinidade em polímeros cristalinos;
- A compactação do dispositivo para fabricação serial.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] ZOU, Z. et al. A study of the twisted strength of the whirled airflow in Murata Vortex Spinning. **Textile Research Journal**, v. 78, n. 8, p. 682-687, 2008. DOI: 10.1177/0040517508089753.
- [02] SRINIVASAN, S. et al. Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces. **Polymer**, v. 52, p. 3209-3218, 2011.
- [03] GUILLAUME, O. et al. New antibiotic-eluting mesh used for soft tissue reinforcement. **Acta Biomaterialia**, v. 7, p. 3390-3397, 2011.
- [04] OLIVEIRA, J. E. et al. Poly(lactic acid)/carbon nanotube fibers as novel platforms for glucose biosensors. **Biosensors**, v. 2, p. 70-82, 2012. DOI: 10.3390/bios2010070.
- [05] OLIVEIRA, J. E. et al. Development of poly(lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 844-849, 2013.
- [06] BILBAO-SAINZ, C. et al. Solution blow spun poly(lactic acid)/hydroxypropyl methylcellulose nanofibers with antimicrobial properties. **European Polymer Journal**, v. 54, p. 1-10, 2014.
- [07] OLIVEIRA, J. E. et al. Sensor array for water analysis based on interdigitated electrodes modified with fiber films of poly(lactic acid)/multiwalled carbon nanotubes. **IEEE SENSORS JOURNAL**, v. 13, n. 2, feb. 2013.
- [08] ABDAL-HAY, A.; HAMDY, A. S.; JU, H. L. Facile preparation of titanium dioxide micro/nanofibers and tubular Ceramics. **International**, v. 40, n. 10, part A, p. 15403-15409, dec. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.028>>. Acesso em: 3 ago. 2020.

- [09] LI, J. et al. Preparation of solution blown polyamic acid nanofibers and their imidization into polyimide nanofiber mats. **Nanomaterials**, v. 7, n. 11, p. 395, 2017. DOI: 10.3390/nano7110395.
- [10] WU, X. et al. Electrospinning core-shell nanofibers for interfacial toughening and self-healing of carbon-fiber/epoxy composites. **J. APPL. POLYM. SCI**, v. 129, n. 3, p. 1383-1393, 2013. DOI: 10.1002/APP.38838.
- [11] PARK, S. C. et al. Influence of shell compositions of solution blown PVP/PCL core-shell fibers on drug release and cell growth. **RSC Advances**, n. 57, p. 32470-32480, 2018. DOI: 10.1039/c8ra05485a.
- [12] ZHUANG, X. et al. Solution blowing of continuous carbon nanofiber yarn and its electrochemical performance for supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 308-311, 2014.
- [13] MILLER, C. L. et al. Conductive nonwoven carbon nanotube-PLA composite nanofibers towards wound sensors via solution blow spinning. **IEEE Transactions on NanoBioscience**, v. 18, n. 2, p. 1536-1241, 2018. DOI: 10.1109/ TNB.N2019.2905507.
- [14] ZHUANG, X. et al. Solution blown nanofibrous membrana for microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 66-70, 2013.
- [15] OLIVEIRA, J. O. et al. Multi-walled carbon nanotubes and poly(lactic acid) nanocomposite fibrous membranes prepared by solution blow spinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 1-9, 2011.
- [16] PASCHOALIN, R. T. et al. Solution blow spinning fibres: new immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility. **Acta Biomaterialia**, v. 51, p. 161-174, 2017.
- [17] REMPEL, S. P. et al. Nano/microfibers of EVA copolymer obtained by solution blow spinning: processing, solution properties, and pheromone release application. **J. APPL. POLYM. SCI**, v. 136, n. 24, p. 47647, 2019. DOI: 10.1002/APP.47647.

- [18] SOUZA, M. A.; SAKAMOTO, K. Y.; MATTOSO, L. H. C. Release of the diclofenac sodium by nanofibers of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) obtained from electrospinning and solution blow spinning. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, article ID 129035, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/129035>>. Acesso em: 3 ago. 2020.
- [19] SOUZA, M. A. et al. Controlled release of linalool using nanofibrous membranes of poly(lactic acid) obtained by electrospinning and solution blow spinning: a comparative study. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, p. 1-9, 2014. DOI: 10.1166/jnn.2015.9692.
- [20] YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. **Fundamentals and applications of micro and nanofibers**. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [21] LIM, H. A review of spun bond process. **Journal of Textile and Apparel Thechnology and Management**, v. 6, n. 3, 2010.
- [22] TUCKER, N. et al. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, special issue, p. 63-73, 2012.
- [23] DARISTOTLE, J. L. et al. Review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 8, p. 34951-34963, 2016.
- [24] MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2322-2330, 2009.
- [25] ZHUANG, X. et al. Preparation of polyacrylonitrile nanofibers by solution blowing process. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 8, n. 1, 2013.
- [26] SINGHAL, R.; ISHITA, I.; SOW, P. K. Integrated polymer dissolution and solution blow spinning coupled with solvent recovery for expanded polystyrene recycling. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, p. 1240-1251, mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-019-01427-w>>. Acesso em: 3 ago. 2020.

- [27] NAHUIS, L. E. C. et al. Preparation and characterization of polymeric microfibers of PLGA and PLGA/PPy composite fabricated by solution blow spinning. **Macromol. Symp.**, v. 383, n. 1, special issue, feb. 2019. DOI: 10.1002/masy.201800030.
- [28] DENEFF, Jacob I.; WALTON, Krista S. Production of metal-organic framework-bearing polystyrene fibers by solution blow spinning. **Chemical Engineering Science**, v. 203, p. 220-227, 2019.
- [29] CENA, C. R. et al. Poly(vinyl pyrrolidone) sub-microfibers produced by solution blow spinning. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 238, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1633-0>>. Acesso em: 3 ago. 2020.
- [30] FARIAS, R. M. C. et al. Solution blow spun spinel ferrite and highly porous silica nanofibers. **Ceramics International**, v. 44, p. 10984-10989, 2018.
- [31] LIU, F. et al. Preparation of zein fibers using solution blow spinning method. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 12, 2016. DOI: 10.1111/1750-3841.13537.
- [32] KUK, E. et al. Robust and flexible polyurethane composite nanofibers incorporating multi-walled carbon nanotubes produced by solution blow spinning. **Macromol. Mater. Eng.**, v. 301, p. 364-370, 2016. DOI: 10.1002/mame.201500298.
- [33] SANTOS, A. M. C. et al. Aqueous solution blow spinning of poly(vinylalcohol) micro-and nanofibers. **Materials Letters**, v. 176, p. 122-126, 2016.
- [34] YARIN, A. L. **Free liquid jets and films**: hydrodynamics and rheology. New York: Longman Scientific & Technical, 1993.
- [35] SINHA-RAY, S. et al. Theoretical and experimental investigation of physical mechanisms responsible for polymer nanofiber formation in solution blowing. **Polymer**, v. 56, p. 452-463, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.019>>. Acesso em: 3 ago. 2020.

- [36] SINHA-RAY, S.; YARIN, S. L.; POURDEYHIMI, B. Meltblowing: I-basic physical mechanisms and threadline model. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 3, 2010. DOI: 10.1063/1.3457891.
- [37] YARIN, A. L.; SINHA-RAY, S.; POURDEYHIMI, B. Meltblowing: II-linear and nonlinear waves on viscoelastic polymer jets. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 1, 2010. DOI: 10.1063/1.3457893.
- [38] RAFIEE, S. E.; SADEGHIAZAD, M. M. Efficiency evaluation of vortex tube cyclone separator. **Applied Thermal Engineering**, v. 114, p. 300-327, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.110>>. Acesso em: 3 ago. 2020.
- [39] HAMOUDI, A. F.; FARTAJ, A.; RANKIN, G. W. Performance characteristics of a microscale ranque-hilsch vortex tube. **Journal of Fluids Engineering**, v. 130, oct. 2008.
- [40] BUCHELT, E. D. et al. Projeto e construção de um tubo de vórtice. In: **Anais... XXIII.**, Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica, Teresina, 2016.
- [41] TANG, D. et al. Generation of nanofibers via electrostatic-induction-assisted solution blow spinning. **J. APPL. POLYM. SCI.**, v. 132, n. 31, aug. 2015. DOI: 10.1002/APP.42326.
- [42] LOCATI, G.; PEGORARO, M.; NICHEITI, D. A model for the zero shear viscosity. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 4, apr. 1999.
- [43] GRAESSLEY, W. W. Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. **Polymer**, v. 21, mar. 1980.
- [44] PALANGETIC, L. et al. Dispersity and spinnability: why highly polydisperse polymer solutions are desirable for electrospinning. **Polymer**, v. 55, p. 4920-4931, 2014.

- [45] ROTTA, M. et al. YBCO Ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. **Ceramics International**, v. 42, p. 16230-16234, 2016.
- [46] LIU, F. et al. Solution blow spinning of food-grade gelatin nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 6, 2017.
- [47] BENAVIDES, R. E.; JANA, S. C.; RENEKER, D. H. Nanofibers from scalable gas jet process. **ACS Macro Lett.**, v. 1, p. 1032-1036, 2012. DOI: [dx.doi.org/10.1021/mz300297g](https://doi.org/10.1021/mz300297g).
- [48] VIEIRA, A. C.; GUEDES, R. M.; TITA, V. On different approaches to simulate the mechanical behavior of scaffolds during degradation. **Procedia Engineering**, v. 110, p. 21-28, 2015.
- [49] NAYAK, R. et al. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives. **Journal of Materials Science**, v.47, n. 17, p. 6387-6387, 2012.
- [50] ENTOV, V. M.; YARIN, A. L. Dynamic equation for liquid jet. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Mekhanika Zhidkosti i Gaza**, n. 5, p. 11-18, sep./oct. 1980.
- [51] FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à mecânica dos fluidos**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [52] MUNSON, B. R.; YOUNG, D. F.; OKIISHI, T. H. **Fundamentos da mecânica dos fluidos**. São Paulo: Blücher, 2004.
- [53] WHITE, F. M. **Mecânica dos fluidos**. 4. ed. Rio de Janeiro: McGraw Hill, 2002.
- [54] POTTER, M. C.; WIGGERT, D. C.; RAMADAN, B. H. **Mecânica dos fluidos**. 4. ed. São Paulo: Blücher, 2014.
- [55] GRUPO DE REOLOGIA GREO. **Reometria Extensional**. Departamento de Engenharia Mecânica PUC/RJ, 28 de julho de 2015. Disponível em: [http://naccache.usuarios.rdc.puc-rio.br/Cursos/FNNIP\\_files/extensional.pdf](http://naccache.usuarios.rdc.puc-rio.br/Cursos/FNNIP_files/extensional.pdf). Acesso em: 3 ago. 2020.

- [56] PARIZE, D. D. S. et al. Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: effect of a greener solvent on the fiber diameter. **J. APPL. POLYM. SCI.**, v. 133, n. 18, 2016. DOI: 10.1002/APP.43379.
- [57] YARIN, A. L. Chapter 2 – Bending and buckling instabilities of free liquid jets: experiments and general quasi-one-dimensional model. In: ASHGRIZ, N. (Ed). **Handbook of atomization and sprays: theory and applications**. Toronto: Springer, 2011. p. 55-74.
- [58] YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. Bending instability in electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 3018, 2001. DOI: 10.1063/1.1333035.
- [59] ROSELL-LLOMPARTA, J.; GRIFOLL, J.; LOSCERTALES, I. G. Electrospays in the cone-jet mode: from taylor cone formation to spray development. **Journal of Aerosol Science**, v. 125, p. 2-31, 2018.
- [60] LUO, C. J. et al. Electrospinning versus fibre production methods: from specifics to technological convergence. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 4708-4735, 2012. DOI: 10.1039/c2cs35083a.
- [61] OLIVEIRA, J. E. et al. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 122, n. 5, p. 3396-3405, 2011.
- [62] JIANG, S. et al. Electrospun nanofiber reinforced composites: a review. **Polym. Chem.**, v. 9, n. 268, 2018. DOI: 10.1039/c8py00378e.
- [63] MCKINLEY, G. H. **Visco-elasto-capillary thinning and break-up of complex fluids**: HML Report Number 05-P-04. MIT: Department of Mechanical Engineering, 2005.
- [64] FRIDRIKH, S. V. et al. Controlling the fiber diameter during electrospinning. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 14, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.144502.

- [65] OLIVEIRA, J. E. et al. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: a comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, article ID 409572, 2013. DOI: [org/10.1155/2013/409572](https://doi.org/10.1155/2013/409572).
- [66] ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Fluid mechanics: fundamentals and applications**. New York: McGraw-Hill, 2014.
- [67] FOX, R. W. et al. **Introdução à mecânica dos fluidos**. São Paulo: GENGrupo, 2010.
- [68] SILVEIRA NETO, A. **Fundamentos de turbulência**. Disponível em: [http://www2.eesc.usp.br/netef/Oscar/FUNDAMENTOS\\_DE\\_TURBULENCIA.pdf](http://www2.eesc.usp.br/netef/Oscar/FUNDAMENTOS_DE_TURBULENCIA.pdf). Acesso em: 21 mai. 2020.
- [69] **FLUENT 6.0 User's Guide**. Disponível em: <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>. Acesso em: 11 jun. 2020.
- [70] KRUTKA, H. M.; SHAMBAUGH, R. L.; PAPAVALASSILIOU, D. V. Analysis of melt-blowing die: comparison of computational CFD and experiments. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 5125-5138, 2002.
- [71] MOORE, E. M.; SHAMBAUGH, R. L.; PAPAVALASSILIOU, D. V. Analysis of isothermal annular jets: comparison of computational fluid dynamics and experimental data. **Journal of Applied polymer Science**, v. 94, p. 909-922, 2004.
- [72] LOU, H.; HAN, W.; WANG, X. Numerical study on the solution blowing annular jet and its correlation with fiber morphology. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 53, p. 2830-2838, 2014.
- [73] GAO, C. **Experimental study on the ranque-hilsch vortex tube**. Ind. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.6100/IR598057>. Acesso em: 11 jun. 2020.
- [74] BRAMO, A. R.; POURMAHMOUD, N. Computational fluid dynamics simulation of length to diameter ratio effects on the energy separation in a vortex tube. **Thermal Science**, v. 15, n. 3, p. 833-848, 2011.

- [75] HOSEINPOURA, A. R.; SHAIKHZADEH NAJAR, S.; JOOYBARIC, M. B. The effect of air-jet nozzle structural parameters on new cotton rotor-jet spun yarn properties. **The Journal of The Textile Institute**, v. 103, n. 6, p. 595-603, jun. 2012. DOI: 10.1080/00405000.2011.592663.
- [76] PEI, Z.; YU, C. Numerical simulation of fiber motion in the nozzle of Murata vortex spinning machine. **The Journal of The Textile Institute**, v. 102, n. 4, p. 281-292, 2011. DOI: 10.1080/00405000.2011.553499.
- [77] YILMAZ, M. et al. A review on design criteria for vortex tubes. **Heat Mass Transfer**, v. 45, p. 613-63, 2009. DOI: 10.1007/s00231-008-0447-8.
- [78] YARIN, A. L. Chapter 3 – Velocity field and pressure drop in single-phase flows. In: MEWES, D.; MAYINGER, F. (Ed). **Heat and mass transfer**. Berlin: Springer, 2009. p. 103-142.
- [79] DAVISON, N. L.; BARRÈRE-DE GROOT, F.; GRIJPMMA, D. W. Degradation of biomaterials. **Tissue Engineering**, p. 177-215, 2014. DOI:10.1016/b978-0-12-420145-3.00006-7.
- [80] HENTON, D. E. et al. Chapter 16 – Polylactic acid technology natural fibers, biopolymers, and biocomposites. In: MOHANTY, A. et al. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [81] GIJPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, 1996.
- [82] VON BURKERSRODA, F.; GREF, R.; GIJPFERICH, A. Erosion of biodegradable block copolymers made of poly(D,L-lactic acid) and poly(ethylene glycol). **Biomaterials**, v. 18, n. 24, 1997.
- [83] BIRON, M. **Material selection for thermoplastic parts**: practical and advanced information for plastics engineers. Oxford: Elsevier, 2016. ISBN: 978-0-7020-6284-1.
- [84] OLEWNIK-KRUSZKOWSKA, Ewa. Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties of polylactide-based composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 129, p. 87-95, 2016.

- [85] PARIZE, D. D. et al. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. **J Mater Sci**, v. 51, p. 4627-4638, 2016. DOI: 10.1007/s10853-016-9778-x.
- [86] BOGNITZKI, M. et al. Nanostructured fibers via electrospinning. **Adv. Mater**, v. 13, n. 1, jan. 2001.
- [87] MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: a new method to produce micro and nanofibers from polymer solutions. **Appl. Polym. Sci.**, v. 113, n. 4, aug. 2009.
- [88] PARIZE, D. D. S. et al. Solution blow spun nanocomposites of poly(lactic acid)/cellulose nanocrystals from eucalyptus kraft pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 923-932, 2017.
- [89] WOJASIŃSKI, M.; PILAREK, M.; CIACH, T. Comparative studies of electrospinning and solution blow spinning processes for the production of nanofibrous poly(L-lactic acid) materials for biomedical engineering. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 16, n. 2, 2014.
- [90] TOMECKA, E. et al. Poly(L-lactic acid) and polyurethane nanofibers fabricated by solution blow spinning as potential substrates for cardiac cell culture. **Materials Science and Engineering**, v. 75, p. 305-316, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.055>>. Acesso em: 22 mai. 2020.
- [91] HE, J.-X. et al. Nanofiber coated hybrid yarn fabricated by novel electrospinning-airflow twisting method. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 398-404, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.062>>. Acesso em: 20 mai. 2020.
- [92] VALIPOURI, A. et al. Experimental and numerical study on isolated and non-isolated jet behavior through centrifuge spinning system. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 69, p. 93-101, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2014.10.005>>. Acesso em: 20 mai. 2020.

- [93] DABIRIAN, F. et al. A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems. **Journal of Electrostatics**, v. 69, p. 540-546, 2011.
- [94] WANG, L. et al. Dual rotation centrifugal electrospinning: a novel approach to engineer multi-directional and layered fiber composite matrices. **Drug Delivery and Translational Research**, v. 9, p. 204-214, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13346-018-00594-y>>. Acesso em: 15 jun. 2020.
- [95] TUTAK, W. et al. Rapid polymer fiber airbrushing: impact of a device design on the fiber fabrication and matrix quality. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 132, n. 47, dec. 2015. DOI: 10.1002/APP.42813.
- [96] TUTAK, W. et al. The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds. **Biomaterials**, v. 34, p. 2389-2398, 2013.
- [97] DIAS, G. C. et al. PVDF nanofibers obtained by solution blow spinning with use of a commercial airbrush. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 87, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10965-019-1731-7>>. Acesso em: 27 mai. 2020.
- [98] ROGALSKI, J. J.; BASTIAANSEN, C. W. M.; PEIJS, T. Rotary jet spinning review: a potential high yield future for polymer nanofibers. **Nanocomposites**, v. 3, n. 4, p. 97-121, 2017. DOI: 10.1080/20550324.2017.1393919.
- [99] GHOSAL, A. et al. Numerical prediction of the effect of uptake velocity on three dimensional structure, porosity and permeability of meltblown nonwoven laydown. **Polymer**, v. 85, p. 19-27, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.013>>. Acesso em: 10 jun. 2020.
- [100] SECRETARY OF AGRICULTURE, Whashington DC (US). Eliton Souto de Medeiros et al. **Solution blow spinning**. Int. Cl. D04H3/02. US 8641960B1. 29 Sep. 2010; 4 Feb. 2014.
- [101] HOCHBERG, Y.; TAMHANE, A. C. **Multiple comparison procedures**. New York: John Wiley & Sons, 1987. DOI:10.1002/9780470316672.

[102] MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. New York: John Wiley & Sons, 2017. ISBN 978-1-119-49244-3.

[103] R CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2018. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em: 11 jun. 2020.