

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

**OBTENÇÃO DE MANTAS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) POR FIAÇÃO POR  
SOPRO EM SOLUÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA USO EM  
SISTEMAS DE MICROFILTRAÇÃO**

Marina Soares de Azerêdo

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**

**OBTENÇÃO DE MANTAS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) POR FIAÇÃO POR  
SOPRO EM SOLUÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA USO EM  
SISTEMAS DE MICROFILTRAÇÃO**

Marina Soares de Azerêdo

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

Orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88882.332700/2019-01

São Carlos-SP  
2020



## DEDICATÓRIA

A todos que acreditam e lutam pela educação, ciência e pesquisa.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba

(2017)





## 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 Dissertação de Mestrado da candidata Marina Soares de Azerêdo, realizada em 27/05/2020.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Manoel Marconcini (EMBRAPA)

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira (UFLA)

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

Agradeço primeiramente aos meus pais Maria e Ricardo e também minha irmã Cecília pelo incentivo de fazer um mestrado longe de casa, pela força, pelo apoio e compreensão. Esse mestrado também foi por vocês.

Agradeço ao meu orientador Marconcini, que não deixou de acreditar no valor e na minha competência de realizar esse mestrado. As discussões sobre o trabalho (e a vida científica como um todo) foram valiosas durante todo esse processo. Muito obrigada.

Agradeço ao meu parceiro Rafael, por todo interesse, partilha e ajuda que tive durante essa parte de minha vida. Contar com você foi muito importante para a produção deste texto que apresento aqui.

Agradeço aos meus colegas de São Carlos (Ana, Bruno, Rafael, Alessandra, Laiza, Ediane, Aylanna, Jordana e Yasmin) que me acolheram, me incentivaram e me ajudaram nas discussões, nos experimentos, nas apresentações. Os momentos de descontração foram valiosos durante essa jornada.

À equipe da Embrapa Instrumentação, pela infraestrutura e apoio à esta pesquisa. Agradeço em especial a Daniel e Jorge, que me ajudaram na esquematização do projeto do reservatório de filtração e pela execução do projeto.

Ao professor Ernesto Pereira e à Sergio Dulcini, agradeço pela experiência de muito aprendizado ao trabalhar em outro laboratório e iniciar a parte prática desse mestrado na presença de vocês.

Ao DEMa/UFSCar, pela infraestrutura e pelo corpo docente. Em especial, agradeço ao professor Francys Moreira, pelas amostras de DSC.

Ao PPGCEM/UFSCar, que me proporcionou a possibilidade de fazer esse mestrado em um programa de excelência em uma universidade pública. O impacto na educação e pesquisa que vocês proporcionam são de extrema importância. Muito obrigada.

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



## RESUMO

Diante da dificuldade de acesso a água limpa e potável por 1/3 da população mundial e da necessidade de utilização de novas metodologias para obtenção de materiais, mantas obtidas pelo método de fiação por sopro em solução (FSS) têm um grande potencial de uso em filtração devido seus poros pequenos (0,2 a 10  $\mu\text{m}$ ) e alta porosidade (>80%) que são capazes de reter partículas e até micro-organismos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção por FSS de mantas de poli (ácido láctico) (PLA) e sua caracterização morfológica, térmica e mecânica, bem como a avaliação de suas propriedades de fluxo e retenção. Primeiramente, as concentrações de 10 e 16% m/v de PLA em diclorometano foram selecionadas por serem as concentrações limites do regime semidiluído. Depois, os parâmetros de processo como taxa de injeção e pressão do ar foram selecionados a partir de um planejamento experimental do tipo 2<sup>3</sup>, onde se observou o efeito destas propriedades e da concentração nos diâmetros de fibra. As mantas produzidas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises térmicas (TG e DSC), ensaio mecânico de tração, fluxo de água e capacidade de retenção de partículas de alumina e de bactérias *E. coli*. Foi observado que a menor concentração de solução polimérica levou a obtenção de mantas com menor diâmetro médio de fibras, com maior cristalinidade, impactando na sua maior resistência à tração. Os resultados de fluxo de água mostraram que a manta obtida a partir da solução com maior concentração polimérica teve menor resistência ao fluxo de água, sendo um indicativo de maiores diâmetros de poro. Nos ensaios de retenção de partículas de alumina e de bactérias, as duas mantas tiveram performances similares de retenção, com ~34% para alumina e 7% para bactérias. Sendo assim, este trabalho correlacionou estrutura-processamento-propriedades em filtração líquida de mantas de PLA obtidas pela técnica promissora de fiação por sopro em solução, que apresenta uma série de vantagens em relação às técnicas de obtenção de membranas nanofibrosas.

**Palavras-chave:** fiação por sopro em solução; poli (ácido láctico); mantas; microfiltração.



**ABSTRACT**

**PRODUCTION OF POLY (LACTIC ACID) MATS BY SOLUTION BLOW  
SPINNING AND ITS CHARACTERIZATION FOR USE IN MICROFILTRATION  
SYSTEMS**

In order to remediate the difficulty of access to safe drinking water by 1/3 of the world population and the need to use new processes for obtaining materials, membranes produced by solution blow spinning (SBS) have a great potential for use in liquid filtration due to their small pores (0,2 to 10  $\mu\text{m}$ ) and high porosity (>80%), being capable of retaining particles and even microorganisms. In this context, the objective of this work was the production and characterization of poly (lactic acid) (PLA) mats obtained by SBS technique to be morphologically, thermally and mechanically evaluated, as well as to observe their water flux and rejection / retention properties. First, the concentrations of 10 and 16% w/v of PLA/dichloromethane solution were selected due to being the limit concentrations of the semi-diluted regime. Then, process parameters such as injection rate and air pressure were selected from an experimental design of type 2<sup>3</sup>, where the effect of these properties and the solution concentration on the fiber diameters was observed. The non-woven mats produced were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (TGA and DSC), tensile testing, water flux and rejection performance of alumina particles and retention of *E. coli* bacteria. It was observed that the lower concentration of polymeric solution led to the obtention of mats with smaller average fiber diameter, greater crystallinity, impacting on their greater tensile strength. The results of water flux showed that the mats obtained from the solution with higher polymer concentration had less resistance to the water flow, being an indication of larger pore diameters. In rejection tests of alumina particles and retention of bacteria, both types of mats had similar performances, with ~34% of rejection of alumina particles and 7% of retention of bacteria. Therefore, this work correlated structure-processing-properties in liquid filtration of PLA mats obtained by the promising technique of solution blow spinning, which presents a series of advantages over the common techniques to obtain nanofibrous membranes.

**Keywords:** Solution blow spinning; poly (lactic acid); mats; microfiltration;



## PUBLICAÇÕES

### Publicações em anais de congressos

- AZEREDO, M. S.; MARCONCINI, J. M. Avaliação reológica de soluções de dois tipos de poli (ácido láctico) para produção de nanofibras por fiação por sopro em solução. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Anais do 15° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (15 CBPOL). Bento Gonçalves- RS. Outubro, 2019.
- AZEREDO, M. S.; MARCONCINI, J. M. Síntese e caracterização de soluções de poli (ácido láctico) contendo nanopartículas de prata para fiação por sopro em solução. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA. Anais do SIAGRO 2019, ISSN 2358-9132. São Carlos-SP. Dezembro, 2019.



**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 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Fiação por sopro em solução.....	5
2.2 Poli (ácido láctico).....	8
2.2.1 Fibras de PLA.....	12
2.3 Membranas nanofibrosas.....	13
2.4 Filtração Líquida.....	16
2.4.1 Definição e mecanismos de coleta.....	16
2.4.2 Lei de Darcy em Filtração Líquida.....	18
2.4.3 Processos de Filtração Líquida.....	19
2.4.4 Modos de filtração em microfiltração.....	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.2 Métodos.....	33
4.2.1 Seleção das concentrações das soluções poliméricas.....	34
4.2.2 Definição dos parâmetros de processo de fiação.....	35
4.2.3 Produção das mantas.....	36
4.2.4 Caracterização das mantas obtidas.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Seleção das concentrações das soluções poliméricas de PLA.....	45

5.2 Planejamento experimental $2^3$ e definição dos parâmetros de processo ...	47
5.3 Produção das mantas .....	51
5.4 Caracterização físico-química das mantas .....	52
5.5 Caracterização em filtração das mantas.....	60
6 CONCLUSÕES.....	71
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	75
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77
APÊNDICE A .....	91

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Polímeros obtidos por eletrofiação ou fiação por sopro em solução utilizados em membranas de filtração líquida.....	15
Tabela 2.2 - Processos de filtração e suas características.....	20
Tabela 4.1 - Planejamento experimental do tipo 2 <sup>3</sup> com resposta no diâmetro de fibras.....	35
Tabela 4.2 - Planejamento experimental para o ensaio de retenção.....	43
Tabela 5.1 - Regimes de concentração (m/v) para a solução de poli (ácido lático) em diclorometano.....	46
Tabela 5.2 - Descrição estatística das medições de diâmetro de fibra para as formulações do planejamento experimental 2 <sup>3</sup> onde se variou a concentração da solução (C <sub>solução</sub> ), pressão do ar (P <sub>ar</sub> ) e taxa de injeção (T <sub>inj</sub> ) na técnica de fiação por sopro em solução.....	50
Tabela 5.3 - Propriedades físicas das mantas de PLA obtidas por 3h de fiação com concentrações de solução de 10% m/v (manta C10) e 16% m/v (manta C16).....	53
Tabela 5.4 - Temperaturas T <sub>onset</sub> e T <sub>peak</sub> e resíduo a 600°C para as amostras....	54
Tabela 5.5 - Propriedades térmicas das amostras de PLA.....	55
Tabela 5.6 - Propriedades mecânicas das mantas C10 e C16 em ensaio de tração e de membranas nanofibras de microfiltração da literatura.....	59
Tabela 5.7 - Comparação das mantas C10 e C16 com membranas de PLA e de alto fluxo da literatura.....	63



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Filtração de partículas uniformes por uma membrana fibrosa .....	1
Figura 2.1 - Desenho esquemático do aparato da fiação por sopro em solução. .....	6
Figura 2.2 - Matriz de fiação de bicos concêntricos com bico interno protrusado em relação ao bico externo.....	7
Figura 2.3 - Duas formas enantioméricas do ácido láctico: L- e D-.....	9
Figura 2.4 - Polimerização do L-ácido láctico para PLLA por condensação direta e por abertura do anel do L-lactídeo.....	9
Figura 2.5 - Variação do pH da água em função do tempo.....	12
Figura 2.6 - Superfície lisa (esq.) e porosa (dir.) de fibras de PLA.....	12
Figura 2.7 - Curvas TG de fibras de PLA produzidas por FSS (preto) e de filme produzido por evaporação e solvente (vermelho).....	13
Figura 2.8 - Mecanismos de coleta de partículas.....	16
Figura 2.9 - Proporcionalidade entre queda de pressão e vazão volumétrica....	18
Figura 2.10 - Diagrama de filtração líquida por uma membrana.....	20
Figura 2.11 - Redução do fluxo do permeado com o passar do tempo em função do entupimento em várias membranas.....	21
Figura 2.12 - Modos de filtração.....	22
Figura 3.1 - Regimes de diluição de PLA para diferentes solventes: dimetil carbonato (esq.) e clorofórmio/acetona (dir.) .....	24
Figura 3.2 - a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e b) propriedades viscoelásticas do PLA em diclorometano em função de sua concentração.....	25
Figura 3.3 - Curva tensão x deformação de mantas de a) PLA e b) PLA + 3% m/m de nanofibrilas de celulose.....	25
Figura 3.4 - Curvas do segundo aquecimento de mantas de PLA e PLA + 3% m/m de CNF.....	26
Figura 3.5 - Temperatura de fusão da fibra como função do teor de isômeros D- no PLA .....	27
Figura 3.6 - Mudança no diâmetro de poro em função da massa de fibra para M1 e M2 .....	28

Figura 3.7 - Relação linear entre tamanho de poro e diâmetro de fibras em uma manta não-tecido.....	28
Figura 3.8 - Efeito da coalescência obtida com o tratamento térmico e resultados de retenção de partículas de TiO <sub>2</sub> e fluxo de água para membranas tratadas e não-tratadas termicamente.....	30
Figura 4.1 - Esquema de metodologia .....	34
Figura 4.2 - Equipamento de fiação por sopro em solução.....	36
Figura 4.3 - Corte da manta para os ensaios de filtração.....	39
Figura 4.4 - a) Aparato de filtração sem controle de pressão (por gravidade), b) colocação da manta/suporte de membrana no suporte de filtro, c) suporte de membrana e manta antes do destacamento do papel de alumínio, d) aparato de filtração com controle de pressão.....	40
Figura 5.1 - Resultados de reometria rotacional para as soluções de PLA de 2 a 20% m/v.....	45
Figura 5.2 - Efeito da concentração na viscosidade das soluções de PLA/diclorometano em taxa de cisalhamento de 20s <sup>-1</sup> .....	45
Figura 5.3 - Micrografias de fibras com formulações de concentração da solução-pressão do par-taxa de injeção. a) 10%-20psi-25µL/min b) 10%-20psi-35 µL/min c)10%-60psi-25 µL/min d) 10%-60psi-35 µL/min e) 16%-20psi-25 µL/min f) 16%-20psi-35 µL/min g) 16%-60psi-25 µL/min h) 16%-60psi-35 µL/min.....	48
Figura 5.4 - Distribuição de diâmetro das fibras de PLA das amostras obtidas por FSS a partir de planejamento experimental do tipo 2 <sup>3</sup> com concentração de solução de 10 e 16% m/v, pressão do ar de 20 e 60 psi e taxas de injeção de 25 e 35 µL/min.....	49
Figura 5.5 - Efeito dos fatores de concentração da solução polimérica (A), taxa de injeção (B) e pressão do ar (C) no diâmetro de fibra fiada.....	51
Figura 5.6 - Micrografia das fibras das mantas de PLA obtidas com concentração de PLA em diclorometano de a) 10% m/v (C10) e b) 16% m/v (C16) .....	52
Figura 5.7 - Curvas TG/DTG para o pélete, filmes e mantas C10 e C16.....	54
Figura 5.8 - Curvas DSC relativas ao primeiro e segundo aquecimento para o pélete, filme e mantas C10 e C16.....	55

Figura 5.9 - Curvas representativas das respostas mecânicas à tração das mantas C10 e C16.....	58
Figura 5.10 - Fluxo de água de mantas C10 e C16 (dir.) e a dependência do fluxo de água com a espessura (L) em mantas C16 (esq.) .....	60
Figura 5.11 - Dependência do fluxo de água ultrapura em relação à aplicação externa de pressão (dir.) e valores de permeabilidade intrínseca (k) das mantas C10 e C16 (esq.).....	61
Figura 5.12 - Influência da aplicação de pressão ( $\Delta P$ ) nos tamanhos teóricos de poro (r) das mantas.....	62
Figura 5.13 - Mantas C10 após filtração de água em variadas pressões.....	64
Figura 5.14 - Micrografias e distribuição de tamanho de partículas de alumina de 0,5 e 1,0 $\mu\text{m}$ .....	65
Figura 5.15 - Retenção de alumina das mantas C10 e C16 para diferentes concentrações e tamanhos de alumina (esq.) e Efeito dos fatores tipo de membrana (C10 e C16), concentração e tamanho da alumina na performance de retenção de partículas (dir.).....	66
Figura 5.16 - Ensaio de retenção de alumina considerando apenas um tamanho de alumina (esq.) e efeito dos fatores tipo de manta (C1 e C2) e concentração de alumina na retenção (dir.).....	67
Figura 5.17 - Distribuição de diâmetro de fibras das mantas C10 e C16.....	68
Figura 5.18 - Resultados de retenção de bactérias <i>E. coli</i> para as mantas C10 e C16 .....	69



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>A</b>	Área da membrana (m <sup>2</sup> )
<b>C<sub>i</sub> / C<sub>r</sub></b>	Concentração inicial / retida de partículas (m/v)
<b>D<sub>p</sub></b>	Diâmetro da partícula no fluido (m)
<b>k</b>	Permeabilidade intrínseca da membrana (m <sup>2</sup> )
<b>L</b>	Espessura da membrana (m)
<b>N<sub>o</sub> / N</b>	Concentração inicial / final de bactérias (células/mL)
<b>PA</b>	Poliamida
<b>PAN</b>	Poli (acrilo nitrila)
<b>PES</b>	Poli (éter sulfona)
<b>PET / LPET</b>	Poli (tereftalato de etileno)
<b>PI</b>	Poli imida
<b>PLA</b>	Poli (ácido láctico)
<b>PSU</b>	Polissulfona
<b>PVA</b>	Poli (álcool vinílico)
<b>PVAc</b>	Poli (acetato de vinila)
<b>PVDF</b>	Poli (fluoreto de vinilideno)
<b>Q</b>	Vazão volumétrica (L/s) / mássica (Kg/s)
<b>r</b>	Raio teórico do poro (m)
<b>R</b>	Raio do tubo capilar (m)
<b>SPEEK</b>	Poli (éter éter cetona) sulfonado
<b>T<sub>onset</sub> / T<sub>peak</sub></b>	Temperatura de início de degradação/de maior taxa de degradação(°C)
<b>X<sub>c</sub></b>	Grau de cristalinidade (%)
<b>γ</b>	Taxa de cisalhamento na parede do tubo capilar (s <sup>-1</sup> )
<b>ΔH<sub>c</sub></b>	Entalpia de cristalização (J/g)
<b>ΔH<sub>m</sub> / ΔH<sub>m</sub><sup>o</sup></b>	Entalpia de fusão cristalina medida/para um polímero 100% cristalino (J/g)
<b>ΔP</b>	Queda de pressão (bar)
<b>ε</b>	Porosidade da membrana (%)
<b>μ</b>	Viscosidade do fluido (Kg/m.s)
<b>ρ / ρ<sub>manta</sub> / ρ<sub>o</sub></b>	Densidade do fluido / manta / do polímero em pélete (Kg/m <sup>3</sup> )



## 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de investimentos no combate a água contaminada, como em novos sistemas de filtração, se faz necessária ante a problemática do acesso a água potável e o aumento de chances à exposição de bactérias que causam doenças. Segundo dados do relatório de 2019 da Organização Mundial de Saúde (OMS) e do Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), 2,2 bilhões de pessoas, isto é, 1 a cada 3 pessoas no mundo inteiro não têm acesso a água potável em casa [1; 2].

Aliado a isso, a escassez de água potável é um problema em diferentes partes do mundo [3] e segundo o World Resources Institute (WRI) mais de 1 bilhão de pessoas vivem em regiões com esse problema [4]. Por isso, pesquisadores vêm buscando desenvolver novas tecnologias para a utilização de água salobra, água residual e água salgada. O desenvolvimento destas tecnologias pode ser visto como inserido no sexto objetivo da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, que é assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos até 2030 [5]. Dentre os objetivos estratégicos da OMS para a questão da água, saneamento e higiene, estão o envolvimento com parcerias, como instituições para pesquisa e desenvolvimento.

O uso de membranas para filtração líquida é algo relativamente recente, com vantagens sobre os processos tradicionais como a destilação, filtração em areia e tratamento com dióxido de cloro. Tais vantagens são a escalabilidade, baixo consumo de energia e a não-necessidade de se utilizar produtos químicos. De modo geral, a membrana age como um filtro que deixa passar a água, mas retém partículas suspensas e outras substâncias (figura 1.1) [6; 7].

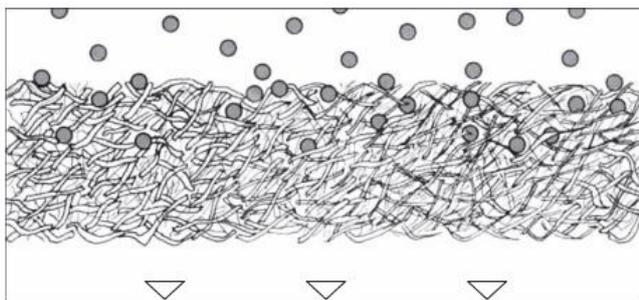


Figura 1.1 Filtração de partículas uniformes por uma membrana fibrosa [8].

De modo geral, os sistemas de filtração são obtidos com membranas de diferentes materiais, como materiais cerâmicos e poliméricos. As membranas poliméricas são utilizadas em aplicações que demandam uma descartabilidade maior e tem como vantagem o seu menor custo. Suas variadas formas de obtenção (inversão de fase, estiramento de filme polimérico, litografia, entre outros) permitem a obtenção de membranas com variada permeabilidade e seletividade [6].

Os sistemas de filtração podem ser melhorados pelo uso de meios fibrosos, pois estes apresentam características como alta área superficial, baixa densidade, alta permeabilidade, alta porosidade e ainda podem ser funcionalizados para incorporar propriedades em nanoescala [9; 10]. Dentro das técnicas de maior sucesso na produção de micro e nanofibras está a técnica de eletrofiação (EF). Nesta técnica, fibras contínuas e ultrafinas são produzidas pela ação de um campo elétrico externo na solução polimérica. Embora a eletrofiação tenha uma grande importância comercial para a produção de nanofibras, ela apresenta desvantagens como o risco associado ao seu uso em altas voltagens e alto custo [11; 12].

A técnica de fiação por sopro em solução (FSS) é uma técnica brasileira que surgiu em 2009 por Medeiros e colaboradores [13] utilizada na obtenção de fibras poliméricas a partir do estiramento de sua solução por meio de um gás pressurizado. É uma técnica promissora em diferentes campos de aplicação, como liberação de fármacos, sensores, engenharia de tecidos e também em filtração líquida. Com essa técnica, é possível produzir fibras em escala nano e micrométrica similares às fibras obtidas pela eletrofiação e ainda existe a vantagem de ser um processo mais seguro, por não precisar de uma alta voltagem [14; 15].

Diversos polímeros já foram reportados com sucesso na produção de micro e nanofibras por meio da fiação por sopro em solução, entre eles se destacam o poli (ácido lático) (PLA), o poli (óxido de etileno) (PEO) e poli (álcool vinílico) (PVA) [16; 17; 18]. O poli (ácido lático) é um poliéster termoplástico alifático que pode ser produzido a partir fontes renováveis, como o milho. É

também biodegradável e apresenta propriedades mecânicas comparáveis ao poliestireno biorientado [19]. Quando estão na forma de uma manta não-tecido, os polímeros podem ser aplicados na agricultura, higiene e também em filtração [20].

No campo de membranas de microfiltração líquida existem poucas pesquisas com mantas obtidas por eletrofiação e muito menos por fiação por sopro em solução. Por conta disso, existe a necessidade de exploração desta área de aplicação. Com a manta formada por fibras finas que possuem uma certa distribuição de tamanho e empacotamento, haverá a influência de sua morfologia nas propriedades de fluxo através da manta e nas capacidades de retenção de partículas. Devido suas similaridades morfológicas, as fibras obtidas por fiação por sopro em solução têm o potencial de ter performances similares e ainda serem mais vantajosas que a eletrofiação devido seu baixo custo [21], maior taxa de produção [22], menor consumo de energia e a não-necessidade solventes com constante dielétrica específica [23].

Partindo desse contexto, se faz necessário a expansão das aplicações de micro e nanofibras, buscando-se entender como a sua obtenção influencia nas suas propriedades. Por isso, este trabalho tem como **objetivo geral** a obtenção por fiação por sopro em solução e caracterização de mantas de poli (ácido lático) (PLA) para aplicação em microfiltração.

Com relação aos **objetivos específicos**, este trabalho visa definir os regimes de diluição para o sistema poli (ácido lático) em diclorometano e selecionar duas concentrações para a obtenção das mantas; produzir as mantas por fiação por sopro em solução; avaliar suas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas, e avaliar suas propriedades em filtração (fluxo de água e retenção); e por fim, correlacionar processamento/estrutura/propriedades do processo de fiação de mantas filtrantes de PLA, o que se insere como o diferencial deste trabalho junto com a aplicação de mantas de PLA em microfiltração líquida, visto que há apenas dois trabalhos científicos utilizando o PLA nesta área.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Fiação por sopro em solução

Na obtenção de fibras poliméricas, a fiação por sopro em solução é um técnica brasileira promissora que surgiu em 2009 por Medeiros et al. e apresenta uma série de vantagens em relação ao processo de eletrofiação, que é a técnica mais empregada atualmente [13]. Dentre suas vantagens destacam-se o seu baixo custo e maior segurança para o operador devido não necessitar de altas tensões de voltagem durante o processo[23; 24]. É uma técnica com maior produtividade na obtenção de fibras e, por não utilizar de um campo elétrico, não há a restrição do valor da constante dielétrica do solvente utilizado na fiação, assim como não há necessidade do coletor ser condutor. Por isso há uma potencial variedade de aplicações, com possibilidade de deposições in vivo e in situ a depender do objetivo [25; 26]. É bastante utilizada a área de liberação de fármacos [27].

Com relação às diferenças entre os processos de eletrofiação e fiação por sopro em solução, a principal delas é como a solução polimérica é estirada para a produção das fibras poliméricas. Na eletrofiação, uma solução polimérica é ejetada sob a influência de um campo elétrico. Nesta técnica, a fonte de alta tensão é a força motriz para a ejeção do polímero, gerando forças elétricas na solução. As altas tensões do processo variam de 5 kV a 30 kV e representam um certo risco ao operador do sistema. Essas tensões são necessárias para superar a tensão superficial da solução. Ultrapassando um valor crítico, a gota de solução é distorcida formando uma geometria cônica (cone de Taylor) e então é esticada e ejetada ao coletor, formando uma fibra [28; 29].

De modo semelhante, a técnica de fiação por sopro em solução também é responsável por produzir micro e nanofibras poliméricas, mas por meio da utilização de um gás pressurizado. Neste caso, a solução polimérica é bombeada por uma bomba de injeção à uma taxa de injeção controlada através de uma matriz de bicos concêntricos. No bico interno, a solução polimérica é injetada e no bico externo o gás pressurizado sai a uma pressão controlada por um

regulador de pressão (figura 2.1). Quando a tensão superficial da solução polimérica é superada pelas forças aerodinâmicas provenientes do gás pressurizado, finos fluxos de solução polimérica são ejetados em direção ao coletor, que possui uma velocidade de rotação controlável [13].

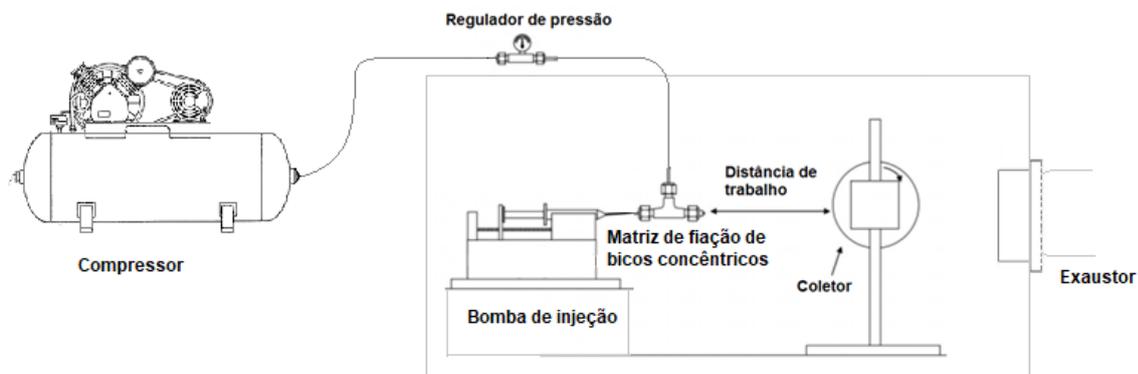


Figura 2.1. Desenho esquemático do aparato da fiação por sopro em solução. Adaptado de [13].

Na matriz de fiação de bicos concêntricos, o bico interno está à frente do bico externo e possui uma geometria específica (figura 2.2). O gás que passa entre os bicos concêntricos está sujeito a uma pressão  $P_1$  e ao sair do bico, reduz essa pressão até a pressão atmosférica ( $P_{atm}$ ) rapidamente, segundo o princípio de Bernoulli. Essa queda de pressão é convertida em aceleração do ar, que promove um decréscimo da pressão no centro do jato ( $P_2$ ) e é responsável pela aceleração da solução polimérica. Como a força aerodinâmica supera a tensão superficial do polímero, este se deforma produzindo um cone de solução, que é similar ao cone de Taylor encontrado na eletrofiação. As altas velocidades do gás pressurizado induzem o cisalhamento na interface gás/solução e a deformação extensional da solução [13].

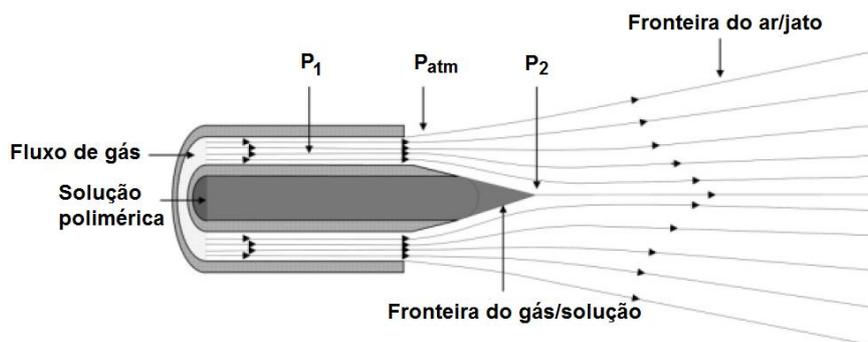


Figura 2.2. Matriz de fiação de bicos concêntricos com bico interno protrusado em relação ao bico externo. Adaptado de [13].

Ao ser ejetado da matriz de fiação de bicos concêntricos, a solução polimérica é lançada até o coletor e há evaporação do solvente no meio desse processo até a deposição das fibras sobre ele. A depender da taxa de evaporação do solvente, existe uma distância de trabalho (WD) mínima na qual o solvente é volatilizado e há a formação de uma manta não-tecido. Caso essa distância mínima não seja respeitada, o solvente pode não evaporar a tempo e ocorrer a adesão de fibras ou, em casos extremos, formar filmes poliméricos [13].

As variáveis de processo são amplamente discutidas na literatura para cada sistema de polímero e solvente.

Com relação à concentração, uma maior concentração de polímero na solução leva a um maior diâmetro de fibras obtidas por EF e FSS [13; 18; 30; 31; 32]. É relacionado na literatura a influência da maior viscosidade da solução com o número de enrosocos entre as cadeias poliméricas. Tais enrosocos seriam impedimentos à deformação promovida pelas forças aerodinâmicas do gás comprimido e com isso, gerariam maior diâmetro de fibras [33]. Em outra abordagem, a elasticidade e a viscosidade extensional são mencionadas para caracterizar a possibilidade de formação de filamentos contínuos a partir de uma solução polimérica. Segundo Yu et al (2006), a elasticidade da solução é responsável por sua habilidade de formar fios contínuos. Sendo assim, é possível obter fibras uniformes a partir de sistemas diluídos (baixa concentração), se sua resposta elástica for forte (número de Deborah > 6). Para isso, o tempo de deformação deve ser comparável ao tempo de relaxação da solução polimérica [34]. Para Regev e colaboradores (2010), se a viscosidade

extensional não for suficientemente alta em todo o comprimento do jato, o jato irá se romper e formará gotas devido o fenômeno de instabilidade de Rayleigh [35]. Com o aumento dessa viscosidade, a instabilidade é suprimida e há a formação de fibras uniformes [34].

Em estudos de Oliveira e colaboradores (2011), o efeito dos parâmetros de processo (taxa de injeção de solução, pressão do ar e concentração) foram observados com relação aos tamanhos de fibra obtidas por FSS utilizando uma solução de poli (ácido lático) (PLA) em clorofórmio/acetona (3:1 v/v). Foi observado que maiores taxas de injeção produzem fibras com maiores diâmetros e distribuição de fibra. Os autores observaram que a taxa de injeção de solução polimérica considerada ótima seria aquela em que fosse possível reduzir o diâmetro de fibra com diminuição da distribuição de tamanho de fibra. Com relação à pressão do ar, os autores destacaram que o diâmetro tem uma dependência parabólica com relação a este parâmetro. A maior pressão do ar promove uma maior taxa de evaporação do solvente, o que faz diminuir o diâmetro das fibras. Por último, as concentrações de polímero tiveram a maior importância na morfologia das fibras. Foi observado que sob baixas concentrações, há a formação de fibras pequenas com presença de “*beads*” (contas) ao longo da fibra. À medida em que a concentração aumenta, as fibras vão ficando mais espessas, com menos “*beads*” e morfologia mais lisa e uniforme [24].

## 2.2 Poli (ácido lático)

O poli (ácido lático) (PLA) é da família dos poli ( $\alpha$ -hidroxi ésteres) e é um polímero alifático inserido na classe de polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis. Os seus monômeros apresentam um grupo metila que dá o caráter de quiralidade do carbono e por isso apresentam isomeria (figura 2.3). É um termoplástico com rigidez e transparência similar ao poliestireno (PS) ou o poli (tereftalato de etileno) (PET). É atualmente utilizado para a confecção de embalagens rígidas, filmes poliméricos, copos, garrafas, produtos obtidos por



lactídeos do tipo D e L. O PLA contendo mais de 93% de isômeros L é semicristalino, enquanto que PLA com 50-92% de isômeros L é amorfo. Isso significa que a adição de isômeros do tipo D abaixa o potencial de cristalização do PLA e, com isso, sua temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) pode variar de 145 a 186°C e de 95 a 105°C, respectivamente. A transição vítrea do PLA está geralmente entre 50 e 60°C [39].

O PLA tem cinética lenta de cristalização, o que afeta bastante suas propriedades caso um resfriamento rápido seja aplicado a partir do estado fundido. As estruturas cristalinas desse polímero podem se apresentar de 3 diferentes formas:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A cristalização a partir de solução ou do estado fundido formam cristais do tipo  $\alpha$ , pseudo-ortorrômbico com conformação de cadeia para a esquerda de 10/3 hélices [40]. Sob condições de estiramento em alta temperatura e alta razão de estiramento, são obtidos cristais do tipo  $\beta$ , de estrutura ortorrômbica menos estável com conformação em cadeia de 3/1. Produtos estirados de PLLA comumente consistem de uma mistura de cristalitos  $\alpha$  e  $\beta$  [16; 39]. Propriedades mecânicas do PLA dependem da presença das fases cristalinas e amorfas presentes no sistema (consequência da história térmica e da quantidade de isômeros D), como também de sua massa molar. Para um PDLLA amorfo, a resistência à tração está entre 40-44 MPa para massas molares entre 47 KDa e 114 KDa. Já para o caso semicristalino de um PLLA, a resistência à tração é maior, variando entre 55-59 MPa mesmo com menores massas molares (23 KDa a 67 KDa), resultado da estereorregularidade da cadeia polimérica [41].

Sendo um material semicristalino, o PLLA apresenta níveis de cristalinidade, sendo observável a presença de fase cristalina, fase amorfa e moléculas atadoras nas duas fases. Uma parte da fase amorfa do PLA, pode ter diferença em propriedades devido restrições geométricas. Esse comportamento também é encontrado em outro poliéster, como o poli (tereftalato de etileno) (PET). O modelo de 3 fases consiste em explicar essa estrutura com a adição de uma fração amorfa rígida, que não participaria da transição vítrea. Essa fase funcionaria como um acoplamento das fases cristalina e fração amorfa móvel [36].

O efeito do envelhecimento físico é observável em amostras de PLA, pois após um certo tempo em temperatura ambiente, a peça de PLA fica mais frágil. Isso ocorre devido a redução do volume livre causado pela rápida relaxação das cadeias poliméricas em direção ao estado amorfo. Como as cadeias amorfas tem mais mobilidade e maior habilidade em eliminar o volume livre, quanto maior o tempo de estocagem, ou menor a massa molar do polímero, mais fácil fica de observar esse fenômeno como um pico endotérmico de relaxação na transição vítrea-borrachoso. Se aplicarmos ao modelo de 3 fases explicado anteriormente, a fração amorfa rígida aumentará com o tempo e/ou temperatura de envelhecimento próximo a sua  $T_g$  [36].

A degradação do PLA ocorre principalmente através da hidrólise, mas vários fatores afetam a taxa em que ocorre, como a temperatura, acidez do meio (pH), umidade, condições de processamento, presença de bactérias e enzimas, e a degradação autocatalítica pelo monômero de ácido lático presente no meio ou no polímero. A degradação também pode ser causada por atividade biológica em meios aeróbicos e anaeróbicos [42].

A difusão da água no interior do polímero é de fundamental importância para determinar a velocidade de degradação. A degradação começa na região amorfa, devido ao seu maior volume livre. Além de promover a hidrólise, a água também tem função plasticizante, aumentando a mobilidade de cadeia durante a difusão no PLA [36].

Em estudo de Jahno (2005) foi observado a degradação de uma peça de PLLA ( $\bar{M}_w = 16\ 000$  g/mol) a partir da variação de pH quando imersa em água destilada (pH = 6,0) em um período de 5 dias. Foi observado que a partir de 48h, o pH da solução começa a diminuir devido à quebra aleatória de ligações ésteres, produzindo a liberação oligômeros de ácido lático solúveis no meio aquoso (figura 2.5). Para peças com maiores massas molares, esse tempo de início de degradação tende a ser maior [43].

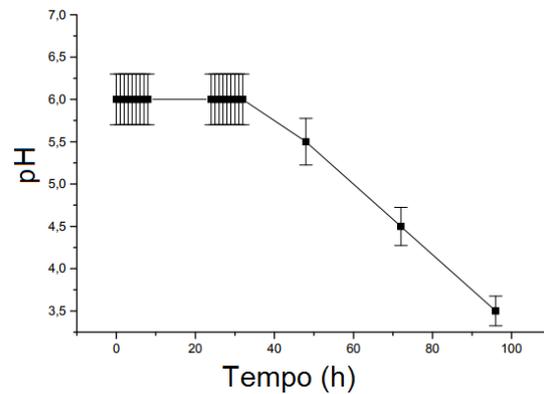


Figura 2.5. Variação do pH da água em função do tempo. Adaptado de [43].

### 2.2.1 Fibras de PLA

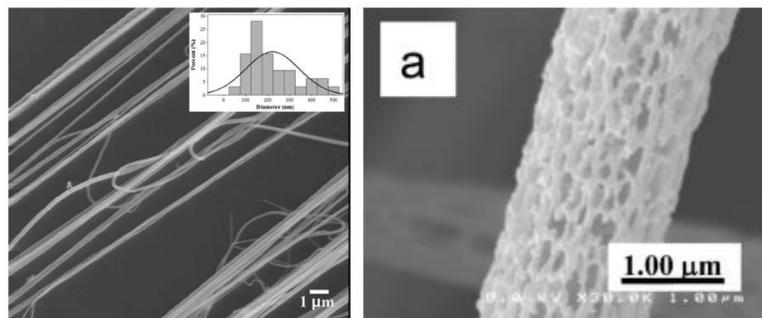


Figura 2.6. Superfície lisa (esq.) e porosa (dir.) de fibras de PLA [24; 44].

As fibras de PLA obtidas a partir da fiação de uma solução (EF e FSS) possuem algumas características como superfície lisa ou porosa, que depende do solvente e parâmetros de processo utilizados (figura 2.6). Seus diâmetros são variados e dependentes do conjunto polímero-solvente utilizado bem como dos parâmetros de fiação, podendo variar de 125 nm a 1400 nm [24; 44]. Os diâmetros de fibra possuem influência nas suas propriedades. De modo geral, mantas de fibras poliméricas possuem menor estabilidade térmica ( $T_{\text{onset}} = 322^{\circ}\text{C}$ ) quando comparadas com filmes poliméricos obtidos por evaporação de solvente ( $T_{\text{onset}} = 346^{\circ}\text{C}$ ). Isso se deve principalmente à elevada área superficial que antecipa o processo de degradação térmica para temperaturas menores (figura 2.7) [14].

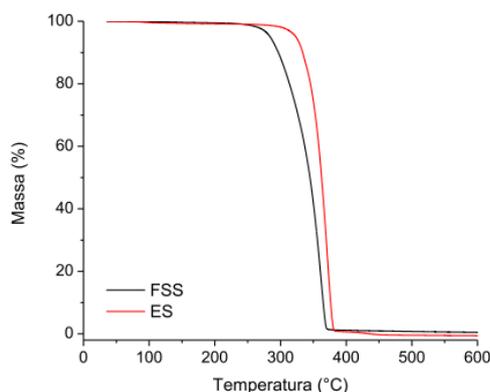


Figura 2.7. Curvas TG de fibras de PLA produzidas por FSS (preto) e de filme produzido por evaporação e solvente (vermelho) [14].

Quando possuem diâmetros de fibra pequenos ( $\sim 200$  nm), as mantas fibrosas atingem porosidades tão altas quanto 90% [26]. Com relação à suas propriedades térmicas, apresentam temperaturas de transição vítrea entre 53-59°C, temperaturas de fusão entre 143-150°C e temperatura de cristalização entre 91-112°C [16; 45]. É comum encontrar polímeros de PLA fiados com maior cristalinidade do que aqueles que estão na forma de filmes, o que sugere que o estiramento produzido pela fiação favoreça um maior grau de organização molecular [17]. Com relação às propriedades mecânicas, as fibras (de 200 nm de diâmetro médio) quando ensaiadas na direção paralela às fibras obtiveram resistência à tração de 1,32 MPa e módulo elástico de 10,38 MPa. Quando foram ensaiadas na direção perpendicular à orientação de fibras, obtiveram menores resistências à tração (0,04 MPa) e menores módulos elásticos (1,36 MPa) [26].

### 2.3 Membranas nanofibrosas

As membranas nanofibrosas possuem algumas características importantes para a aplicação em filtração, como alta porosidade ( $\sim 90\%$ ), estrutura de poros interconectados e espessura de membrana ajustável. Além disso, com as técnicas de eletrofiação e fiação por sopro em solução, é possível controlar o diâmetro de fibra, incorporar aditivos e controlar a microestrutura (superfície lisa/porosa, core-shell, etc) para uma vasta gama de polímeros [46].

Em estudos com essas membranas, observou-se que as mesmas possuem altas taxas de fluxo e baixa queda de pressão, o que é uma vantagem para certas aplicações [47]. Além disso, são encontradas boas capacidades de retenção (>80%) de partículas em membranas de nanofibras, superando até membranas de filtração comerciais [48; 49].

Com relação às propriedades mecânicas, as mantas de nanofibras poliméricas apresentam menor módulo elástico e resistência à tração (93,6 MPa e 1,7 MPa, respectivamente) se comparados com os materiais em forma de filme (2,11 GPa e 72 MPa, respectivamente) [50; 51]. Como essas mantas são expostas à esforços de tração e compressão durante a filtração direta, existem variados métodos de tornar tais membranas mais resistentes: como a reticulação do polímero após o processo de fiação [52], a incorporação de nanopartículas como um nanocompósito [53], prensagem a quente [54], entre outros.

Na tabela 2.1, encontram-se alguns dos polímeros utilizados como mantas nanofibrosas com aplicação em filtração líquida. Como é possível observar, a maioria das produções de membranas filtrantes nanofibrosas se dá a partir da eletrofiação, com apenas 6 produções com fiação por sopro em solução (FSS) para aplicação em filtração líquida. Considerando que a primeira patente de eletrofiação existe desde 1900 [55] e as pesquisas com esse processamento já estão mais consolidadas, é de se esperar que houvesse mais trabalhos com essa técnica. No entanto, mesmo sendo a fiação por sopro uma técnica similar e mais recente (2009) que a eletrofiação, ainda há poucos estudos na aplicação dessas mantas nanofibrosas na área de filtração líquida, apresentando um potencial a ser também explorado.

Ainda com relação às membranas obtidas por fiação por sopro em solução, também é observado não só a aplicação dos mesmos como meios filtrantes, mas também como recobrimento de membranas filtrantes, como é o caso dos recentes estudos de 2019 com fiação por sopro de PA 6 e LPET sinalizados com um asterisco na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Polímeros obtidos por eletrofiação ou fiação por sopro em solução utilizados em membranas de filtração líquida.

<b>Eletrofiação (EF)</b>				
<b>Polímero</b>	<b>Diâmetro médio de fibra (nm)</b>	<b>Tamanho médio de poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Espessura de membrana (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Autores</b>
PVA	100	0,24	20	(LIU et al., 2013) [52]
	380	4,0-10,6	300	(GOPAL et al., 2006) [47]
PVDF	500	-	150	(FENG et al., 2008) [56]
	1000-1500	0,91	71	(LIAO et al., 2013) [57]
	178	-	0,1 - 0,4	(LIU et al., 2019) [58]
PAN	165	0,15-2,00	70	(BAZARGAN et al., 2011) [59]
	150	0,41	-	(MA; HSIAO; CHU, 2014) [60]
	150	0,38	45	(MA et al., 2012 ) [61]
	450	1,8	100	(WANG et al., 2012) [62]
	100	0,22	60	(WANG et al., 2017)[63]
	150-250	0,10-0,35	40	(YOON; HSIAO; CHU, 2009) [64]
	200	< 0,5	-*	(SINHA-RAY et al., 2015) [65]
PA	50-100	0,4	120	(BJORGE et al., 2009) [11]
	50-100	0,4	120	(DAELS et al., 2011) [66]
PA 6	30-110	7,7	600	(AUSSAWASATHIEN; TEERAWATTANANON; VONGACHARIYA, 2008) [49]
		6,0	150	
PES	200	0,1-10	-	(HOMAEIGO HAR et al., 2012) [67]
	400	0,6	120-140	(HOMAEIGO HAR et al., 2012) [53]
PVAc	80-160	0,17	150	(ISLAM; MCCUTCHEON; RAHAMAN, 2017)[68]
SPEEK	186	0,20	25000	(RAJESH; NATARAJAN, 2009) [69]
PSU	1000-2000	-	120	(MA; KOTAKI; RAMAKRISHNA, 2006) [70]
	470	2,1	135	(GOPAL et al., 2007 ) [48]
PI	<1-2	0,4	50	(GAUTAM et al., 2014) [71]
PET	420	-	200	(VELEIRINHO & LOPES-DA-SILVA, 2009) [72]
PLA	500-1200	2,8-4,8	350	(LI; HASHAIKEH; ARAFAT, 2013) [73]
	199	0,8	150	(JALVO; MATHEW; ROSAL, 2017) [74]
<b>Fiação por Sopro em Solução (FSS)</b>				
PVDF	60-280	6,12	265	(ZHUANG et al., 2013) [75]
PAN	100-800	4,11	-	(WANG et al., 2018) [76]
PES	440	2,99	250	(SONG et al., 2018) [77]
	-	4,72	140	(SONG et al, 2019) [78]
PA 6	299	1,74	0,069*	(LIU et al., 2019) [54]
LPET	0,4 – 1,2	-	- *	(XU et al., 2019) [79]

\* Aplicação em filtração líquida apenas como recobrimento de membranas.

## 2.4 Filtração Líquida

### 2.4.1 Definição e mecanismos de coleta

Filtração é o ato de separar uma ou mais fases distintas de outra fase em um processo que utiliza diferenças físicas entre as fases (como tamanho de partícula, densidade ou carga elétrica). Um filtro é basicamente um dispositivo que segura o meio filtrante, atuando na separação de uma substância a partir de uma outra. A função do meio filtrante é fazer com que os sólidos sejam retidos de alguma maneira, sendo de fundamental importância no processo de filtração [8].

A natureza de um meio filtrante é crítica para o processo de filtração e os seus diversos materiais (fibras naturais, polímeros sintéticos, metais ferrosos e não ferrosos, vidros e cerâmicas) podem ser obtidos em uma estrutura fibrosa. Por isso, para entender como essa filtração ocorre, é necessário examinar como uma cama de fibras pode reter uma partícula em direção a ela e através dela. O processo é ilustrado na figura 2.8, que mostra a seção transversal de uma fibra única em um fluido que passa da esquerda para a direita, carregando algumas partículas em suspensão [8].

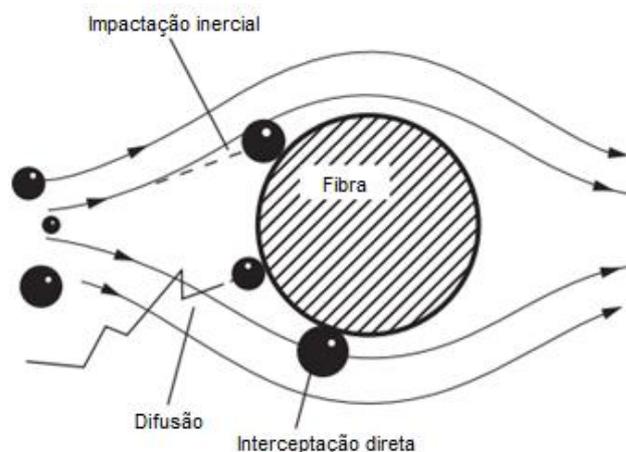


Figura 2.8. Mecanismos de coleta de partículas. Adaptado de [8].

Devido às forças atrativas de van der Waals, qualquer partícula, mesmo na ausência de cargas elétricas na fibra ou nela própria, uma vez trazida muito próxima da fibra, irá se atrair a ela, e ficará em contato com a fibra. Uma vez que

a partícula foi retida pela fibra, esta age como uma extensão da fibra, e pode barrar o movimento de outras partículas. Desta forma, se as partículas podem ser coletadas e retidas pela fibra, a filtração ocorreu [8].

No modelo proposto na figura 2.8, as partículas são levadas pelo fluxo laminar em um meio filtrante, isto é, com linhas de correntes suaves em torno dos obstáculos (fibras). Se a partícula for pequena, ela estará contida em um conjunto de linhas de fluxo e será varrida pela fibra sem ser capturada [8].

Existem 3 modos principais nos quais as partículas são retidas pela fibra. O primeiro deles é a interceptação direta, muito presente em filtração líquida, representado pela partícula mais baixa da figura 2.8. Essa partícula está sendo levada pelo fluxo do fluido a uma distância inferior à metade de seu diâmetro em relação à superfície da fibra, e por isto, esta entra em contato com a fibra e fica presa. Por definição, a interceptação da partícula na fibra se dará nos flancos da fibra, e não diretamente na frente dela [8]. Num meio filtrante de manta não-tecido, as fibras definem aberturas nos quais o fluido passa, se as partículas são maiores que as aberturas (poros), elas serão removidas por meio da interceptação direta. É possível que, como consequência, quando uma partícula fica presa no poro da membrana, efeitos de “*bridging*” auxiliem na separação de partículas ainda menores [80].

O segundo modo de coleta de partículas é a impactação inercial exposta pela partícula que não consegue seguir a mesma trajetória das linhas de corrente [8]. Em partículas de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , com uma certa massa e velocidade em um fluido, existe uma quantidade de movimento associado a elas. À medida em que o líquido entra na membrana e passa através dela, a corrente de líquido fará um caminho de menor resistência ao fluxo, e será desviado ao redor da fibra. As partículas, devido ao sua quantidade de movimento, tenderão a viajar por uma linha reta e, como resultado, as partículas localizadas perto do centro da linha de fluxo irão esbarrar e impactar a fibra, sendo removidas do fluido [80]. A impactação inercial é representação pela partícula presa mais alta na figura 2.8.

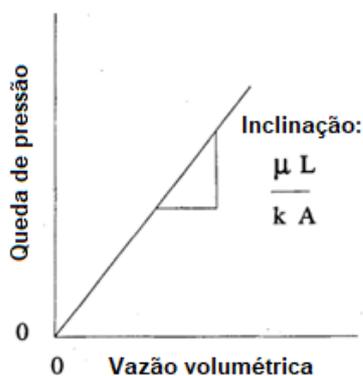
Outro grupo de partículas não se atém às linhas de fluxo, mas serpenteia em torno delas. Esse é um comportamento de difusão, que afeta principalmente pequenas partículas ( $< 0,3 \mu\text{m}$  de diâmetro) com baixíssima massa e é causado

em grande parte pelo seu movimento browniano. Este movimento é o resultado da colisão frequente de partículas com as moléculas do líquido, o que faz com que o seu movimento seja randômico [80]. Assim, a partícula sai frequentemente do padrão da linha de fluxo próxima à superfície da fibra e, mais uma vez, é capturada, como é o caso da menor das partículas capturadas, mostrada na figura 2.8 [8].

#### 2.4.2 Lei de Darcy em Filtração Líquida

Os parâmetros físicos que relacionam meios filtrantes e hidrodinâmica de fluxo são a porosidade, permeabilidade, tortuosidade e conectividade. A fim de estabelecer uma relação à hidrodinâmica de fluxo em uma perspectiva macro, faz-se necessário analisar microscopicamente o meio poroso, isto é, a estrutura interna do meio filtrante. Neste contexto, a lei de Darcy (1856) é importante, pois relaciona a vazão volumétrica de um fluido em regime laminar através de uma membrana de filtração e a perda de energia deste fluido em movimento (equação 2.1) [81].

O líquido passa através dos poros do meio filtrante e, à medida em que o líquido flui sobre a superfície do meio poroso, perdas friccionais levam à uma queda de pressão. Quanto mais espessa a camada de meio poroso, maior será a superfície na qual o líquido vai fluir sobre e, maior será a queda de pressão como resultado da fricção. Darcy descobriu que a queda de pressão ( $\Delta P$ ) era diretamente proporcional à vazão do fluido ( $Q$ ), como mostra a figura 2.9 [82].



$$\text{Lei de Darcy} \quad \frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k} \cdot \frac{Q}{A} \quad (2.1)$$

Onde  $\Delta P$  é a queda de pressão;  
 $L$  é a espessura da meio filtrante/membrana;  
 $\mu$  é a viscosidade do fluido;  
 $k$  é a permeabilidade intrínseca;  
 $A$  é a área do meio filtrante;  
 $Q$  é a vazão volumétrica.

Figura 2.9. Proporcionalidade entre queda de pressão e vazão volumétrica [82].

A perda de velocidade do fluido quando este passa através de um meio filtrante ocorre pelos efeitos de arraste viscoso e arraste de forma. O primeiro é o resultado da camada estacionária de líquido que ocorre na superfície do sólido e a perda de pressão é devido à fricção entre o sólido e o líquido. O arraste de forma é devido a espirais turbulentos que ocorrem em vazões altas e flutuam em intensidade e direção. O arraste de forma leva a perdas de pressão adicionais em relação à fricção entre líquido e sólido e à quebra de linearidade entre vazão e queda de pressão. Portanto, a lei de Darcy é válida somente em regime linear de escoamento e em condições de fluxo em baixas vazões, isto é, com sistemas hidráulicos com número de Reynolds ( $Re$ ) menor que 1 [81; 82]. O cálculo do número de Reynolds está mostrado na equação 2.2.

$$Re = \frac{D_p \cdot V_\infty \cdot \rho}{\mu (1-\varepsilon)} \quad (2.2)$$

Onde  $D_p$  é o diâmetro da partícula,  $V_\infty$  é a velocidade de infiltração do fluido (pode ser substituída por  $Q/A$ ),  $\rho$  é a densidade do fluido,  $\mu$  é a viscosidade do fluido e  $\varepsilon$  é a porosidade da membrana, ou meio filtrante [83].

#### 2.4.3 Processos de Filtração Líquida

Como dito anteriormente, a filtração é uma forma de separação de uma ou mais fases distintas de outra fase em um processo que usa diferenças físicas entre elas (como tamanho de partícula, densidade, carga elétrica, entre outros). No objetivo de se separar partículas sólidas de um meio fluido aquoso, tem-se a filtração líquida [8]. Esse processo está explicitado na figura 2.10, onde a solução de alimentação atravessa a membrana (ou meio filtrante), e há a deposição de partículas que estavam na solução de alimentação na superfície da membrana. Este processo ocorre devido a existência de uma força motriz que garante a passagem da solução pela membrana.

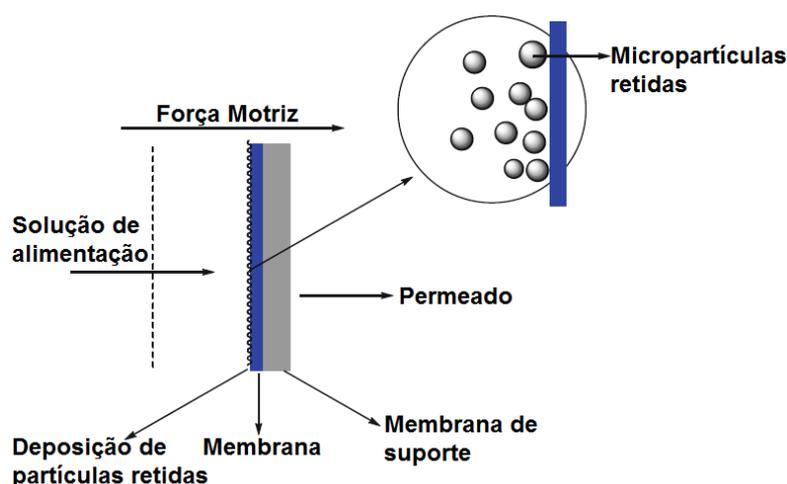


Figura 2.10. Diagrama de filtração líquida por uma membrana. Adaptado de [7].

Duas classes gerais de filtração por membranas são definidas a partir do tamanho de partículas filtradas. Primeiramente a micro e ultrafiltração que, comparadas aos outros sistemas filtrantes (nanofiltração e osmose reversa), operam em baixas pressões e possuem alta produtividade. O princípio de separação da micro e ultrafiltração é a separação por exclusão de tamanho que se dá pela força motriz do gradiente de pressão. Na nanofiltração e na osmose reversa, a separação se dá por difusão e são necessárias altas pressões para promover essa separação, que ocorre com baixa produtividade [7]. As características dos processos de filtração estão expostas na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Processos de filtração e suas características. Adaptado de [84; 85].

Processo de membrana	Massa molar de retenção (g/mol)	Faixa de tamanho de poro ( $\mu\text{m}$ )	Pressão de Operação (bar)	Faixa de Fluxo ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ )
Microfiltração	>100 000	0,1 - 10	0,1 - 2,0	> 50
Ultrafiltração	>2 000 - 100 000	0,01 – 0,1	1,0 - 5,0	10 - 50
Nanofiltração	300 - 1 000	0,001 – 0,01	5,0 - 20,0	1,4 - 12
Osmose Reversa	100 - 200	< 0,001	10,0 - 100,0	0,05 – 1,4

Uma das grandes desvantagens das membranas de filtração é o entupimento (“*fouling*”) que ocorre rapidamente quando são expostas a águas residuais. Esse entupimento pode ser descrito como uma deposição e acúmulo indesejado de particulados, microorganismos, coloides e solutos na membrana

filtrante. E, a depender do tamanho das espécies no meio líquido, pode ocorrer a obstrução dos poros ou a formação de uma torta de material no local anterior à membrana [85].

De modo simples, a consequência do entupimento é a redução do fluxo do permeado (figura 2.11) e o aumento da queda de pressão. A intensidade desse entupimento depende de processos de adsorção que venham a ocorrer na superfície das membranas, de formação de torta e destacamento de espécies entupidoras causado por forças cisalhantes [85].

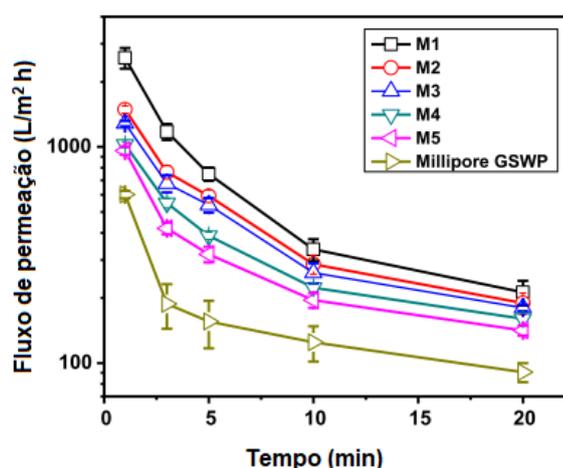


Figura 2.11. Redução do fluxo do permeado com o passar do tempo em função do entupimento em várias membranas. Adaptado de [52].

A presença de entupimento no processo de filtração tem interferência na vazão de líquido que passa pela membrana, diminuindo com o tempo. Dessa forma, é possível manter um fluxo constante com o aumento crescente de pressão hidráulica durante a filtração. Mas esse aumento de pressão só é possível até um certo ponto, visto que após o entupimento do sistema, o fluxo se tornará independente da pressão [86].

Em geral, o entupimento ocorre mais rapidamente em membranas hidrofóbicas do que em membranas hidrofílicas devido a maior susceptibilidade de ocorrer interações (do tipo hidrofóbica) entre as espécies entupidoras e a membrana [85; 87]. Exemplos de membranas hidrofóbicas com alto valor de ângulo de contato em água são aquelas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) ( $\theta = 80^\circ$ ) e polietersulfona (PES) ( $\theta = 58^\circ$ ). Membranas hidrofílicas são aquelas

com baixo valor de ângulo de contato, como as membranas de derivados de celulose, que possuem um ângulo de contato com a água de cerca de  $\theta = 18^\circ$  [88].

#### 2.4.4 Modos de filtração em microfiltração

As membranas de microfiltração apresentam dois modos distintos de filtração: o modo direto ou convencional (*dead-end*) e o modo tangencial (*cross-flow*). O modo direto é o que apresenta um fluxo de solução de alimentação perpendicular à colocação da membrana. No modo tangencial, o fluxo principal é paralelo à superfície do meio filtrante (figura 2.12) [85].

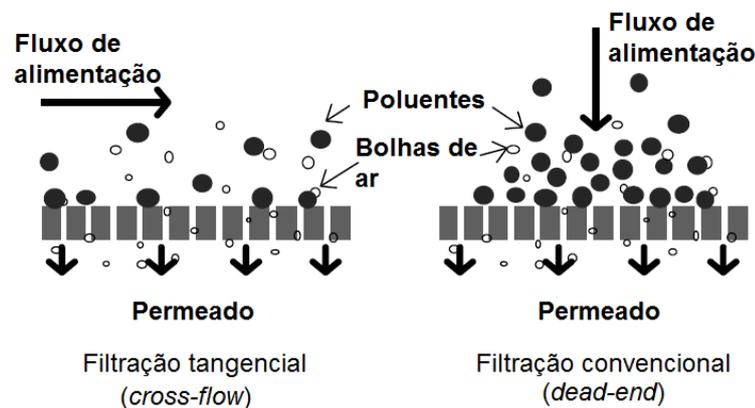


Figura 2.12. Modos de filtração. Adaptado de [85].

A grande diferença dos dois modos é que no modo direto (ou convencional) todo o fluido que entrou terá espécies retidas ou passará pela membrana formando o permeado, podendo chegar à uma conversão de 100%. Já na filtração tangencial, uma pequena parte do fluido passa pela membrana. Em um sistema com uma longa sequência de elementos filtrantes em série, a taxa de conversão chega a 20%, neste modo de filtração. A grande vantagem do modo tangencial é a menor incidência de entupimento e o maior fluxo de permeado, mas a reciclagem do fluido se faz necessária para que a taxa de conversão atinja valores maiores [6; 86].

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos mostram a similaridade de micro e nanofibras poliméricas obtidas por fiação por sopro em solução e eletrofiação [13; 45; 89]. Em termos de diâmetros médios de fibras, as duas técnicas produzem diâmetros que estão dentro da mesma escala e produzem morfologias que estão dependentes da evaporação do solvente e da solidificação. As características de cristalização e orientação de cadeias dependem de variáveis do processo, como massa molar polimérica, interações entre polímero e solvente e escala de tempo do processo [17].

No processo de fiação (seja por EF ou FSS), é comum observar em qual regime de diluição as soluções poliméricas se encontram. Existem 3 regimes de diluição que variam com relação a níveis distintos de viscosidade (relacionada à concentração de um polímero com certa massa molar). São eles: o regime diluído, semidiluído e o regime concentrado. Sabe-se que o grau de emaranhamento das cadeias influencia na fiabilidade da solução, uma vez que influencia na conformação da fibra durante saída do solvente e, portanto, na sua fiabilidade. Segundo Shenoy et al. (2005) é no regime semi-diluído que a solução é mais apropriada para a fiação [90].

Como as faixas de concentrações dos regimes de diluição dependem do polímero, do solvente, da sua concentração e da massa molar deste polímero, é possível encontrar diferentes faixas para o mesmo tipo de polímero, como exposto na figura 3.1. Na imagem à esquerda, em estudo de Parize (2016), foi observado que o regime semidiluído do PLA ( $\overline{M}_w = 200\ 000$  g/mol) em dimetilcarbonato se encontrava entre as concentrações de 7 e 10% m/v [14]. Já na imagem à direita, em estudo de Oliveira et al. (2011), o regime de PLA ( $\overline{M}_w = 75\ 000$  g/mol) em clorofórmio e acetona (3:1 v/v) foi encontrado entre as concentrações de 2,5 e 7% m/v [24].

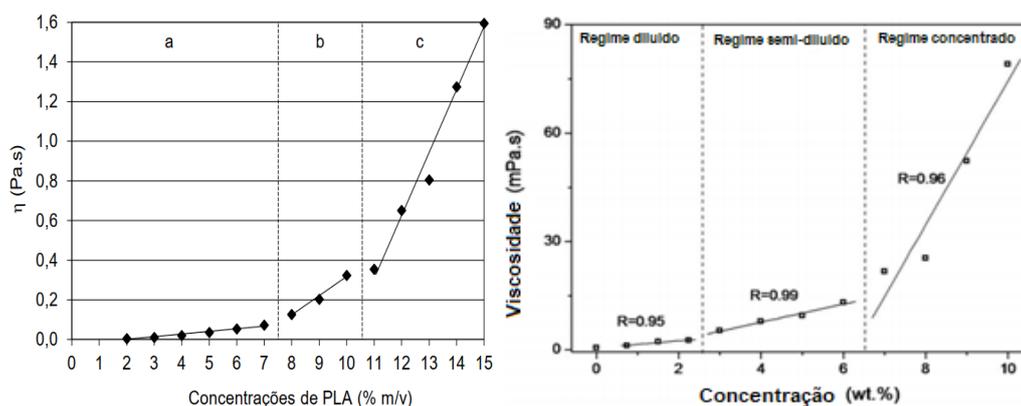


Figura 3.1. Regimes de diluição de PLA para diferentes solventes: dimetilcarbonato (esq.) e clorofórmio/acetona (dir.). Adaptado de [14; 24].

Oliveira e colaboradores (2014) apresentaram curvas de reometria rotacional para o sistema PLA ( $\overline{M}_w = 75\ 000$  g/mol) em solvente diclorometano (DCM) em diferentes concentrações (4, 6 e 8% m/v). Foi observado que apenas na concentração de 4% a solução polimérica teve comportamento newtoniano entre as taxas de cisalhamento de 1 a  $100\ s^{-1}$ . À medida em que a concentração aumentou, as soluções de 6 e 8% m/v tiveram comportamentos pseudoplásticos com alto componente elástico (figura 3.2), quando comparados aos solventes clorofórmio e dicloroetano nas mesmas concentrações. As fibras obtidas pela fiação por sopro em solução (FSS) desse sistema tiveram diâmetros médios de  $103 \pm 84$  nm,  $316 \pm 154$  nm e  $567 \pm 274$  nm para as concentrações de 4, 6 e 8% m/v respectivamente. Segundo os autores, a alta elasticidade da solução fiada é responsável pelo retorno rápido da deformação de estiramento sofrida. Assim, após o estiramento produzido pela fiação, o retorno elástico é mais pronunciado e age de maneira oposta contrabalançando a formação da fibra e aumentando a distribuição de diâmetros de fibra [32].

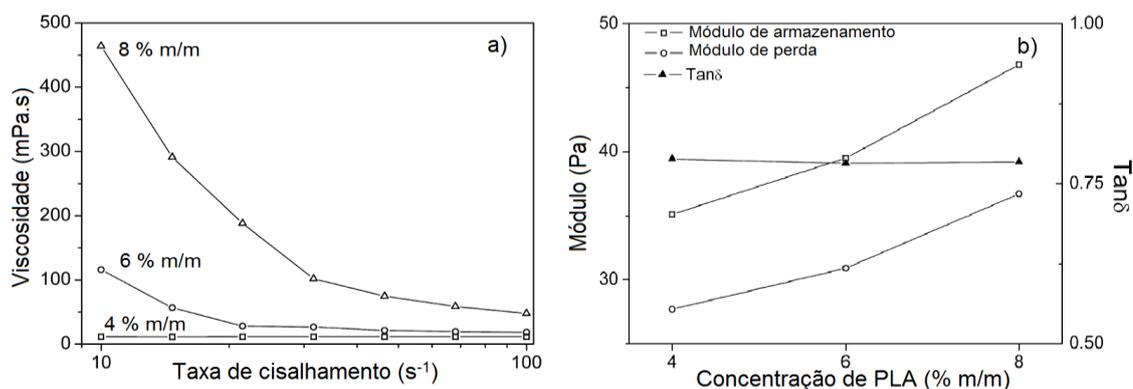


Figura 3.2. a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e b) propriedades viscoelásticas do PLA em diclorometano em função de sua concentração. Adaptado de [32].

Em estudo de Yang e colaboradores (2019), nanocompósitos de fibras de PLA com adição de nanofibrilas de celulose (CNF) obtidas por eletrofiação foram caracterizadas morfológica, mecânica e termicamente. As mantas de PLA puro tiveram diâmetro médio de fibras de 840 nm e as mantas com 3% m/m de CNF tiveram diâmetro médio de fibra de 560 nm. As mantas obtidas foram analisadas em um ensaio de tração onde foram determinadas a resistência à tração (para 20% de deformação), módulo elástico e elongação na ruptura. A partir da figura 3.3, é observado que as curvas de tensão *versus* deformação apresentaram resistências de escoamento bem definidas e um alto valor de deformação (>50%). O módulo elástico e a resistência à tração foram de, respectivamente, 93,6 MPa e 1,7 MPa para a manta de PLA e de, 106,6 MPa e 2,6 MPa, respectivamente, para a manta com 3% m/m de adição de CNF [50].

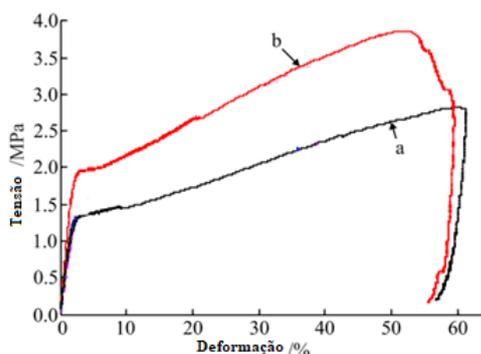


Figura 3.3. Curva tensão x deformação de mantas de a) PLA e b) PLA + 3% m/m de nanofibrilas de celulose. Adaptado de [50].

Com relação às propriedades térmicas, ainda neste estudo de Yang et al. (2019), foi observado que a adição de nanofibrilas de celulose (CNF) às fibras obtidas por eletrofiação tiveram efeitos no declínio da temperatura de cristalização à frio ( $T_c$ ) e no aumento da cristalinidade (de 3,2 para 10,8%) no segundo aquecimento (figura 3.4). O aumento de cristalinidade foi justificado pela possível atuação das CNF como agentes nucleantes durante a cristalização. Também foi observado a presença de dois picos de fusão cristalina derivados do processo de cristalização durante o resfriamento, da presença de cristais em múltiplas formas, da diferença de espessura lamelar dos cristais e das espécies com diferentes massas molares [50].

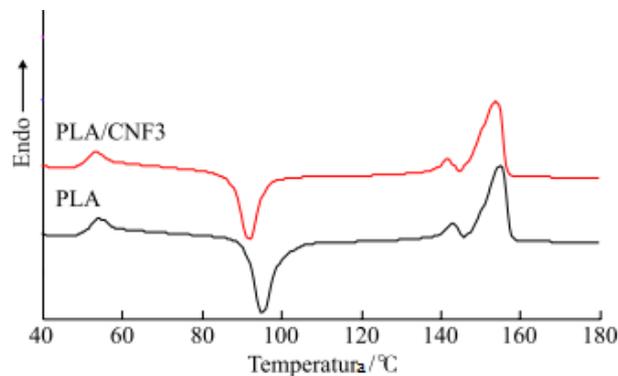


Figura 3.4. Curvas do segundo aquecimento de mantas de PLA e PLA + 3% m/m de CNF [50].

Com relação às fibras de PLA obtidas por fiação por fusão, Farrington et al (2005) apresentaram a relação linear entre temperatura de fusão cristalina de fibras e teor de isômero D no PLA (figura 3.5). É sabido que a quantidade de enantiômeros D- influenciam nas propriedades térmicas do PLA, e é por isso que os autores apresentam o uso de fibras de PLA com diferentes temperaturas de fusão cristalina com aplicações como fibras ligantes de fibras naturais para aplicações automotivas [91].

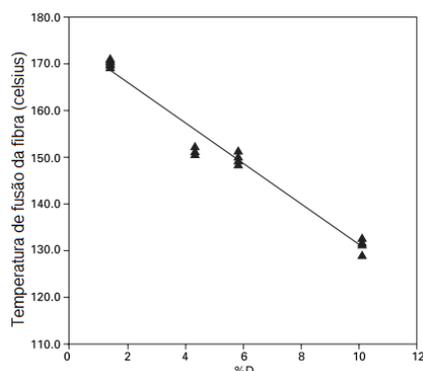


Figura 3.5 Temperatura de fusão da fibra como função do teor de isômeros D- no PLA. Adaptado de [91].

Uma importante característica de uma membrana de filtração é o tamanho de poro, pois esta, entre outras propriedades, dita a aplicação da membrana. Em estudos de Li e colaboradores (2006) (figura 3.6), foram obtidas duas amostras M1 e M2 por eletrofiação de PLA com distintos diâmetros médios de fibra (2580 e 281 nm, respectivamente). A amostra M1 foi obtida a partir da fiação do PLA em clorofórmio:acetona 3:1 v/v na concentração de 8% m/m na temperatura ambiente. Já a amostra M2 foi obtida a partir da fiação do PLA em DMF na concentração de 22% m/m na temperatura de 70°C. Amostras de área de 3 cm x 3 cm foram analisadas por porosimetria de fluxo capilar. Resultados apontaram que, em amostras de mesmas massas, diâmetros de fibra maiores (M1) resultam em diâmetros médios de poros maiores (d variou de 1,4 a 8,8  $\mu\text{m}$ ) e diâmetros de fibra menores (M2) resultam em diâmetros médios de poros menores (de 0,28 a 1,88  $\mu\text{m}$ ). Também foi observado que ao diminuir a massa de uma amostra, esta possui poros médios maiores, por possuir menor densidade de fibras. O estudo também mostrou o efeito no tamanho de poro ao se unir várias camadas de mantas de fibras poliméricas, isto é, ao aumentar a sua massa, como também espessura. Para as membranas do tipo M1, é possível diminuir o tamanho médio de poros de 4  $\mu\text{m}$  para 1,5  $\mu\text{m}$  com a adição de 3 camadas da mesma amostra, aumentando a sua espessura [92].

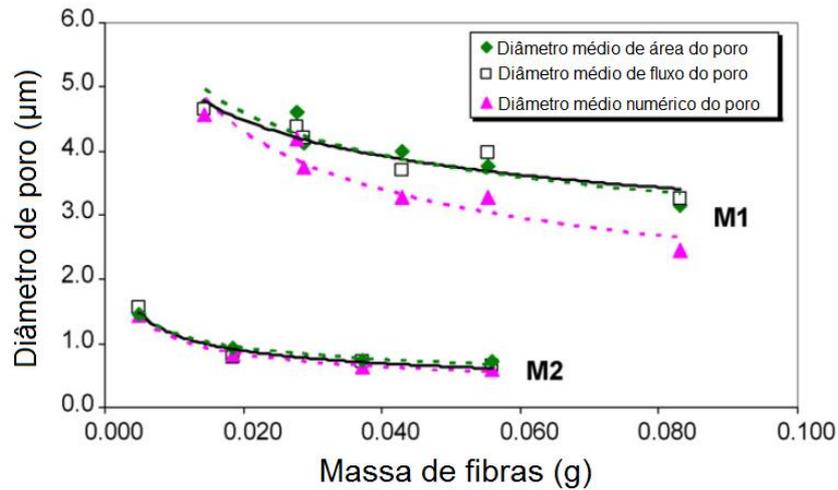


Figura 3.6. Mudança no diâmetro de poro em função da massa de fibra para M1 e M2. Adaptado de [92]

De forma a corroborar o estudo citado anteriormente, segundo Ma e colaboradores (2011) é possível relacionar linearmente o tamanho de poro da membrana fibrosa e o diâmetro da fibra. Como é possível observar na figura 3.7, tanto o tamanho de poro máximo como o tamanho médio de poro variaram linearmente com o diâmetro de fibra. Esse estudo foi feito com mantas de fibras de PES e PAN obtidos por EF e analisados com relação ao tamanho de poro por porosimetria de fluxo capilar. Foi observado que o tamanho médio de poro foi cerca de  $3 \pm 1$  vezes maior que o diâmetro médio de fibra e que o tamanho máximo de poro foi  $10 \pm 2$  vezes maior que o diâmetro médio de fibra.

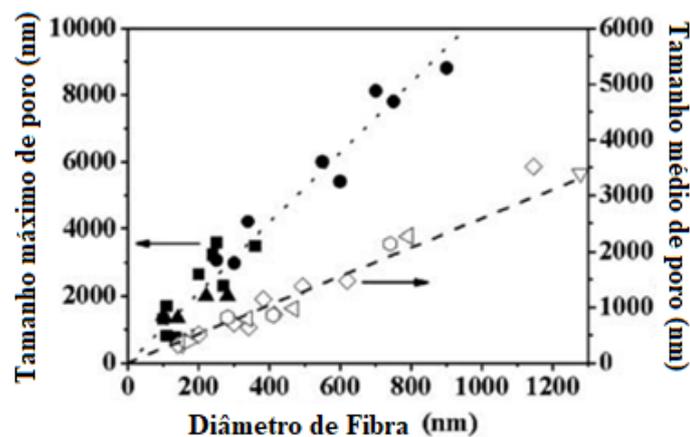


Figura 3.7. Relação linear entre tamanho de poro e diâmetro de fibras em uma manta não-tecido. Adaptado de [93].

O uso do PLA em filtração líquida é pouco explanado como observado na tabela 2.2. Em um estudo de Li e colaboradores (2013), foi analisado a influência do tratamento térmico (tempo e temperatura) nas propriedades mecânicas, morfológicas e de filtração de membrana de nanofibras de PLA ( $d_{\text{médio}} = 900 \text{ nm}$ ). O estudo observou que o tratamento térmico a  $90^{\circ}\text{C}$  em diferentes tempos (30, 60, 90, 120 min) afetou consideravelmente as propriedades morfológicas das membranas. Foi observado que com o passar do tempo de tratamento, as membranas diminuem a porosidade (de 67% para 18%), diminuem o tamanho de poro (de  $4,8 \mu\text{m}$  para  $2 \mu\text{m}$ ), diminuem a espessura (de  $350 \mu\text{m}$  para  $100 \mu\text{m}$ ) e aumentam o diâmetro de fibra. Os autores atribuíram essas alterações aos efeitos difusionais de polímero amorfo que induziram a uma coalescência de fibras. Também é observado que o tempo de tratamento térmico afetou o ângulo de contato para a temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ . Com a diminuição da rugosidade que ocorreu em maiores tempos de tratamento, o ângulo de contato das membranas diminuiu de  $118^{\circ}$  para  $106^{\circ}$  com 120 min de tratamento. O efeito é ainda mais significativo ao se aumentar a temperatura. Em 30 minutos de tratamento a  $105^{\circ}\text{C}$  resultou em um ângulo de contato de  $87^{\circ}$ . À medida em que o tempo de tratamento aumentou, as membranas se tornaram frágeis e mais resistentes mecanicamente. Em 30 minutos à  $90^{\circ}\text{C}$ , o módulo elástico saltou de 15,4 MPa para 126MPa. Com relação à propriedade de retenção de partículas, o tratamento térmico influenciou substancialmente ao alterar a morfologia das membranas. O estudo observou que a retenção de partículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que tinham dimensões entre 0,01 a  $0,5 \mu\text{m}$  aumentou com o tempo de tratamento térmico na membrana. Com o tratamento de 30 minutos à  $95^{\circ}\text{C}$ , a retenção de sólidos que antes (0 minutos) era  $<10\%$  aumentou para cerca de 85%, mostrando o impacto do tratamento térmico na propriedade de retenção de partículas (figura 3.8). Com o fechamento dos poros na membrana a partir dos tratamentos térmicos, o fluxo de água diminuiu, mostrando que a permeação de água na membrana também foi afetada [73].

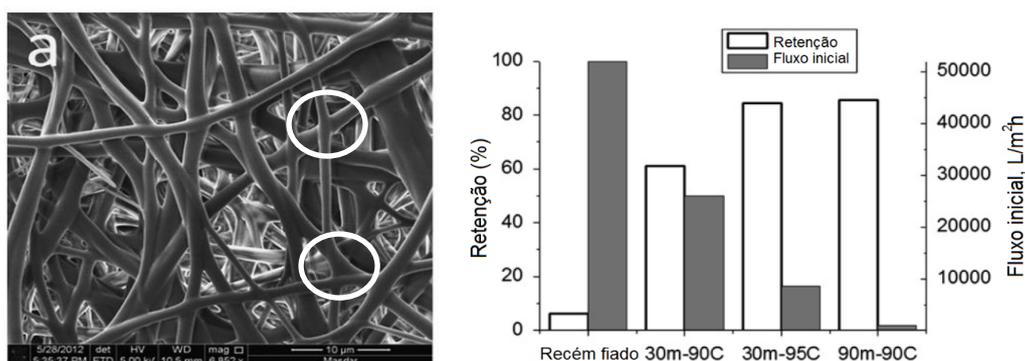


Figura 3.8. Efeito da coalescência obtida com o tratamento térmico e resultados de retenção de partículas de  $\text{TiO}_2$  e fluxo de água para membranas tratadas e não-tratadas termicamente. Adaptado de [73].

A escolha dos artigos citados nesta revisão bibliográfica foi importante para definir a metodologia proposta neste trabalho de dissertação. Além disso, estes artigos foram selecionados como textos-base para se conhecer o sistema de fibras de PLA aplicada no contexto de filtração líquida. Nos estudos de Parize (2016) e Oliveira et al. (2011) foram obtidos os regimes de diluição para o PLA com massas molares diferentes e em solventes diferentes. Em trabalho de Oliveira et al (2014), os autores expuseram o comportamento reológico em regime permanente do sistema PLA/diclorometano. Esta foi a abordagem mais próxima do sistema de polímero/solvente proposto por esse trabalho, e que foi utilizada como ponto de partida para as análises reológicas do sistema PLA/diclorometano deste trabalho. Os resultados de Yang et al. (2019) foram importantes para elucidar o comportamento mecânico e térmico de fibras do PLA com a adição 3% m/m de nanofibrilas de celulose. Foi observado que ao aumentar a cristalinidade e diminuir o diâmetro das fibras, a adição de nanofibrilas de celulose aumentou o módulo elástico e a resistência à tração das fibras. O estudo de Farrington et al (2005) correlacionou a quantidade de isômeros D com a temperatura de fusão de fibras de PLA. O estudo de Li e colaboradores (2006) correlacionou diretamente o diâmetro de fibra de PLA com o tamanho dos poros da manta de nanofibras, o que será utilizado para elucidar o seu comportamento em filtração líquida. De forma a corroborar com esse estudo, Ma et al. (2011) relacionaram o diâmetro médio de fibras com o tamanho de poros existentes em mantas eletrofiadas, mostrando a relação entre o

processamento e as propriedades finais das mantas de fiação. E por fim, o estudo de Li et al (2013) foi necessário para observar a influência do tratamento térmico na coalescência de fibras, que resultou em aumento de propriedades mecânicas, aumento na retenção de partículas, e diminuição do fluxo de água permeada em nanofibras de PLA.

Frente aos desafios pertinentes à obtenção de mantas de PLA por fiação por sopro em solução para o seu uso em microfiltração, a principal dificuldade é encontrar condições de processo propícias a obtenção de mantas com capacidade de retenção e fluxo apropriadas. Para isso, é necessário conhecer o tamanho de poro das membranas, que dita tanto a retenção de partículas quanto o fluxo de água que permeia a manta. Ao saber que o tamanho de poro aparente é variável com a espessura da manta, a dosagem certa de tempo de fiação será decisiva para a performance em filtração das mantas obtidas. Nesse sentido, a contribuição deste trabalho visa elucidar a obtenção de mantas por fiação por sopro em solução com a inovação de sua aplicação em microfiltração. Visto que não existem trabalhos com fibras de PLA em filtração líquida a partir desta técnica de obtenção que é bastante promissora, este trabalho inicia os estudos com mantas filtrantes de PLA obtidas por FSS e buscará relacionar processamento-estrutura-propriedades das mantas obtidas, sendo também uma contribuição nas áreas de ciência e engenharia dos materiais e engenharia química, em filtração líquida.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

As soluções poliméricas foram produzidas utilizando o poli (ácido láctico) (Ingeo 2003D, Natureworks, MFI 6g/10min a 210°C e 2,16 Kg) e diclorometano (99,5%, Alphatec), como solvente. Para os ensaios de retenção de alumina, foi utilizada alumina em suspensão aquosa nos tamanhos de 0,5 e 1,0  $\mu\text{m}$ , da Fortel. Para o ensaio de retenção de bactéria, foram utilizadas cepas de *Escherichia coli* (ATCC 15597, bactéria gram-negativa), solução nutritiva para bactérias - caldo tríptico de soja (TSB) e solução salina de NaCl (0,9% m/v).

### 4.2 Métodos

A metodologia abordada foi dividida em 4 partes principais, como é possível observar na figura 4.1 e explanado sucintamente a seguir:

1ª parte: Seleção das concentrações-limite do regime semidiluído das soluções poliméricas. Nesta etapa, duas concentrações foram selecionadas a partir de reometria rotacional em regime permanente.

2ª parte: Definição dos parâmetros de processo de fiação. Esta etapa foi a responsável por observar a influência de certos parâmetros de processo no diâmetro da fibra e por definir a taxa de injeção e pressão do ar que serão utilizadas na parte seguinte.

3ª parte: Produção das mantas. Nesta etapa, com os parâmetros do processo de fiação definidos, as mantas nas concentrações definidas na 1ª parte foram obtidas em papel alumínio com um tempo de coleta de 3 horas.

4ª parte: Caracterização físico-química e caracterização em filtração das mantas. Nesta última etapa, as mantas foram caracterizadas termicamente, mecanicamente em ensaio de tração e foram morfológicamente analisadas por microscopia. As mantas foram também caracterizadas em filtração, com ensaios de permeação de água, retenção de alumina e de bactéria.



Figura 4.1. Esquema de metodologia.

#### 4.2.1 Seleção das concentrações das soluções poliméricas

Para a produção de todas as soluções poliméricas, o poli (ácido láctico) (PLA), que estava em forma de péletes, foi solubilizado por 3 horas e o solvente utilizado em todas as formulações foi o diclorometano.

A fim de se avaliar o comportamento reológico das soluções de PLA/diclorometano em concentrações de 2 a 20% m/v, um ensaio de reometria em regime permanente foi feito em um reômetro de cilindros coaxiais modelo Physica MCR301 Anton Paar. Foi medida a viscosidade entre as taxas de cisalhamento de 1 a 100  $s^{-1}$  a 25°C.

A partir do gráfico de viscosidade por taxa de cisalhamento, selecionou-se as viscosidades das soluções na taxa de cisalhamento de 20  $s^{-1}$  afim de se observar os regimes de diluição da solução polimérica. Esta taxa de cisalhamento foi previamente definida como a taxa de cisalhamento na parede da agulha de fiação antes de seu estiramento pelo ar comprimido. A partir das dimensões da agulha do sistema de fiação e da taxa de injeção definida na sessão 4.2.3, a taxa de cisalhamento na parede da agulha de fiação foi calculada conforme equação 4.1. Duas concentrações (C1 e C2%) foram escolhidas dentro

da faixa do regime semidiluído (valores mínimo e máximo) para a utilização nas próximas etapas do trabalho.

#### 4.2.2 Definição dos parâmetros de processo de fiação

A seguir, os parâmetros de fiação foram avaliados por meio de planejamento experimental do tipo  $2^3$ , onde se observou a influência de 3 variáveis do processo na distribuição de diâmetro de fibra. As variáveis de processo analisadas foram: pressão do ar comprimido ( $P_{ar}$ ), taxa de injeção da solução polimérica ( $T_{inj}$ ) e concentração do polímero em solução (C). Com dois níveis em cada variável, um total de 8 experimentos foram feitos com as concentrações C1 e C2% escolhidas na etapa anterior. As fiações feitas nesta etapa não foram suficientemente longas para produzir mantas não-tecidos, fiou-se apenas para a obtenção de material observável em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM6510 operado a 10 kV. Todas as fibras obtidas foram previamente recobertas de ouro antes da análise em microscópio.

As medições de diâmetro de fibra foram feitas a partir micrografias obtidas com uso do software ImageJ ® para cada experimento. A influência de cada variável foi observada a partir da comparação entre as distribuições de diâmetro de fibra ( $n = 200$ ) utilizando análise da variância (ANOVA) com nível de significância de  $\alpha = 0,05$ . Ainda, para se determinar quais médias do diâmetro de fibra eram significativamente diferentes entre si, utilizou-se um teste de homogeneidade de variância com o teste de Tukey na mesma significância. Na tabela 4.1, encontram-se um resumo das variáveis e seus níveis. Em todas as fiações, mantiveram-se fixas a distância de trabalho (WD) em 20 cm, a protrusão da agulha em 2 mm, e a rotação do coletor ( $V_{coletor}$ ) em 180 rpm.

Tabela 4.1. Planejamento experimental do tipo  $2^3$  com resposta no diâmetro de fibras.

Parâmetros avaliados			Resposta
<b>Concentração (C)</b>	C1% m/v	C2% m/v	Diâmetro de fibra (nm)
<b>Taxa de injeção (<math>T_{inj}</math>)</b>	25 $\mu$ L/min	35 $\mu$ L/min	
<b>Pressão do ar (<math>P_{ar}</math>)</b>	20 psi	60 psi	

As variáveis de processo  $T_{inj}$  e  $P_{ar}$  foram definidas a partir da diferença de diâmetro de fibras obtidas a partir da solução polimérica com concentração de PLA/diclorometano de C1% e C2%. A possibilidade de obtenção das mantas em tempos exequíveis também foi levada em consideração para esta escolha. A partir de então, as mantas obtidas com essas distintas concentrações de polímero foram chamadas de mantas C1 e C2.

#### 4.2.3 Produção das mantas

Com os parâmetros de processo selecionados, as mantas filtrantes C1 e C2 foram obtidas em um equipamento padrão de fiação por sopro em solução, composto por uma matriz de fiação ( $\varnothing_{interno} = 2,22$  mm) acoplada a uma seringa de vidro (com agulha de  $\varnothing_{interno} = 0,6$  mm), uma bomba de injeção e uma mangueira de ar comprimido. Os elementos citados do equipamento de fiação por sopro em solução estão mostrados na figura 4.2. O tempo de coleta de fibras sobre papel alumínio foi fixado em 3 horas por ser suficiente para produzir mantas com resistência mecânica hidráulica adequada para serem utilizadas em filtração. A distância de trabalho (WD) utilizada entre a matriz de fiação e o coletor foi de 20 cm.

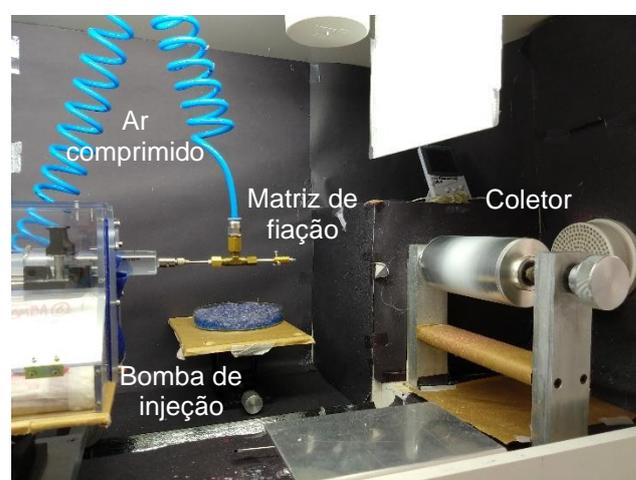


Figura 4.2. Equipamento de fiação por sopro em solução.

Considerando que o fluido polimérico tenha comportamento newtoniano, foi calculada a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) da solução polimérica na parede da

agulha da seringa (tubo capilar;  $R = 0,3 \text{ mm}$ ) para a taxa de injeção ( $T_{inj}$ ) selecionada na etapa 4.2.2 (equação 4.1). Embora essa taxa de cisalhamento não seja a maior taxa de cisalhamento sofrida pela solução polimérica durante a fiação, ela é a taxa inicial antes da saída da solução polimérica da agulha [94].

$$\dot{\gamma} = \frac{4 T_{inj}}{\pi R^3} \quad (4.1)$$

#### 4.2.4 Caracterização das mantas obtidas

##### - Caracterização físico-química das mantas

###### Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das fibras das mantas C1 e C2 foi observada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM6510 operado a 10 kV. As fibras foram previamente recobertas com ouro.

###### Ângulo de contato em água

Medidas dos ângulos de contato em água foram feitas nas mantas C1 e C2 a fim de observar se há variação da tensão superficial com a variação de diâmetro de fibras. A determinação foi feita em um medidor de ângulo de contato CAM 101 (KSV, Finlândia), e os resultados foram apresentados como uma média de 4 repetições do teste.

###### Espessura de manta e estimativa da porosidade

Para o cálculo estimado da porosidade ( $\epsilon$ ), as espessuras de 10 mantas ( $\sim 16 \text{ cm}^2$ ) dos tipos C1 e C2 foram medidas com um auxílio com um micrômetro digital Mitutoyo. A densidade de cada amostra ( $\rho_{manta}$ ) foi medida por meio da massa e do volume das mantas (área x espessura). A partir da densidade do

PLA extraído do datasheet ( $\rho_0 = 1,24 \text{ g/cm}^3$ ), foi possível estimar a porosidade das mantas a partir da equação 4.2. O resultado foi mostrado como uma média das 10 medições de espessura e porosidade ( $\varepsilon$ ) das mantas C1 e C2.

$$\varepsilon (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{manta}}{\rho_0}\right) * 100 \quad (4.2)$$

### Termogravimetria (TG)

Para as curvas TG, as amostras (pélete, filmes e mantas) foram aquecidas da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>. Foi utilizado um equipamento TGA Q500 da TA Instruments na condição de atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 60 mL/min. A temperatura inicial de degradação térmica ( $T_{onset}$ ) foi determinada através da curva TG pelo método das tangentes (interseção das retas tangentes da linha base com a do evento de decomposição). A temperatura de degradação máxima ( $T_{peak}$ ) foi determinada através da curva de DTG como a temperatura máxima.

### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de pélete, filmes e mantas de PLA foram feitas em um equipamento DSC Q2000 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 0 a 200°C a uma taxa de 10°C/min (primeiro aquecimento) e mantidas a esta temperatura por 2 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 0°C a uma taxa de 10°C/min e mantidas a esta temperatura por 2 min. Após o resfriamento, as amostras foram novamente reaquecidas até 200°C a uma taxa de 10°C/min (segundo aquecimento). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) de cada amostra foi calculado segundo a equação 4.3, onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra,  $\Delta H_c$  é a entalpia de cristalização e  $\Delta H_m^\circ$  é a entalpia de fusão baseada no PLA 100 % cristalino (93,6 J g<sup>-1</sup>) [95].

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^\circ} \cdot 100 \quad (4.3)$$

### Ensaio mecânicos de tração das mantas

As mantas C1 e C2 foram avaliadas em um ensaio de tração em texturômetro TA.XT Plus com célula de carga de 500 N à uma velocidade de 10 mm/min em temperatura ambiente (25°C). Os corpos de prova tiveram dimensões de 90 mm x 10 mm x 0,1 mm, com 50 mm para separação entre as garras, seguindo a norma ASTM-D882. As amostras foram acondicionadas por 40h a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa controlada de  $50 \pm 5\%$ . A resistência à tração, a deformação na ruptura e o módulo de elasticidade (medido na deformação de 0,2%) foram obtidos a partir das médias de 5 corpos de prova para cada tipo de manta.

### **- Caracterização em filtração das mantas**

Após a caracterização física das mantas C1 e C2, estas foram avaliadas com relação a sua performance como meio filtrante. Foram avaliadas a propriedade de fluxo de água, retenção de partículas de alumina e de bactérias. Para a confecção das membranas de filtração, a parte central da manta de fiação (15 cm x 23 cm) foi cortada em 6 quadrados de cerca de  $16 \text{ cm}^2$ , e a manta foi destacada do papel alumínio e colocada sobre o suporte de membrana antes do seu encaixe no suporte de filtro (figura 4.3).

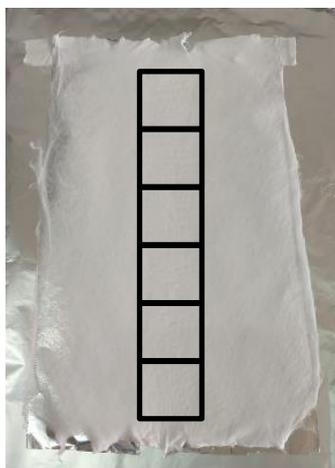


Figura 4.3. Corte da manta para os ensaios de filtração.

### Equipamentos utilizados na filtração

Os ensaios de filtração convencional foram feitos de duas formas, sem controle de pressão e com controle de pressão. Para os ensaios sem controle de pressão (figura 4.4 a), foram utilizados uma seringa de vidro (25 mL) sem o êmbolo, mangueira de silicone ligada ao suporte de filtro (“*filter holder*” com  $\varnothing = 25$  mm) e suporte de membrana de polietileno (área do buraco de 1,70mm x 1,50 mm) (figura 4.4 c). Os ensaios de filtração com controle de pressão ocorreram em um aparato que utilizou a pressão do ar comprimido para empurrar o líquido de filtração em direção à manta em uma pressão controlada (figura 4.4 d). A configuração dos equipamentos foi baseada em artigo de Sinha-Ray et al (2015) [96]. A filtração utilizou uma saída de ar comprimido com controle de pressão, um reservatório de filtração (que foi desenvolvido pela autora com o apoio da Embrapa Instrumentação – ver apêndice A), mangueiras de silicone, suporte de filtro com  $\varnothing = 25$  mm (figura 4.4 b) e suporte de membrana de polietileno.

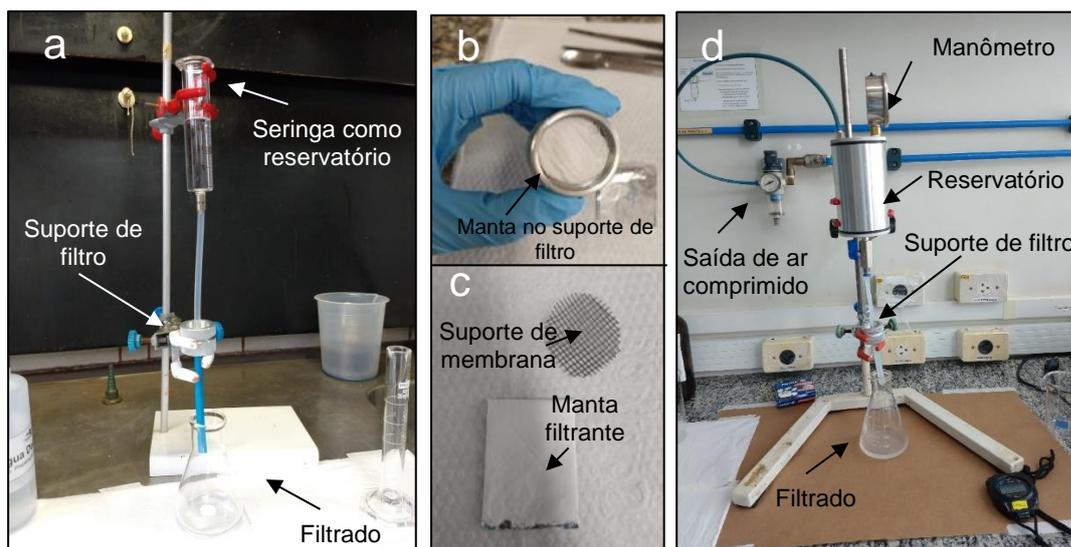


Figura 4.4. a) Aparato de filtração sem controle de pressão (por gravidade), b) colocação da manta/suporte de membrana no suporte de filtro, c) suporte de membrana e manta antes do destacamento do papel de alumínio, d) aparato de filtração com controle de pressão.

### Filtração sem controle de pressão

#### - Fluxo de água

Na filtração sem controle de pressão, o volume água ultrapura acima da manta foi fixado pela altura do líquido (11 cm na mangueira e 6,5 cm na seringa) com uma adição de água contínua a partir de uma bureta, o que provê uma pressão hidrostática de aproximadamente 1715 Pa, ou seja, 0,01715 bar acima da pressão atmosférica. Antes de cada filtração, as mantas C1 e C2 foram molhadas com 20 mL de água ultrapura para facilitar a permeação de água e ser possível fazer os experimentos. A área (A) efetiva de filtração ( $4,9087 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) foi mantida sempre constante e o fluxo de água (J) permeada foi medido no tempo, com alíquotas retiradas e pesadas a cada 5 minutos (300 s) até completar os 60 minutos de ensaio (equação 4.4). O ensaio foi feito em triplicata para cada tipo de manta com medidas prévias de espessura, feitas com um micrômetro digital Mitutoyo.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{\text{massa de água (Kg)}}{\text{tempo de filtração (300 s)} \cdot \text{área de filtração (m}^2\text{)}} \quad (4.4)$$

### Filtração com controle de pressão

#### - Fluxo de água

No ensaio de filtração com pressão, foi necessário o uso do reservatório de filtração como mostrado na figura 4.4 d. Foram utilizados volumes fixos de 250 mL de água ultrapura que foram filtrados em variadas pressões (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 bar). O tempo de filtração foi medido com um cronômetro e os ensaios foram feitos em duplicata. Sabendo-se o volume adicionado (V) e o tempo de filtração (t), tem-se a vazão volumétrica da filtração (Q), que dividindo pela área (A) efetiva de filtração ( $4,9087 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) dá o valor do fluxo de água (J) que permeou a manta (equação 4.5). Para a apresentação dos resultados, as mantas tiveram suas espessuras previamente medidas com um micrômetro digital

Mitutoyo e foi considerado que a queda de pressão foi a diferença de pressão aplicada na filtração.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{\text{Volume de água (L)}}{\text{tempo de filtração (s)} \cdot \text{área de filtração (m}^2\text{)}} \quad (4.5)$$

A permeabilidade intrínseca (k) das mantas e o número de Reynolds (Re) foram calculados conforme equação 2.1 e 2.2 apresentados na fundamentação teórica. A viscosidade da água ( $\mu$ ) a 25°C foi considerada 0,000895 Kg/m.s, a porosidade ( $\epsilon$ ) foi considerada a média dos valores obtidos anteriormente, o diâmetro de partícula na água ultrapura foi assumido de  $10^{-7}$  m e a densidade da água ( $\rho$ ) foi considerada 997 Kg/m<sup>3</sup>.

Após a filtração sem e com controle de pressão, foi estimado o tamanho de poro teórico das mantas a partir da equação de Hagen-Poiseuille (equação 4.6), na qual se considera que os poros são cilíndricos, paralelos e não-interconectados. Todos os poros atravessariam a manta e teriam comprimento igual a espessura da membrana [97]. Um gráfico de queda de pressão e tamanho de poro teórico foi feito para observar se o tamanho de poro se altera com aumento da queda pressão e, conseqüentemente, da vazão.

$$J = \frac{\epsilon \cdot r^2 \cdot \Delta p}{8 \cdot \mu \cdot L} \quad (4.6)$$

Onde J é o fluxo de água, r é o raio teórico do poro,  $\Delta p$  é a queda de pressão aplicada,  $\mu$  é a viscosidade da água e L a espessura da manta [63].

#### - Retenção de partículas de alumina

A capacidade de retenção de partículas pelas mantas C1 e C2 foi avaliada no aparato de filtração com controle de pressão. Nesse sistema, 100 mL de suspensão contendo partículas de alumina em uma certa concentração (Ci) foi filtrado à 1 bar de pressão. Para isso, foram utilizados dois tamanhos de alumina (0,5  $\mu$ m e 1,0  $\mu$ m, conforme fornecedor), duas concentrações iniciais (0,0007 e 0,0015 g/mL) e os dois tipos de mantas obtidas pela fiação (C1 e C2),

resultando em um total de  $2^3 = 8$  experimentos que foram realizados em duplicata (tabela 4.2).

Tabela 4.2. Planejamento experimental para o ensaio de retenção.

Parâmetros avaliados			Resposta
<b>Mantas</b>	C1	C2	% retenção de partículas
<b>Tamanho da alumina (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,5	1,0	
<b>Concentração da alumina (<math>C_i</math>) (g/mL)</b>	0,0007	0,0015	

A alumina utilizada foi previamente avaliada quanto a distribuição de tamanho de partículas, por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) em um equipamento Zetasizer Nano ZS Malvern. A medição foi feita com as soluções de alumina na concentração de 1 mg/25 mL de água ultrapura que foram previamente sonicadas em ultrassom de ponteira (Branson 450) por 1 min e amplitude de 50%.

Sabendo as concentrações iniciais ( $C_i$ ) de alumina em cada frasco, a massa de alumina retida na membrana ( $C_r$ ) foi medida após secagem em estufa (a 120 °C por 6h) e posterior pesagem em balança analítica (equação 4.7). Dessa forma, a razão de retenção expressa na equação abaixo foi calculada. Para a apresentação dos resultados, as mantas tiveram suas espessuras e massas previamente medidas com um micrômetro digital Mitutoyo e foi considerado que a queda de pressão foi a diferença de pressão aplicada na filtração.

$$\text{Retenção (\%)} = \left(\frac{C_r}{C_i}\right) * 100 \quad (4.7)$$

Primeiramente foi avaliada a influência do tipo de manta (C1 e C2), do tamanho e da concentração de alumina na capacidade de retenção da manta ( $n = 2$ ) utilizando análise da variância (ANOVA) com nível de significância de  $\alpha = 0,05$ . Ainda, para se determinar quais retenções eram significativamente diferentes entre si, utilizou-se um teste de homogeneidade de variância com o teste de Tukey na mesma significância. Posteriormente, a variável tamanho de alumina foi retirada, e a análise de variância (ANOVA) foi refeita com  $n = 4$  e

nível de significância de  $\alpha = 0,05$ . O teste de homogeneidade de Tukey na mesma significância também foi feito.

- Retenção de bactérias

Para o ensaio de retenção de bactérias foi escolhida a bactéria *Escherichia coli* por ser frequentemente utilizada como indicativa de contaminação fecal da água [98]. O inóculo para filtração foi preparado com o crescimento de *E. coli* (ATCC 25923) em caldo tríptico de soja (TSB) a 35°C por 18h. Seguiu-se de centrifugação a 10°C, 5000 rpm por 15 min e suspensão do precipitado com solução salina (NaCl 0,9% m/v) estéril. A concentração da suspensão de bactérias foi ajustada para  $1 \times 10^7$  bactérias/mL utilizando o padrão MacFarland 0,5 como referência. Esta concentração foi utilizada como valor inicial ( $N_0$ ) de células/mL para os testes de filtração nas mantas C1 e C2. A verificação da eficiência de filtração foi feita utilizando a equação abaixo, com comparação da absorbância a 625 nm da suspensão de bactérias antes da filtração e após a filtração ( $N$ ) (equação 4.8). Este ensaio foi realizado em triplicata para os dois tipos de manta.

$$\log \text{redução} = \log_{10} \frac{N_0}{N} \quad (4.8)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Seleção das concentrações das soluções poliméricas de PLA

Apresenta-se na figura 5.1 os resultados de reometria rotacional em regime permanente.

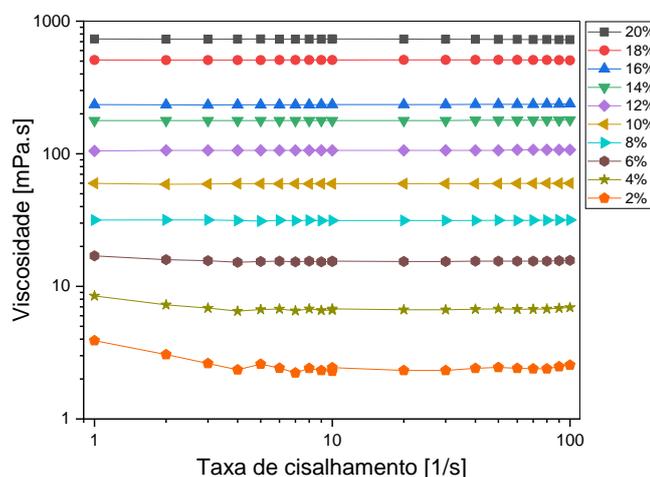


Figura 5.1. Resultados de reometria rotacional para as soluções de PLA de 2 a 20% m/v.

É observado o comportamento newtoniano das soluções poliméricas de PLA /diclorometano em diferentes concentrações entre as taxas de cisalhamento de 1 a 100  $s^{-1}$ . Observou-se que à medida em que a concentração aumenta na solução, a viscosidade também aumenta devido o maior grau de emaranhamento das cadeias.

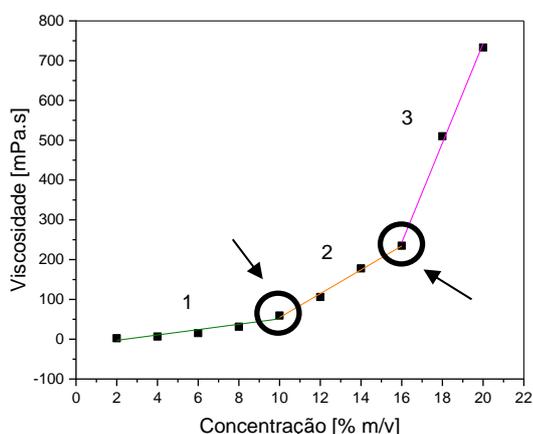


Figura 5.2. Efeito da concentração na viscosidade das soluções de PLA/diclorometano em taxa de cisalhamento de  $20s^{-1}$ .

A partir dos dados obtidos no ensaio de reometria rotacional, fixou-se a taxa de cisalhamento em  $20 \text{ s}^{-1}$  a fim de se observar o efeito da concentração nas viscosidades e determinar os regimes de concentração por meio do coeficiente angular da reta (ver figura 5.2). O regime diluído, caracterizado pelas moléculas poliméricas bastante afastadas umas das outras, tem soluções com baixas viscosidades. Neste regime, a formação de fibras por fiação não é estável e apresenta uma intensa presença de “beads” [24]. A partir de uma certa concentração crítica ( $c^*$ ), o regime semi-diluído é caracterizado pela solução ter emaranhamento de cadeias suficiente para produzir fibras [99]. De modo geral, quando a concentração aumenta, sua viscosidade também aumenta devido o maior enrosco das moléculas. E a partir de um certo valor de concentração, a viscosidade aumenta de modo mais intenso para pequenos aumentos de concentração [100]. Nessa faixa de concentração, a viscosidade é alta o bastante para dificultar o estiramento da solução e produção de fibras finas [24]. Por conta disso, os regimes de concentração para a solução de PLA e diclorometano foram definidos em diluído - entre 2 a 10% m/v (sendo 10% m/v a concentração crítica de emaranhamento), semi-diluído - entre 10% e 16% m/v e, concentrado – entre 16% a 20% m/v. Os valores dos coeficientes angulares da reta e de  $R^2$  podem ser vistos na tabela 5.1.

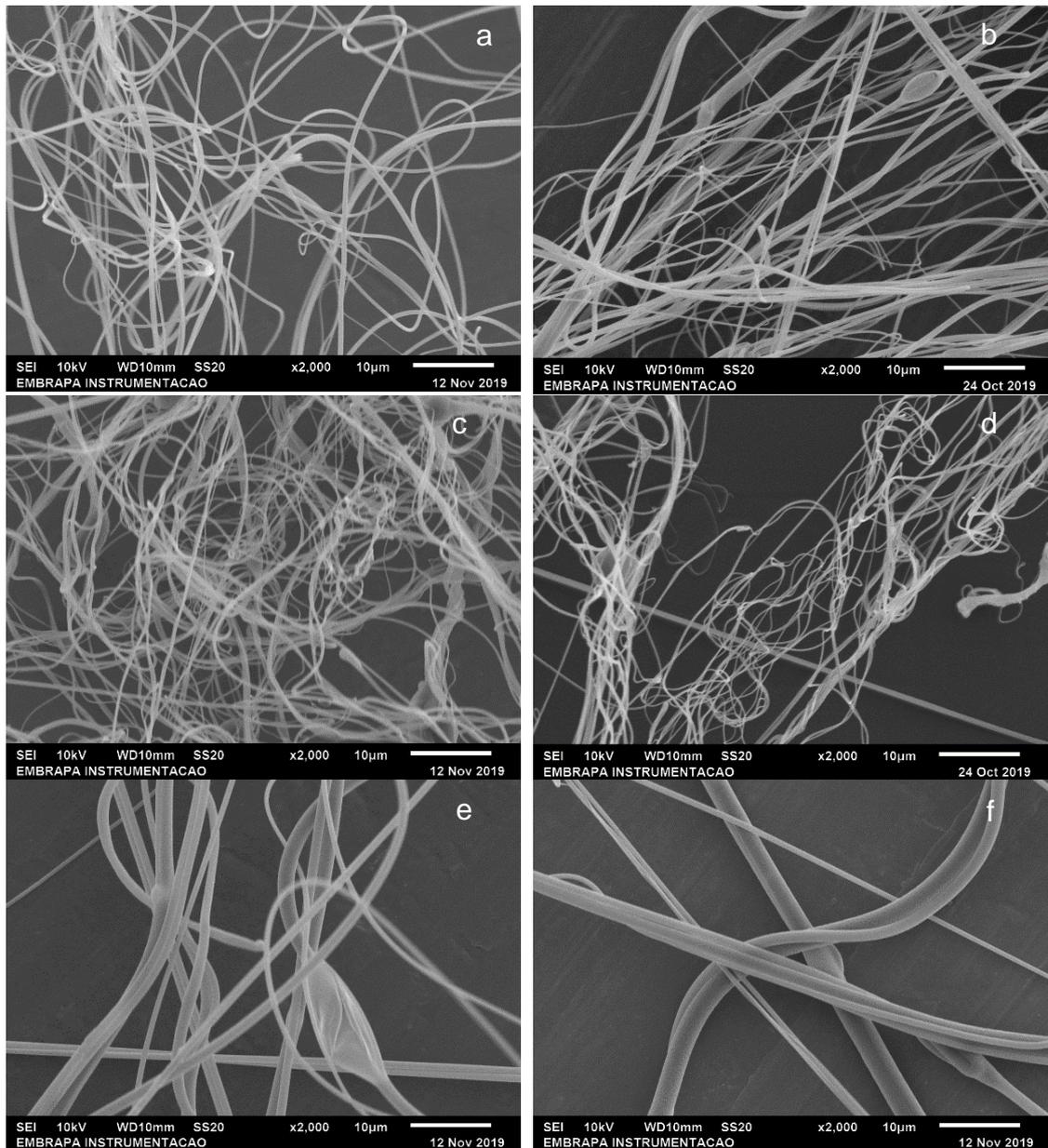
Tabela 5.1 Regimes de concentração (m/v) para a solução de poli (ácido láctico) em diclorometano.

Regime de Concentração	Faixa de Concentração (m/v)	Coefficiente angular da reta	$R^2$
1 - Diluído	2 a 10%	6,95	0,897
2 - Semidiluído	10 a 16%	29,92	0,993
3 - Concentrado	16 a 20%	124,50	0,996

Já que as concentrações com maior probabilidade de produção de fibras contínuas se encontram na faixa do regime semidiluído, isto é, entre 10 a 16% m/v, estas concentrações foram selecionadas para serem utilizadas durante todo o trabalho, sendo as concentrações C1 e C2%, respectivamente.

## 5.2 Planejamento experimental 2<sup>3</sup> e definição dos parâmetros de processo

As imagens das fibras de PLA obtidas com variados parâmetros de processo estão expostas na figura 5.3



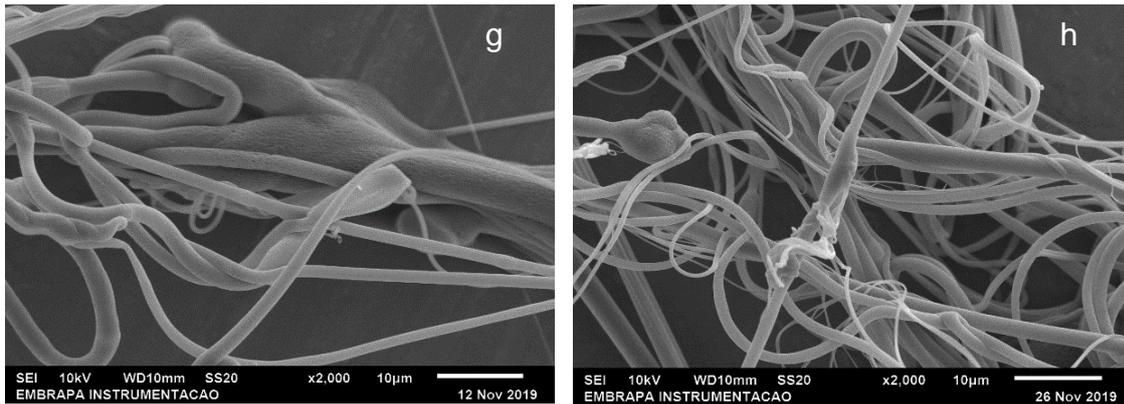
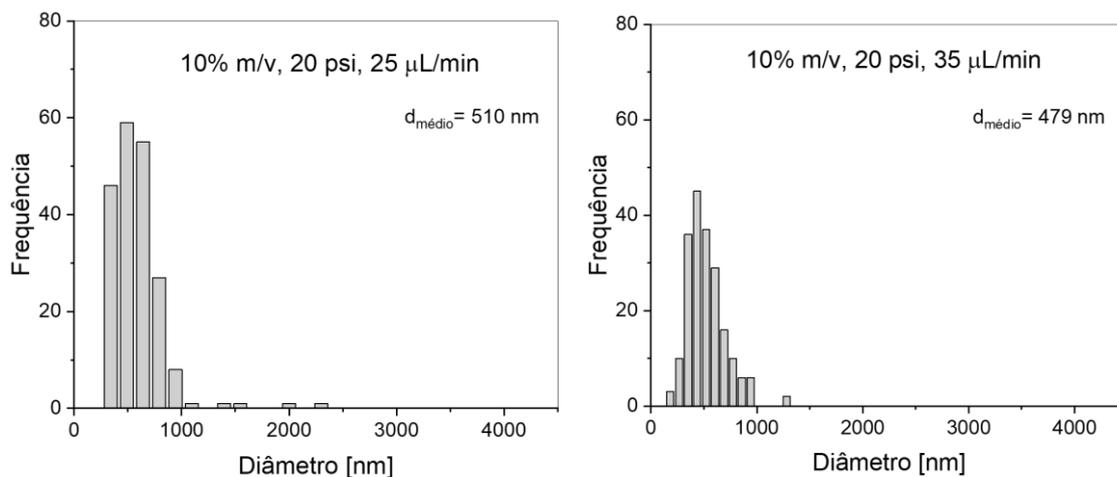


Figura 5.3. Micrografias de fibras com formulações de concentração da solução-pressão do par-taxa de injeção. a) 10%-20psi-25 $\mu$ L/min b) 10%-20psi-35  $\mu$ L/min c)10%-60psi-25  $\mu$ L/min d) 10%-60psi-35  $\mu$ L/min e) 16%-20psi-25  $\mu$ L/min f) 16%-20psi-35  $\mu$ L/min g) 16%-60psi-25  $\mu$ L/min h) 16%-60psi-35  $\mu$ L/min.

Foi observado que em todas as formulações, as fibras obtidas tiveram estruturas cilíndricas com diâmetros bem definidos. Também houve a presença de “beads” em algumas formulações e a mudança de superfície lisa para porosa quando a fibra se torna mais espessa.

Com relação ao diâmetro das fibras, a figura 5.4 apresenta histogramas de diâmetros de fibras para cada amostra observada.



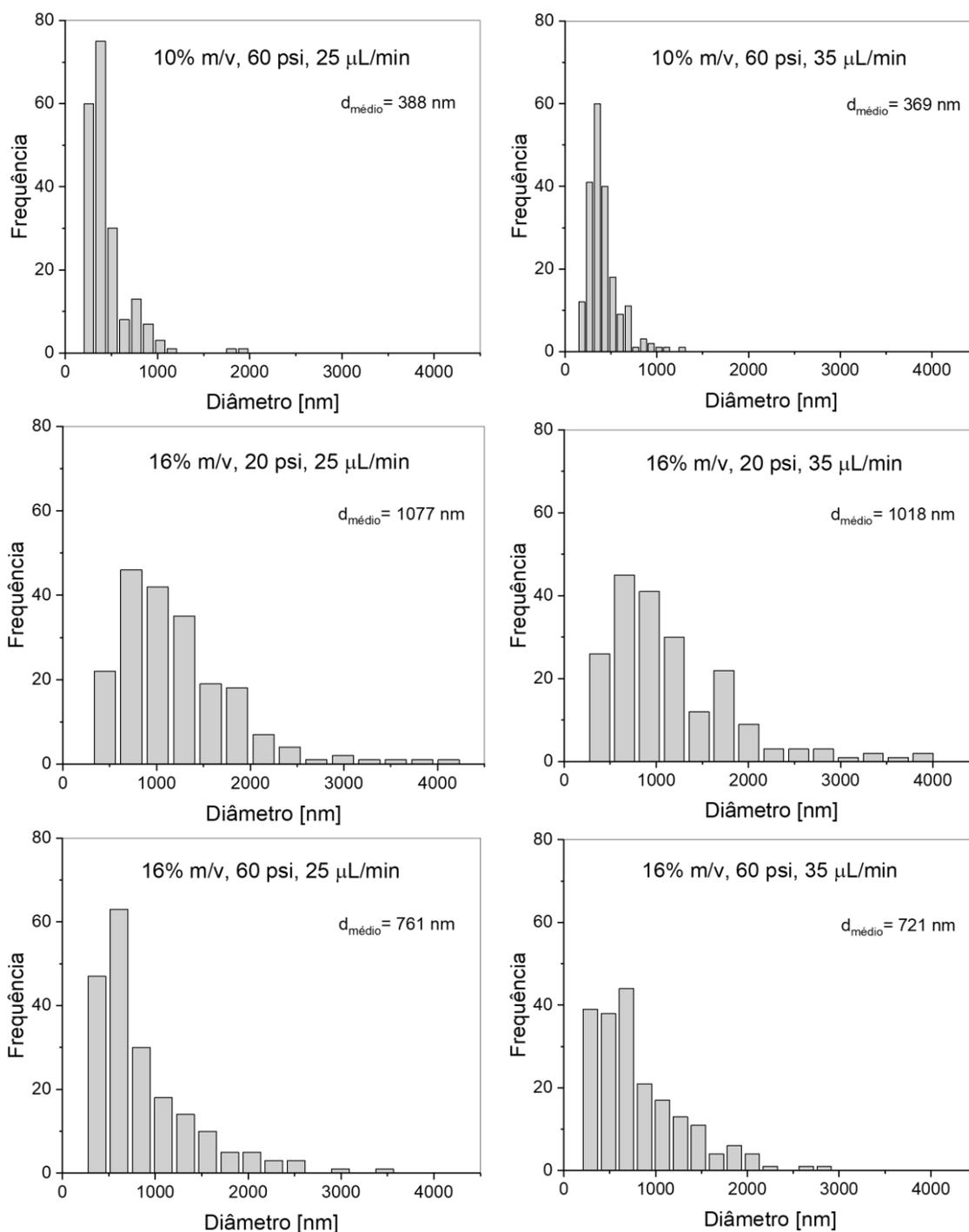


Figura 5.4. Distribuição de diâmetro das fibras de PLA das amostras obtidas por FSS a partir de planejamento experimental do tipo  $2^3$  com concentração de solução de 10 e 16% m/v, pressão do ar de 20 e 60 psi e taxas de injeção de 25 e 35  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

As fibras obtidas com a concentração de solução polimérica de 10% m/v tiveram distribuições de diâmetro menor que as fibras obtidas com a

concentração de 16% m/v, com fibras de até 1000 nm contra fibras de até 4000 nm, respectivamente.

De modo a facilitar a discussão dos resultados, a tabela 5.2 apresenta a descrição estatística dos diâmetros de fibra medidos nas amostras do planejamento experimental.

Tabela 5.2 Descrição estatística das medições de diâmetro de fibra para as formulações do planejamento experimental 2<sup>3</sup> onde se variou a concentração da solução ( $C_{\text{solução}}$ ), pressão do ar ( $P_{\text{ar}}$ ) e taxa de injeção ( $T_{\text{inj}}$ ) na técnica de fiação por sopro em solução.

Amostra ( $C_{\text{solução}}-P_{\text{ar}}-T_{\text{inj}}$ )	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Valor máximo (nm)	Valor mínimo (nm)	EPM
10% <i>m/v</i> -20 psi-25 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>a</sup>	510	252	2301	189	17,84
10% <i>m/v</i> -20 psi-35 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>a,b</sup>	479	181	1282	97	12,80
10% <i>m/v</i> -60 psi-25 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>a,b</sup>	388	262	1930	125	18,55
10% <i>m/v</i> -60 psi-35 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>b</sup>	369	172	1276	99	12,17
16% <i>m/v</i> -20 psi-25 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>c</sup>	1077	632	4118	164	44,72
16% <i>m/v</i> -20 psi-35 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>c</sup>	1018	695	3895	115	49,12
16% <i>m/v</i> -60 psi-25 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>d</sup>	761	562	3468	133	39,77
16% <i>m/v</i> -60 psi-35 $\mu\text{L}/\text{min}$ <sup>d</sup>	721	493	2838	95	34,87

Foram utilizadas 200 medidas ( $n = 200$ ) para cada amostra. EPM é o erro padrão da média.

<sup>a, b, c, d</sup> médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes (teste de Tukey),  $\alpha = 0,05$ .

As fibras obtidas em termos de valores médios tiveram tamanhos micrométricos (de 388 a 1077 nm), mas também houve presença de nanofibras conforme valores mínimos encontrados. As fibras de C10% tiveram diâmetros cerca de metade que o diâmetro das fibras de C16%. Ao se fixar a concentração da solução e pressão do ar, percebe-se que na maioria das amostras não houve efeito da taxa de injeção (25 ou 35  $\mu\text{L}/\text{min}$ ) no diâmetro de fibras, como corrobora a análise dos efeitos dos parâmetros de processo no diâmetro das fibras na figura 5.5. Ainda, ao aumentar a pressão do ar para produzir as fibras de C10%, o diâmetro médio de fibras cai, mas o desvio padrão do diâmetro quase não se altera. Com relação às amostras de C16%, o diâmetro médio de fibras também

cai com o aumento da pressão do ar (20 psi para 60 psi) e o desvio padrão segue a mesma tendência e também cai.

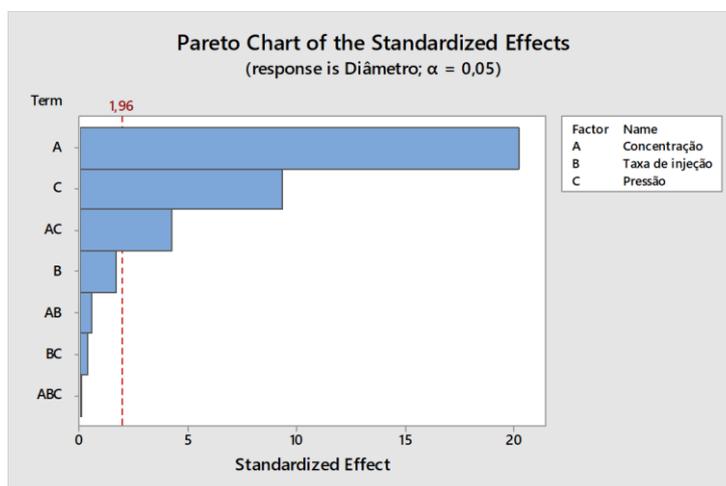


Figura 5.5. Efeito dos fatores de concentração da solução polimérica (A), taxa de injeção (B) e pressão do ar (C) no diâmetro de fibra fiada.

De modo a escolher amostras com diâmetros de fibra distintos para as concentrações de 10 e 16% m/v, escolheu-se as amostras obtidas com pressão do ar ( $P_{ar}$ ) em 20 psi e taxa de injeção ( $T_{inj}$ ) de 25  $\mu\text{L}/\text{min}$  devido a possibilidade de produção das mantas em espessura adequada a um tempo exequível.

### 5.3 Produção das mantas

A produção das mantas foi feita com os parâmetros de processo selecionados nas etapas anteriores. As mantas obtidas foram nomeadas de manta C10 e manta C16, com o C em alusão à concentração da solução polimérica que lhe produziu. Foi mantida a distância de trabalho (WD) em 20 cm, velocidade do coletor em 180 rpm e distância de protrusão da agulha em 2 mm. O tempo de coleta foi fixado em 3 h e foram feitas 15 fiações de mantas utilizadas neste trabalho. A umidade do ar em todas as fiações ficou abaixo de 60%.

Considerando um fluxo newtoniano em uma agulha ( $r = 0,3$  mm) de um sistema de fiação por sopro em solução em uma vazão controlada ( $T_{inj}$ ) de 25

$\mu\text{L}/\text{min}$ , obtém-se uma taxa de cisalhamento na parede da agulha de cerca de  $19,65 \text{ s}^{-1}$ . Do lado de fora da agulha, coaxialmente, o ar comprimido flui a uma velocidade de cerca de  $10\text{L}/\text{min}$  e é acelerado devido à queda de pressão na saída do seu tubo, fazendo com que a solução polimérica sofra um estiramento tal que produza um cone de solução. Segundo estudo de Sinha Ray et al (2015), a solução pode ser acelerada em até cerca de 23% da velocidade do ar circundante nos primeiros  $100 \mu\text{m}$  após a saída da agulha e assim, a viscosidade da solução se faz importante para a fiabilidade da solução [101].

#### 5.4 Caracterização físico-química das mantas

##### Microscopia Eletrônica de Varredura, Porosidade e Ângulo de contato

A caracterização das mantas de PLA se iniciou com a observação visual das fibras (figura 5.6) e da medição dos seus diâmetros. Como apresentado anteriormente, as mantas C10 tiveram diâmetros médios de fibras de  $510 \pm 252 \text{ nm}$  enquanto que as mantas C16 tiveram diâmetros médios de fibras de  $1077 \pm 632 \text{ nm}$ . Tais diâmetros são comparáveis à fibras têxteis de PLA obtidas por “*meltblown*”, estando entre  $0,5$  a  $30 \mu\text{m}$  [102].

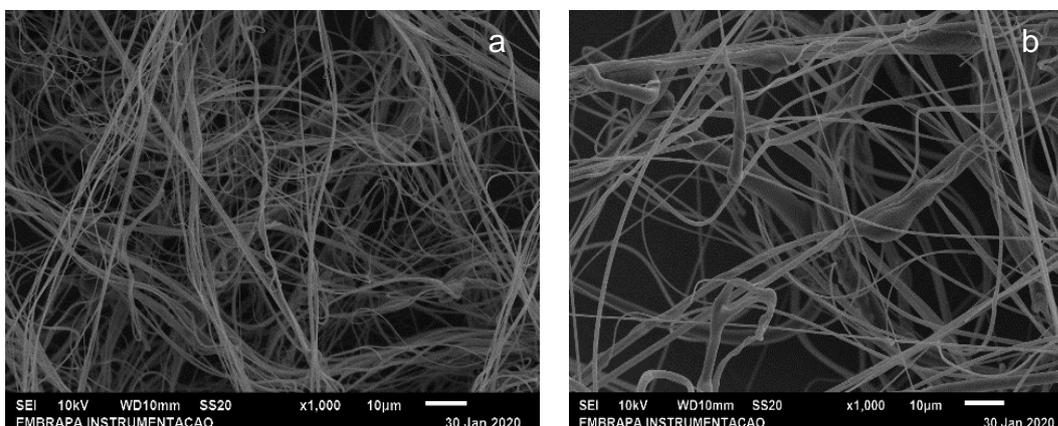


Figura 5.6. Micrografia das fibras das mantas de PLA obtidas com concentração de PLA em diclorometano de a) 10% m/v (C10) e b) 16% m/v (C16).

Embora as mantas C10 e C16 tenham porosidade e o ângulo de contato semelhantes (cerca de 88% e  $102,5^\circ$ , respectivamente), as distribuições de

diâmetros de fibras foram distintos (teste de Tukey), com diâmetros médios de 510 e 1077 nm, respectivamente (tabela 5.3), sendo esta uma consequência esperada e a razão de escolha das duas concentrações de solução polimérica na primeira parte experimental. As espessuras das mantas C10 e C16 também foram diferentes ( $191 \pm 60 \mu\text{m}$  e  $294 \pm 75 \mu\text{m}$ , respectivamente). Visto que foram obtidas para um mesmo intervalo de tempo, a solução com maior concentração polimérica, produziu maior quantidade de polímero fibroso. Como será abordado posteriormente, essas diferenças em espessura de manta e diâmetro de fibras influenciarão na permeação de água através da manta.

Tabela 5.3. Propriedades físicas das mantas de PLA obtidas por 3h de fiação com concentrações de solução de 10% m/v (manta C10) e 16% m/v (manta C16).

	Porosidade (%)	Ângulo de contato em água (°)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro das fibras (nm)
<b>Manta C10</b>	$87,3 \pm 1,6$	$102,6 \pm 1,2$	$191 \pm 60$	$510 \pm 252$
<b>Manta C16</b>	$88,0 \pm 0,9$	$102,4 \pm 4,4$	$294 \pm 75$	$1077 \pm 632$

Com relação às análises térmicas (TG e DSC), foi possível fazer comparações entre mantas, os filmes de PLA e o próprio pélete utilizado para o preparo das soluções. Sendo assim, foi possível comparar as propriedades térmicas com relação às etapas de solubilização do pélete e processamento por fiação.

### Termogravimetria (TG)

As curvas TG apresentam comportamentos diferentes entre as amostras com relação à perda de massa com o aumento de temperatura (figura 5.7). O pélete apresentou à 100°C uma perda de massa de 0,24% relativa à saída de umidade. Com relação aos filmes, foi observada uma perda de massa inicial por volta dos 100°C, que foi relacionado à saída tardia de solvente ( $T_{\text{ebulição}} = 40^\circ\text{C}$ ) que ficou aprisionado na etapa de solidificação da solução. Cerca de 1,5% de massa foi perdida durante este evento para as duas formulações de filme. Com

relação às mantas, nenhum dos eventos de saída de umidade e saída de solvente foi observado.

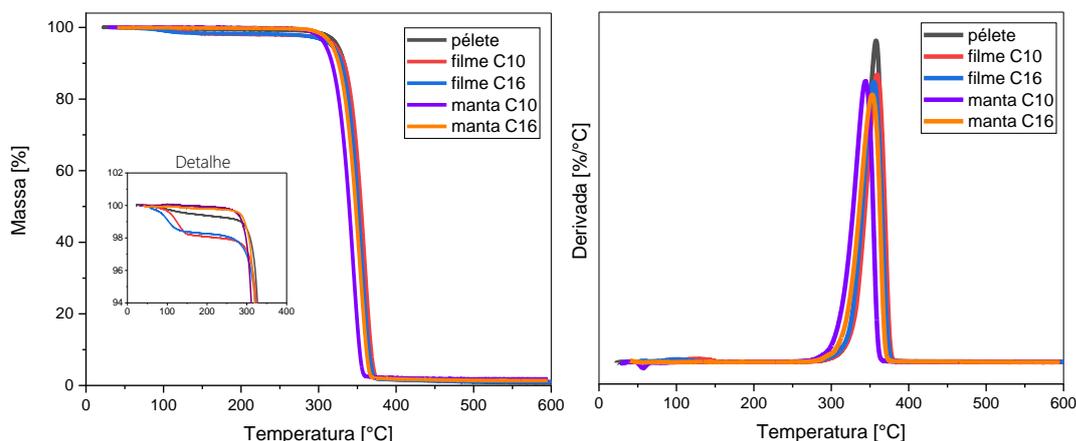


Figura 5.7. Curvas TG/DTG para o pélete, filmes e mantas C10 e C16.

As maiores estabilidades térmicas, representada pela  $T_{\text{onset}}$ , ficaram com as amostras de pélete e filme, por volta dos 334°C, com maior taxa de perda de massa ( $T_{\text{peak}}$ ) em cerca dos 357°C (tabela 5.4). As mantas C10 e C16 tiveram estabilidades térmicas menores, com  $T_{\text{onset}}$  em 314 e 325°C respectivamente. A partir destas temperaturas existe apenas um evento térmico responsável pela grande perda de massa do polímero, que é a decomposição térmica. Neste evento, reações de intercâmbio de éster e de homólise ocorrem nas cadeias de PLA de forma que há a produção de produtos voláteis, como oligômeros cíclicos, lactídeo, acetaldeído, CO e CO<sub>2</sub> [103]. A grande diferença entre  $T_{\text{onset}}$  de filmes e mantas já foi observada na literatura, com menor estabilidade térmica atribuída às mantas devido a sua maior área superficial que antecipa a termo-degradação a temperaturas menores [104]. Os resíduos a 600°C estão em acordo com os valores encontrados na literatura [105].

Tabela 5.4. Temperaturas  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{peak}}$  e resíduo a 600°C para as amostras.

	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Resíduo (%) a 600°C
<b>Pélete</b>	334	357	0,60
<b>Filme C10</b>	337	359	1,06
<b>Filme C16</b>	332	354	1,03
<b>Manta C10</b>	314	344	1,83
<b>Manta C16</b>	325	352	1,37

### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de calorimetria exploratória diferencial para o primeiro e segundo aquecimento estão dispostas na figura 5.8.

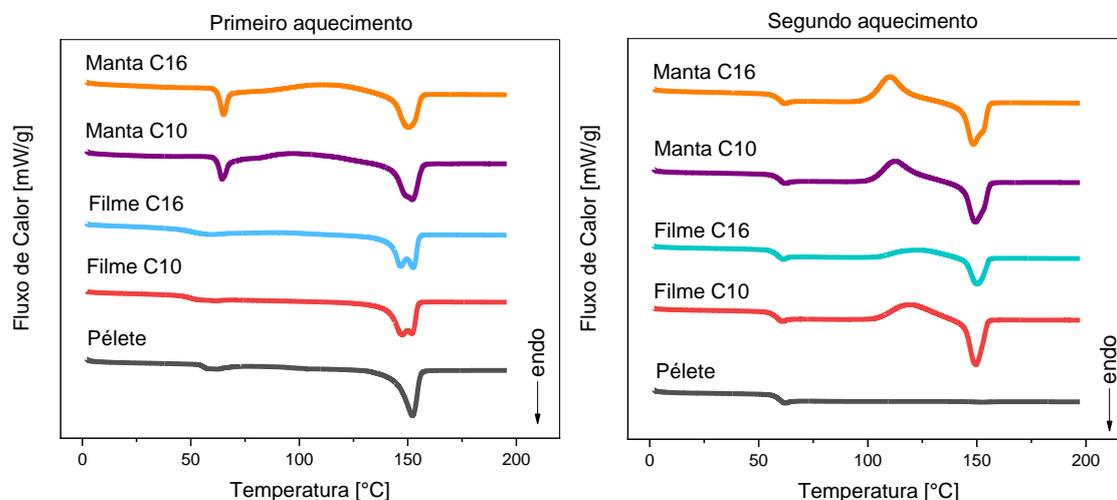


Figura 5.8. Curvas DSC relativas ao primeiro e segundo aquecimento para o pélete, filme e mantas C10 e C16.

Com relação às curvas DSC (figura 5.8), é possível observar comportamentos distintos com relação a transição vítrea, cristalização a frio e fusão da fase cristalina das amostras. De forma a facilitar o entendimento, a tabela 5.5 mostra as principais temperaturas e entalpias dos principais eventos térmicos, assim como o grau de cristalinidade.

Tabela 5.5. Propriedades térmicas das amostras de PLA.

Material		Propriedades Térmicas						
Amostra	Aquecimento	$T_g$ (°C)	$\Delta H_{relax}$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
Pélete	1°	55,7	-	76,4	8,58	152,2	31,54	24,7
	2°	58,1	0,59	71,2	0,18	152,3	0,20	0,0
Filme C10	1°	48,8	0,14	70,0	1,20	147,4 / 151,9	33,26	34,5
	2°	57,1	0,64	119,8	22,75	149,4	24,49	1,9
Filme C16	1°	50,5	-	89,4	5,47	146,7 / 152,5	31,42	27,9
	2°	57,4	0,61	123,0	13,37	150,2	14,31	1,0
Manta C10	1°	61,7	3,29	98,0	15,01	152,2	30,80	17,0
	2°	58,7	0,48	112,9	26,29	149,4	26,40	0,1
Manta C16	1°	61,3	5,29	109,9	15,62	150,2	26,78	12,0
	2°	58,1	0,62	110,3	28,46	148,4	29,04	0,6

No que se refere à transição vítrea do primeiro aquecimento, os resultados variaram. Em comparação com o pélete que teve  $T_g$  em  $55,7^\circ\text{C}$ , os filmes C10 e C16 (que apresentaram uma certa quantidade residual de solvente) tiveram essa transição em temperaturas menores ( $48,8$  e  $50,5^\circ\text{C}$ , respectivamente). Isso ocorreu devido a presença de dois fenômenos em temperaturas bem próximas: a saída do solvente ( $T_{\text{ebulição}} = 40^\circ\text{C}$ ) e a mudança de capacidade calorífica do PLA ( $T_g = 55^\circ\text{C}$ ). Ao contrário dos filmes, as mantas C10 e C16 tiveram suas transições vítreas em temperaturas maiores ( $61,7$  e  $61,3^\circ\text{C}$ , respectivamente). Essas transições foram acompanhadas de um pico endotérmico de primeira ordem de 3 a 5 J/g, relacionadas a um fenômeno de relaxação de tensões comum em poliésteres. No processo de fiação, as moléculas tem um alinhamento facilitado, que produz regiões cristalinas, mas pela solidificação brusca sofrida pelas fibras, estas adquirem tensões internas. Tais tensões diminuem a mobilidade das moléculas nas regiões amorfas, sendo necessário maior energia térmica para facilitar a mobilidade destas moléculas [106].

Vale salientar que o pico endotérmico encontrado após a transição vítrea das mantas só ocorreu devido a sua baixa cristalização (17 e 12%). Esse é resultado do efeito de envelhecimento físico, que é bastante encontrado em poliésteres, e ocorre devido a redução do volume livre do polímero devido a rápida relaxação das cadeias em direção ao estado amorfo (metaestável). Isso quer dizer, que a parte amorfa do polímero fica, após um certo tempo à temperatura ambiente, com sua mobilidade reduzida e, em termos gerais, o polímero fica cada vez mais frágil. Como este é um efeito particular da fase amorfa do PLA, com o aumento da cristalinidade, há a redução deste efeito de envelhecimento físico [107].

Com relação à cristalização a frio no primeiro aquecimento, apenas as amostras de pélete e as mantas C10 e C16 apresentaram picos exotérmicos visíveis. As temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) variaram bastante ( $70$  a  $109,9^\circ\text{C}$ ), com aumento sequencial entre as amostras Filme C10 < Filme C16 < Manta C10 < Manta C16. Foi observada uma tendência maior de cristalização a frio nas amostras das mantas, indicada pelas maiores entalpias de cristalização no

primeiro aquecimento em comparação com as outras amostras. Como os filmes tiveram mais tempo para solidificarem, estes não tiveram cristalização a frio, o que é um indicativo de seu potencial de cristalização ter sido atingido durante a solidificação pela saída de solvente. Com relação às concentrações das soluções poliméricas, também é observado que em maiores concentrações, os polímeros não atingiram o seu potencial de cristalização, o que demonstra que soluções mais diluídas em uma evaporação rápida, tendem a se cristalizar mais facilmente durante a fiação [108].

Todas as amostras no primeiro aquecimento apresentaram fusão em cerca de 150°C, mas em especial nas amostras dos filmes, estes apresentaram dois picos de fusão em cerca de 147°C e 152°C. É dito na literatura que esses picos são relativos à fusão de estruturas cristalinas do tipo  $\alpha'$  e  $\alpha$ , respectivamente. A fase  $\alpha$  é uma fase cristalina do tipo ortorrômbica bem ordenada e termodinamicamente mais estável. No caso dos filmes, além da presença da fase  $\alpha$ , foi encontrado a fase  $\alpha'$ , que é parecida com a fase  $\alpha$  ortorrômbica, só que mais desordenada e termodinamicamente menos estável [36; 100]. É possível que, por ser mais lenta que o processo de fiação da solução, a solidificação do PLA nos filmes seja responsável pela presença destas duas fases cristalinas. De acordo com a literatura, a partir da temperatura de fusão do PLA fibroso, é possível estimar a quantidade de isômeros D no polímero [109]. Para o caso do polímero utilizado neste trabalho, a quantidade de isômeros D seria de cerca de 6% m/m, conforme figura 3.5.

A partir dos resultados do segundo aquecimento, é observado que as  $T_{gs}$  das amostras são menos afetadas pelo processamento. Além disso, todas as amostras tiveram cristalinidades baixas (0 a 2%), sugerindo que os processamentos para a produção do pélete, filme e manta aumentam a cristalinidade do material. Também é possível perceber que, para todas as amostras, exceto o pélete, há um pico de cristalização a frio e sua fusão logo em seguida por volta dos 150°C. Como tanto as amostras de filme e de manta passaram ao menos pelo processo de solubilização, é possível que o polímero tenha degradado durante as 3 horas de agitação e solubilização. Sendo assim, as amostras que passaram por esse processamento tiveram o comprimento de

suas cadeias poliméricas levemente diminuídas, o que facilitou a cristalização a frio e posteriormente a fusão dos domínios cristalinos [41].

### Ensaio mecânicos de tração das mantas

Os ensaios de tração das mantas C10 e C16 apresentam dois comportamentos mecanicamente distintos em termos de resistência à tração, conforme figura 5.9. No entanto, a forma das curvas é bastante similar, e as duas amostras apresentam o mesmo comportamento em até cerca de 2% de deformação, e praticamente atingem a mesma deformação na ruptura. Ainda sobre as curvas, observa-se um escoamento com aumento de resistência, mas é difícil precisar quando se inicia o escoamento. Esse é um comportamento incomum, pois a tensão de escoamento é visual e bastante citada na literatura [44; 73; 109; 110].

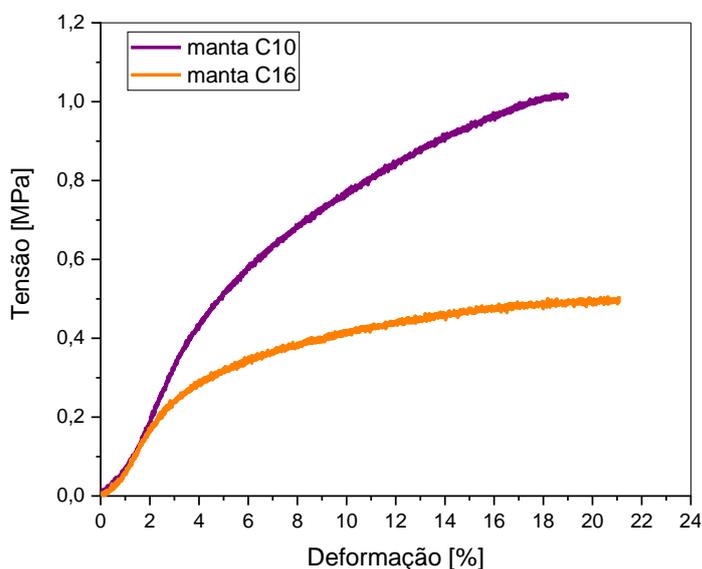


Figura 5.9. Curvas representativas das respostas mecânicas à tração das mantas C10 e C16.

Conforme a tabela 5.6, a resistência à tração da manta C10 foi cerca de 1,9 vezes maior que a resistência à tração da manta C16, que atingiu em média 0,53 MPa. Esse efeito do maior diâmetro das fibras em propriedades mecânicas (como módulo de elasticidade, resistência à tração, tensão de escoamento) já é bastante conhecido na literatura, sendo relacionado à menor orientação das

moléculas, diminuindo a anisotropia do material, e ao menor grau de cristalinidade verificado anteriormente [111; 112; 113]. Também é possível relacionar o maior o diâmetro de fibras à maior susceptibilidade de presença de defeitos (como poros na superfície das fibras, etc), que diminuem a resistência do material. Mesmo assim, ao se observar o desvio padrão das propriedades mecânicas das duas amostras, a diferença entre as amostras praticamente não existe.

Tabela 5.6. Propriedades mecânicas das mantas C10 e C16 em ensaio de tração e de membranas nanofibras de microfiltração da literatura.

	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência a Tração (MPa)</b>	<b>Deformação na ruptura (%)</b>	<b>Autores</b>
<b>Manta C10</b>	6,83 ± 1,88	1,00 ± 0,24	20,6 ± 1,6	Este trabalho
<b>Manta C16</b>	4,65 ± 0,67	0,53 ± 0,15	18,8 ± 1,3	Este trabalho
<b>PES</b>	~ 20,00	~1,00	~10	Homaeigohar et al, 2012 [114]
<b>PAN</b>	226 ± 20	8,5 ± 0,3	~23	Ma et al, 2011 [61]
	-	1,33	~27	Wang et al, 2018 [76]
<b>Nitrocelulose (comercial)</b>	-	5,6 ± 0,3	9,4 ± 1,0	Ma et al, 2011 [61]
<b>PLA</b>	15,14	~ 2,00	~200	Li, Hashaikeh e Arafat, 2013 [73]
	500 ± 10	2,4 ± 0,5	17,9 ± 1,7	Jalvo et al, 2017 [74]

Em comparação com resultados obtidos na literatura, este trabalho resultou em mantas com menor módulo elástico que as mantas filtrantes de PLA do trabalho de Li, Hashaikeh e Arafat (2013) e de outros materiais, como PES e PAN (tabela 5.6). No entanto, com relação a outras membranas nanofibras de microfiltração, a resistência à tração das mantas C10 deste trabalho foi comparável às mantas de microfiltração de PES e PAN (~1,00 e 1,33 MPa, respectivamente). As deformações na ruptura foram similares às membranas de PLA do trabalho de Jalvo et al (2017) e similares a membranas filtrantes de outros materiais (como o PAN).

## 5.5 Caracterização em filtração das mantas

### Fluxo de água em filtração contínua por gravidade

Com relação à performance em filtração por gravidade com água contínua exposta na figura 5.10, é possível observar que as mantas C10 e C16 possuem performances distintas. Enquanto a manta C10 tem seu fluxo em torno de  $0,20 \text{ Kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$  e é pouco afetada pela espessura da manta ( $148 \mu\text{m}$ ,  $174 \mu\text{m}$  e  $179 \mu\text{m}$ ), a manta C16 apresenta fluxo de água mais alto (ao menos 5 vezes maior) e é fortemente afetada pela espessura da manta ( $172 \mu\text{m}$ ,  $199 \mu\text{m}$  e  $222 \mu\text{m}$ ). Em uma relação linear, observa-se a dependência do fluxo de água em relação à espessura da manta C16 na figura 5.10 (dir.). De acordo com a lei de Darcy, quanto maior a espessura da membrana filtrante, menor é o fluxo de água através dela.

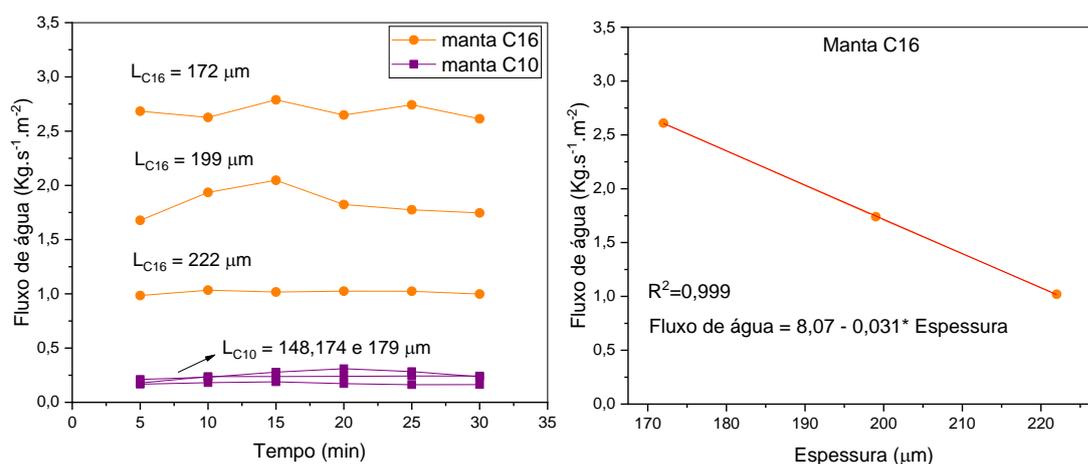


Figura 5.10. Fluxo de água de mantas C10 e C16 (dir.) e a dependência do fluxo de água com a espessura (L) em mantas C16 (esq.).

### Fluxo de água em filtração por pressão

Após filtração contínua por gravidade, em que a pressão da altura da água ficou em torno de  $0,017 \text{ bar}$  acima da pressão atmosférica, a figura 5.11 (esq.) mostra a relação de fluxo de água com a aplicação de pressões maiores no processo de filtração com o auxílio de ar comprimido. Variando-se a pressão

de 0,5 bar a 2,0 bar, as mantas mantêm a diferença de infiltração de água. As mantas C10 tiveram um aumento no fluxo de água de cerca de 39% entre 0,5 e 2,0 bar. Já as mantas C16, elas tiveram um aumento no fluxo de 87,5% na mesma faixa de pressões.

Sabendo-se que o maior valor de número de Reynolds atingido foi de  $Re = 76$  encontrado na manta C16 a 2,0 bar, o fluxo de água em todas às pressões utilizadas nas mantas ainda pode ser considerado laminar (pois  $Re < 100$ ), com forte dependência do número de Reynolds [115]. Por conta disso, a permeabilidade intrínseca foi estimada e pôde ter sido comparada entre as mantas (figura 5.11, dir.). Sendo um valor que evidencia a infiltração de água em cada manta, a manta C10 obteve uma permeabilidade intrínseca de  $0,735 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ , enquanto a manta C16 teve uma permeabilidade intrínseca de 8,3 vezes mais, de  $6,095 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ . Sendo assim, fica evidente que a manta C10, por ter uma rede de fibras de menores diâmetros em maior empacotamento, maior cristalinidade e maior resistência à tração, obteve, comparativamente, um tamanho de poro menor que a manta C16, apresentando menor permeabilidade intrínseca.

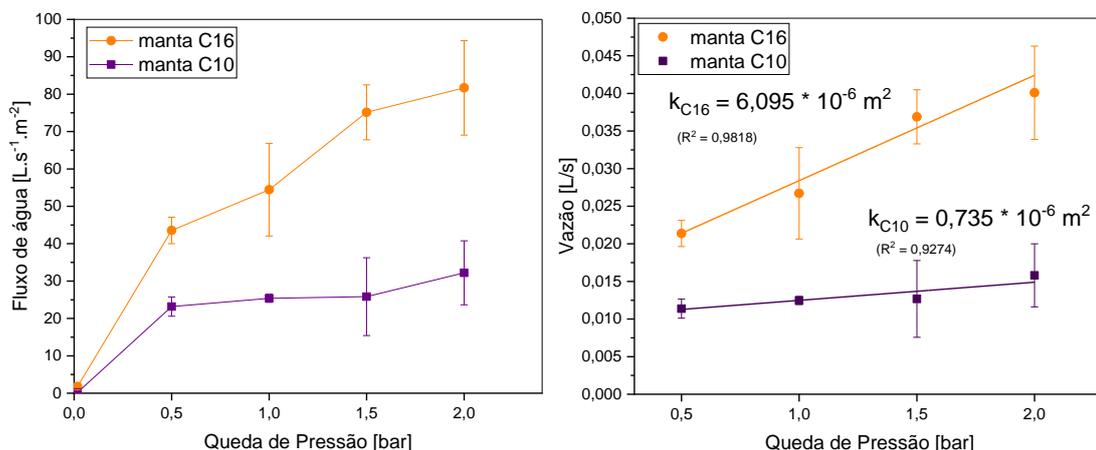


Figura 5.11. Dependência do fluxo de água ultrapura em relação à aplicação externa de pressão (esq.) e valores de permeabilidade intrínseca (k) das mantas C10 e C16 (dir.).

A partir da estimativa de tamanho de poro teórico (r) obtida pela equação de Hagen-Poiseuille, foi possível relacioná-los às pressões aplicadas ao sistema de filtração (figura 5.12).

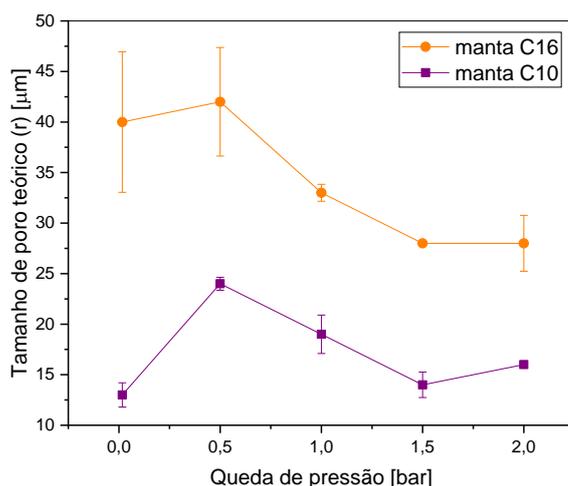


Figura 5.12. Influência da aplicação de pressão ( $\Delta P$ ) nos tamanhos teóricos de poro ( $r$ ) das mantas.

É observado na figura 5.12 que os tamanhos ( $r$ ) de poro são distintos para as mantas C10 e C16. Na menor pressão estudada (0,017 bar), os tamanhos ( $r$ ) de poro para as mantas C10 e C16 são 13 e 40  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A diferença entre tamanho ( $r$ ) de poro teórico nas duas mantas são mantidas ao longo do aumento de pressão aplicada ( $\Delta P$ ), o que explica a diferença de permeabilidade intrínseca das duas mantas. No entanto, ao se aumentar a queda de pressão para 0,5 bar nas duas mantas, é observado que há um aumento no tamanho ( $r$ ) de poro, que pode ser relativo à reorganização das fibras por não estarem presas entre si, aumentando a vazão através da membrana. À medida em que a queda de pressão é aumentada até 2,0 bar, é observado uma diminuição no tamanho de poro relativa à compactação da membrana devido a maior pressão de água sobre a manta [116].

Em termos de valores absolutos, as mantas obtidas neste trabalho tiveram fluxos de água bastante elevados, podendo ser consideradas como membranas de alto fluxo. Membranas como essas, têm uma baixa resistência ao fluxo e tem a capacidade de reduzir os tempos de filtrações pelo não-entupimento, o que pode ser uma vantagem em termos econômicos [117]. Em comparação com as membranas de alto fluxo em microfiltração obtidas por eletrofiliação (PAN e PVA, mostrados na tabela 5.7), as membranas C16 desse trabalho apresentaram fluxos de água ainda maiores que os encontrados na

literatura. Como as fibras deste trabalho têm diâmetros maiores que os encontrados nas mantas de PLA obtidas por eletrofiação do trabalho de Jalvo et al. (2017), o maior fluxo de água das mantas de PLA se deu provavelmente pelo maior diâmetro de poros (estimados), que reduz a resistência ao fluxo de água da membrana. A manta C10 apresentou valor de fluxo de água intermediário aos trabalhos de PLA encontrados na literatura. O que faz sugerir que o diâmetro de poro real desta manta esteja entre os valores de 800 e 4800 nm.

Tabela 5.7. Comparação das mantas C10 e C16 com membranas de PLA e de alto fluxo da literatura.

Membranas		$d_{\text{fibra}}$ (nm)	$d_{\text{poro}}$ (nm)	Fluxo de água (L/m <sup>2</sup> .h.bar)	Referência
De alto fluxo	PAN	~200	-	51 532	Yoon et al, 2009 [64]
	PAN	100	220	~22 239*	Wang et al, 2012 [62]
	PVA	~100	240	43 511	Liu et al, 2013 [52]
De mesmo polímero	PLA	199	800	2 024	Jalvo et al, 2017 [74]
	PLA	900	2800-4800	~67 500*	Li, Hashaikeh, Arafat, 2013 [73]
	C10	510	38 000 <sup>a</sup>	17 739	Este trabalho
	C16	1077	66 000 <sup>a</sup>	102 808	Este trabalho

\* Valores calculados para a pressão de 1 bar.

<sup>a</sup> Valor estimado pela equação de Hagen-Poiseuille na pressão de 1 bar.

### Microscopia Eletrônica de Varredura das mantas

Foi uma preocupação neste trabalho, a partir dos resultados mecânicos de tração, observar a integridade física das mantas após o processo de filtração com pressão. Por isso, na figura 5.13 são apresentadas micrografias das superfícies das mantas C10 após as filtrações com pressão. É observado que as mantas não têm furos decorrentes da força da água que a atravessou e por isso, elas se mantiveram íntegras durante as filtrações.

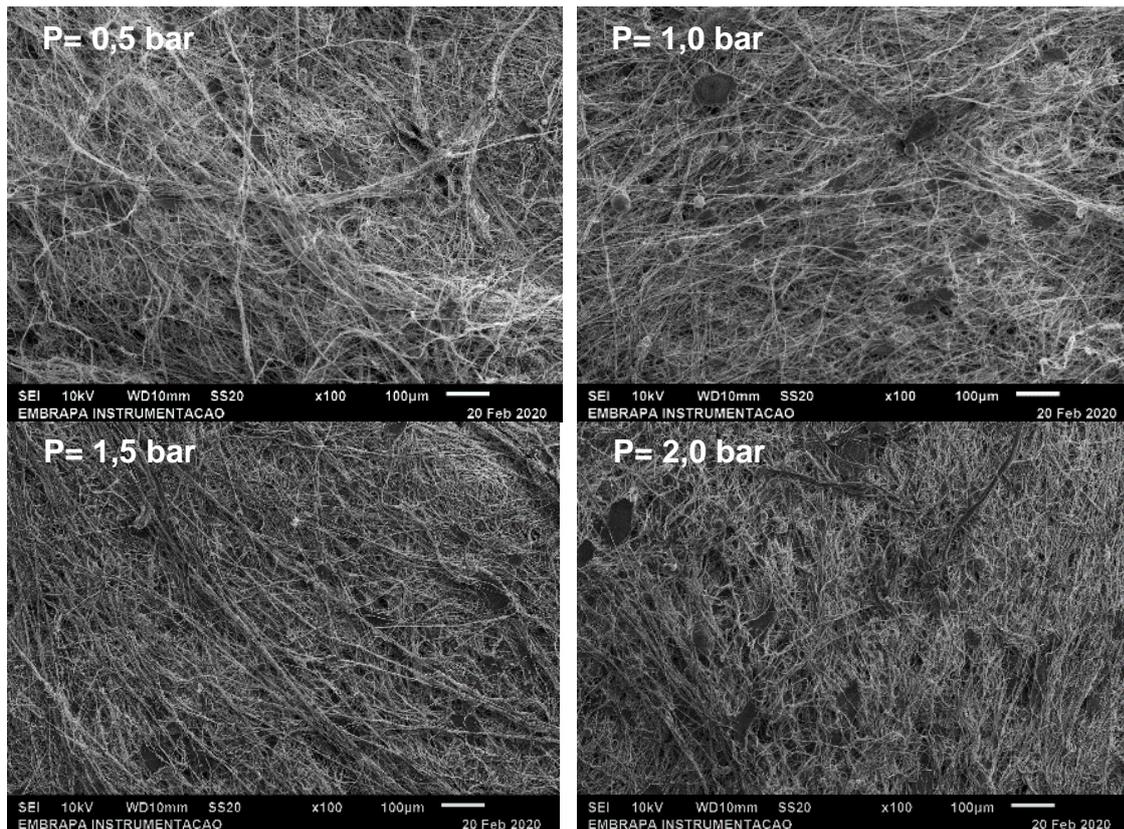
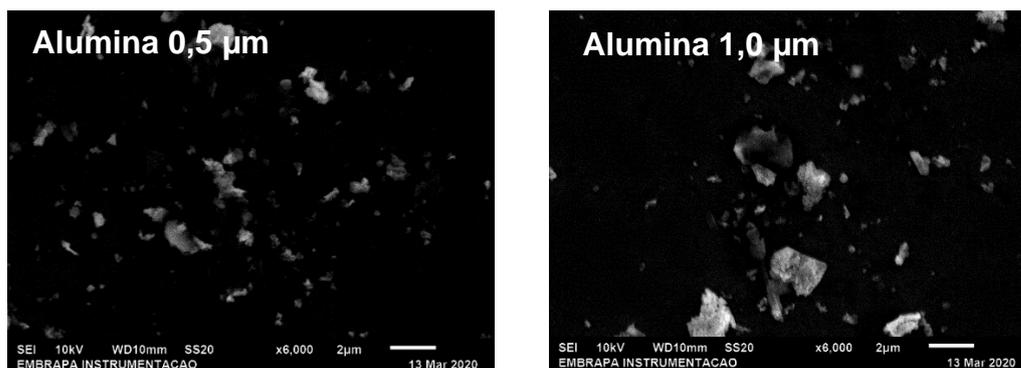


Figura 5.13. Mantas C10 após filtração de água em variadas pressões.

### Retenção de alumina em filtração com pressão

Para observar a capacidade de retenção de alumina das mantas produzidas neste trabalho, primeiro foi avaliada o tamanho destas partículas por meio de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e micrografias de MEV (figura 5.14).



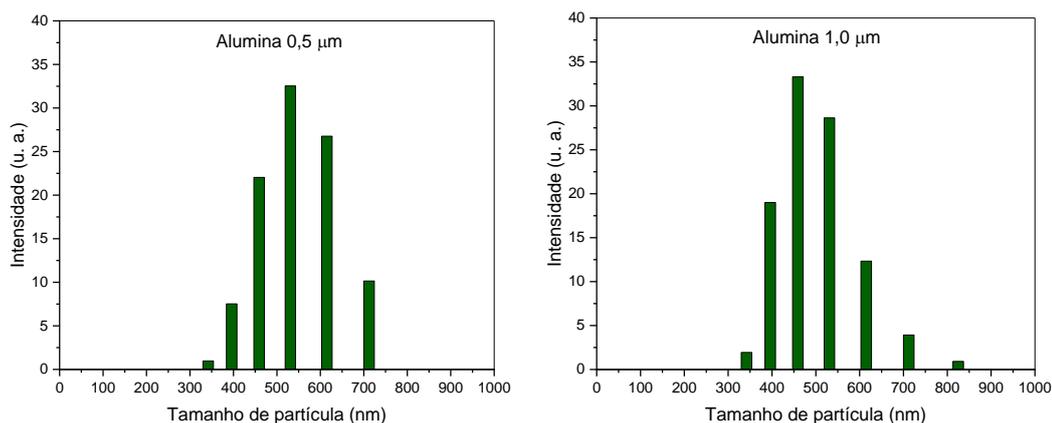


Figura 5.14. Micrografias e distribuição de tamanho de partículas de alumina de 0,5 e 1,0  $\mu\text{m}$ .

Conforme figura 5.14 nota-se que, embora nominalmente as amostras de alumina tenham tamanhos diferentes, elas não apresentam diferenças quanto à distribuição de tamanho de partícula, pois estão entre 300-850 nm. Pelas micrografias, também é observada a capacidade de aglomeração destas partículas, o que também pode mascarar os resultados posteriores de retenção.

Ao se analisar os resultados de retenção da figura 5.15, é observado que na concentração de alumina de 0,0007 g/mL, as mantas C10 e C16 parecem reter mais a alumina de 0,5  $\mu\text{m}$  (37 e 41%, respectivamente) que alumina de 1,0  $\mu\text{m}$  (25 e 30%, respectivamente). Quando a concentração de alumina aumenta para 0,0015 g/mL, esse efeito não é mais observado e as mantas C10 e C16 apresentam retenção de cerca de 25% de alumina, independentemente do seu tamanho.

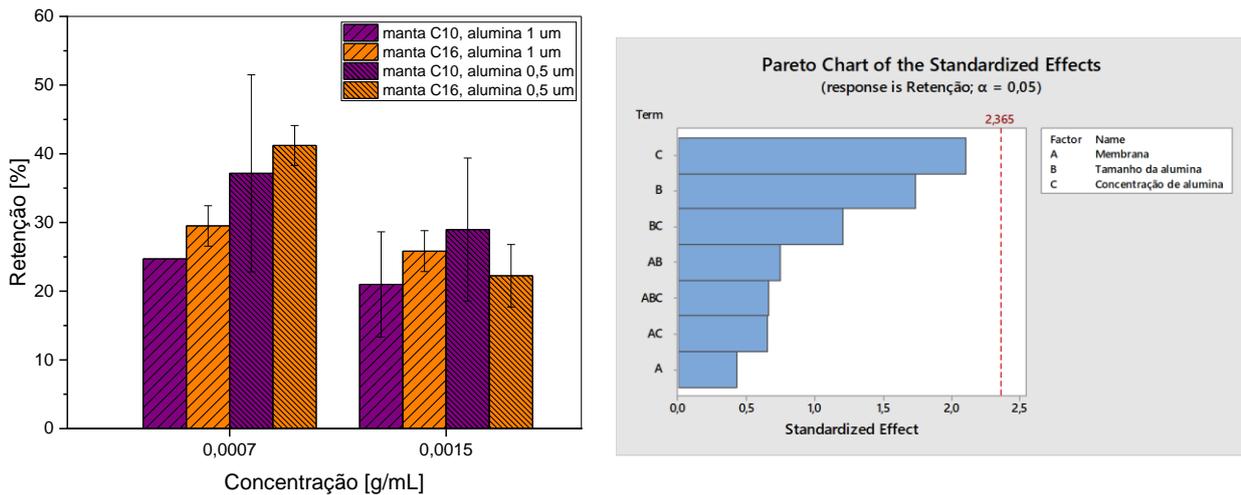


Figura 5.15. Retenção de alumina das mantas C10 e C16 para diferentes concentrações e tamanhos de alumina (esq.) e efeito dos fatores tipo de membrana (C10 e C16), concentração e tamanho da alumina na performance de retenção de partículas (dir.).

Ao se observar o gráfico de Pareto também exposto na figura 5.15 (dir.), não houve diferença estatística entre as amostras sobre nenhuma das variáveis analisadas. Considerando que este resultado foi obtido com um  $n=2$  de repetições de filtração para cada amostra e que a distribuição tamanho de partículas de alumina foi igual para os dois tipos de alumina analisados, foi obtido um segundo gráfico de retenção onde essa variável de tamanho de partícula foi eliminada e, portanto, o número de amostras subiu para  $n=4$ . Neste gráfico foi observado o efeito da concentração de alumina e do tipo de membrana, C10 e C16, na capacidade de retenção das mantas (figura 5.16 esq.).

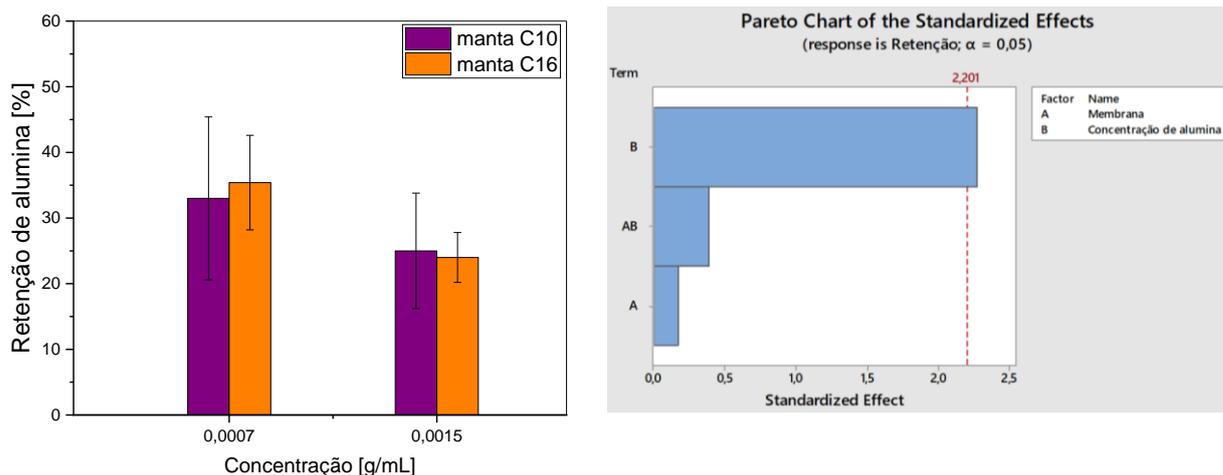


Figura 5.16. Ensaio de retenção de alumina considerando apenas um tamanho de alumina (esq.) e efeito dos fatores tipo de manta (C1 e C2) e concentração de alumina na retenção (dir.).

Primeiramente, é possível perceber que a capacidade de retenção não foi alterada pela diferença de tipo de manta (C10 e C16) em cada concentração de alumina estudada. Na concentração mais baixa, de 0,0007 g/mL, mantas C10 e C16 tiveram retenção média de 33 e 35,4% respectivamente. Com o aumento da concentração de alumina para 0,0015 g/mL, a capacidade de retenção foi reduzida para 25 e 24%, respectivamente (figura 5.16, esq.). A partir do encontrado na literatura, quando há aumento da concentração de soluto, é possível haver tanto a diminuição do fluxo de água permeada quanto o aumento deste fluxo, a depender o tamanho de poro da manta e de sua espessura [63]. No caso das mantas com poros pequenos, o aumento de retenção devido a maior concentração de soluto ocorre pela obstrução desses poros, que aumenta a resistência à permeação e resulta em maior retenção de partículas [118]. Já para as mantas deste trabalho, devido à sua larga faixa de diâmetro de fibras, que provavelmente resultou em uma larga faixa de diâmetro de poros, apenas nos poros pequenos houve o efeito de entupimento (impactação direta), que resultou na capacidade de retenção limitada. A partir da análise estatística de variância (figura 5.16 dir.), foi observado que apenas o fator de concentração de alumina foi responsável pela diferença nos resultados de retenção.

A partir destes resultados, é possível inferir que embora as membranas tenham diâmetros médios de fibra distintos ( $d_{\text{fibra } 10\%} = 510 \pm 252 \text{ nm}$  e  $d_{\text{fibra } 16\%} =$

1077 ± 632 nm), estes não apresentaram diferenças na quantidade de poros pequenos capazes de reter a alumina. De forma que é possível que a faixa de diâmetro de poros das duas amostras se sobreponham sob certos tamanhos, conforme pode-se inferir a partir da distribuição de diâmetros de fibra expostos na figura 5.17. Outra questão é que as mantas obtidas tiveram diferenças nas suas espessuras médias (tabela 5.3), o que pode ter afetado o diâmetro de poros e equilibrado de certa forma suas capacidades de retenção.

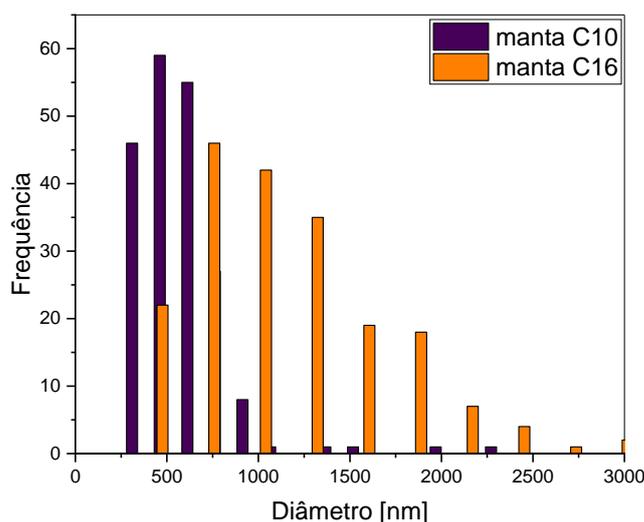


Figura 5.17 Distribuição de diâmetro de fibras das mantas C10 e C16.

Ao se comparar com o estudo de Li et al. (2013) [73], eles obtiveram membranas de PLA por eletrofiação com diâmetros de fibra médio de 900 nm (variando entre 500 e 1200 nm), bastante parecido com os resultados deste trabalho. Considerando que suas membranas tiveram diâmetros de poro de 2,8-4,8  $\mu\text{m}$ , provavelmente os poros das fibras de diâmetros menores que 500 nm foram responsáveis pelo resultado de retenção de partículas de alumina de tamanho 300-850 nm nas duas mantas. Além disso, ao se comparar o fluxo de água e a capacidade de retenção de partículas de  $\text{TiO}_2$  (>500 nm) do mesmo estudo, este trabalho obteve maior fluxo de água (102 808  $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$  na manta C16 contra ~50 000  $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ) e maior capacidade de retenção de partículas em situação similar de concentração inicial (24% contra ~10%), sendo um resultado bastante promissor para futuras pesquisas destas mantas em filtração líquida. Visto que o efeito de aglomeração de partículas de alumina também foi observado por micrografia (figura 5.14), a retenção desses aglomerados também

pode estar contabilizada no valor da capacidade de retenção das partículas de alumina.

### Retenção de bactérias em filtração com pressão

O resultado do ensaio de retenção de bactérias *E. coli* está exposto na figura 5.18.

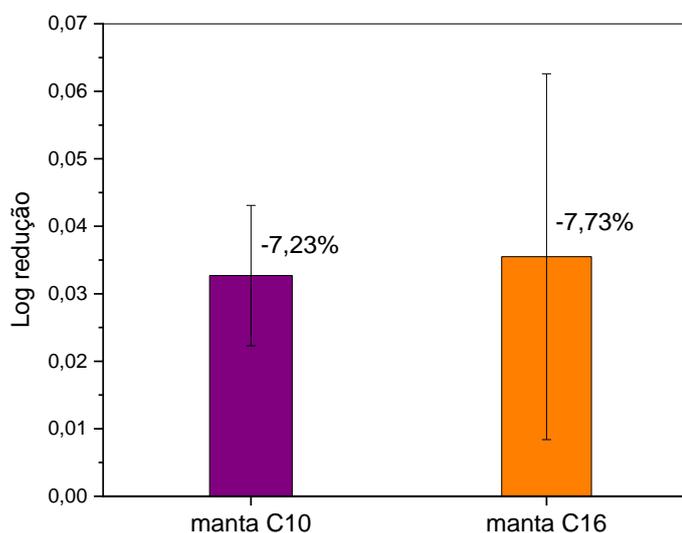


Figura 5.18. Resultados de retenção de bactérias *E. coli* para as mantas C10 e C16.

Assim como o resultado de retenção de alumina, não houve diferença significativa entre as mantas na sua performance de retenção. Menor do que o valor obtido no ensaio anterior, as mantas conseguiram reter apenas cerca de 7% das bactérias da solução. Considerando o efeito do tamanho da bactéria ser de 1-3  $\mu\text{m}$  (comprimento) por 0,5  $\mu\text{m}$  (largura) [119] e, portanto, ser da mesma ordem de grandeza que a alumina, um outro efeito pode ter sido preponderante. Ao contrário da dureza das partículas de alumina, as bactérias apresentam uma certa deformabilidade que facilita a sua passagem através de membranas com tamanho de poros menores do que os seus tamanhos. Esse fenômeno já foi observado anteriormente [120] e pode ser a razão para o valor baixo em sua retenção. Por isso, se faz importante levar em conta o fenômeno de deformação de bactérias no projeto de membranas de filtração líquida.

De modo interessante, as mantas tiveram performance em fluxo de água bastante distintos (figuras 5.10 e 5.11), enquanto que em retenção de partículas

de alumina ou de bactérias, o seu comportamento foi bem parecido. Isso pode ser explicado provavelmente pela distribuição de tamanho de poros das mantas e também pela influência da espessura das membranas. Enquanto as diferenças de diâmetro de fibra sugerem diferenças em diâmetros de poro, afetando o fluxo de água, o efeito da espessura da membrana pode ter equilibrado as performances em retenção. Esse equilíbrio pode ter surgido de forma que uma membrana com menor diâmetro de fibras (menor tamanho de poro), mas com menor espessura (menor densidade de fibras), possa ter uma performance parecida com uma membrana de maior diâmetro de fibras (maior tamanho de poro) com maior espessura e maior densidade de fibras. Uma das alternativas que poderia ser utilizada para melhorar esta capacidade de retenção, seria aumentar a espessura da membrana, que reduz o diâmetro de poros e aumenta a resistência da membrana ao fluxo, como já mencionado na anteriormente.

## 6 CONCLUSÕES

Com base no que foi proposto neste trabalho, o regime semi-diluído para o poliácido láctico em diclorometano foi definido entre as concentrações de 10 e 16% m/v e estas foram selecionadas para a obtenção das mantas de PLA. Foi observado que a concentração polimérica utilizada na fiação, influenciou nos diâmetros de fibra das mantas obtidas. A manta C10 (produzida com concentração da solução em 10% m/v) obteve diâmetros de fibra menores que as fibras da manta C16 (produzida a partir de solução com concentração de 16% m/v), com valores de  $510 \pm 252$  nm e  $1077 \pm 632$  nm, respectivamente. A partir de ensaios térmicos e mecânicos, foi observado que as mantas C10 tiveram maior grau de cristalinidade (17% contra 12%) e maior resistência à tração ( $1,00 \pm 0,24$  MPa contra  $0,53 \pm 0,15$  MPa) que as mantas C16.

Por conta das diferenças morfológicas de diâmetro de fibras, as mantas também obtiveram respostas distintas nas filtrações. As mantas com menores diâmetro de fibras (mantas C10), por estarem mais empacotadas, tiveram menores fluxo de água em 30 min em comparação com as mantas C16, onde foi encontrada uma dependência linear do fluxo de água com a sua espessura. O mesmo foi observado nas filtrações com variação de pressão (0,5 a 2 bar) onde valores distintos de permeabilidade intrínseca foram estimados, com maior permeabilidade para a manta C16 em relação à manta C10 ( $6,095 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup> contra  $0,735 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>). A partir da estimativa do tamanho teórico de poro, foi encontrado que os poros das mantas C16, por serem maiores, corroboram com os resultados de fluxo de água também maiores com relação às mantas C10, que apresentaram maior dificuldade para a passagem de água, com e sem aplicação de uma pressão externa.

Com relação aos ensaios de retenção, foi observada uma similar capacidade de retenção de partículas de alumina (na faixa de tamanho de 300 e 850 nm) e de bactérias *E. coli* para as mantas C10 e C16. Mesmo com diferenças morfológicas distintas em diâmetros de fibras, as retenções de partículas atingiram valores de cerca de 34% para a concentração inicial 0,0007 g/mL e de cerca de 24% para a concentração de 0,0015g/mL, não importando o tipo de

manta utilizada. Acredita-se que a razão para comportamentos estatisticamente semelhantes nas retenções de partículas resultou da diferença de espessura das mantas C10 e C16 (191 e 294  $\mu\text{m}$ , respectivamente), que aproximou os diâmetros de poro das duas mantas para valores parecidos, da aglomeração de partículas que resultou em tamanhos similares aos tamanhos de poro das mantas e da presença de fibras com diâmetros menores de 500 nm, que produziram os poros de menores diâmetros. As retenções de bactérias *E. coli* foram de apenas cerca de 7%, não importando qual manta tenha sido utilizada. O valor baixo de desinfecção foi atribuído ao tamanho pequeno das bactérias (diâmetro de 0,5  $\mu\text{m}$ ) em relação aos tamanhos de poro das mantas aliado também à capacidade de deformação das bactérias sob fluxo de pressão em membranas filtrantes.

A partir deste trabalho foi possível correlacionar estrutura-processamento-propriedade, a partir da perspectiva da engenharia de materiais. A influência da concentração da solução de PLA utilizada no processo de fiação por sopro em solução para a obtenção das mantas filtrantes foi observada durante todo o trabalho. Notou-se que uma menor concentração de solução de PLA em diclorometano (10% m/v) foi responsável por produzir mantas com diâmetros de fibra menores, com maior cristalinidade e maior resistência à tração em comparação com mantas obtidas de soluções de maiores concentrações (16% m/v). Os tamanhos de fibra menores também foram responsáveis por aumentar o empacotamento das mantas, garantindo menores tamanhos de poro, que influenciaram no menor fluxo de água que passou através da manta C10.

Vale mencionar que a utilização da técnica de fiação por sopro em solução aliada à aplicação em filtração líquida é o grande diferencial deste trabalho, sendo uma técnica de processamento bastante promissora com vantagens em relação à técnica de eletrofiação, como menor custo, maior produtividade de fibras e menor risco ao usuário. Com relação aos resultados de retenção de partículas, o presente trabalho apresenta propostas para o motivo da similaridade dos resultados de retenção de partículas a partir de resultados encontrados na literatura. Partindo que existam apenas 2 trabalhos de mantas filtrantes de PLA, esse trabalho auxilia na exploração do PLA para a aplicação

em microfiltração líquida partindo de um processamento novo, ainda não estudado neste campo de aplicações e que se apresenta como um sistema promissor de produção de mantas filtrantes com possibilidade de ajustes das propriedades de retenção de partículas e fluxo de água.



## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Considerando os resultados obtidos e as expectativas iniciais de aplicação das mantas filtrantes, sugere-se como continuidade deste trabalho as seguintes ações.

No tocante à caracterização das mantas:

- Medir a distribuição do tamanho de poros das mantas obtidas por porosimetria de fluxo capilar e relacionar com as performances em retenção.
- Utilizar alumina em suspensão ou outras partículas com tamanhos maiores (1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ ) afim de se obter o tamanho de corte em que a alumina é retida (>90%) para aquele tamanho e concentração.

No tocante ao potencial de ajuste de propriedades das mantas:

- Avaliar a viabilidade de obtenção de mantas com fibras de diâmetros menores a partir de soluções com concentrações menores que 10% m/v.
- Avaliar o efeito do aumento de espessura, e conseqüentemente do tempo de fiação, no fluxo de água e na retenção de partículas.
- Avaliar metodologias para enrijecer as membranas obtidas e/ou diminuir os seus tamanhos de poro (uso de tratamentos térmicos, reticulação, etc);
- Avaliar a produção de mantas com adição de biocidas para se obter membranas com satisfatório grau de desinfecção de bactérias.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND (UNICEF); WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017: Special focus on inequalities*. . New York: [s.n.], 2019a.
- [2] ONU. OMS quer mais investimentos para combater fontes de água contaminada. 2017, abr. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2017/04/1582901-oms-quer-mais-investimentos-para-combater-fontes-de-agua-contaminada>>.
- [3] UCHUA, Pablo. Os países em que a água já é um recurso em falta. *BBC News Brasil*, 6 ago. 2019c. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-49243195>>.
- [4] WORLD RESOURCES INSTITUTE. Water | Mapping, measuring and mitigating global water challenge. *WRI*, Washington, 2019d. Disponível em: <<http://www.wri.org/our-work/topics/water>>.
- [5] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *WHO Water, Sanitation and Hygiene Strategy 2018-2025*. . Geneva: [s.n.], 2018e.
- [6] RIJN, C. J. M. VAN. *Nano and Micro Engineered Membrane Technology*. [S.l.: s.n.], 2004f. v. 10.
- [7] RAMAKRISHNA, S. *et al.* Science and engineering of electrospun nanofibers for advances in clean energy, water filtration, and regenerative medicine. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 23, p. 6283–6312, 2010g.
- [8] SUTHERLAND, K. *Filters and Filtration Handbook*. Fifth edit ed. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2008h.
- [9] BOTES, M.; CLOETE, T. E. The potential of nanofibers and nanobiocides in water purification. *Critical Reviews in Microbiology*, v. 36, n. 1, p. 68–81, 2010i.
- [10] BARHATE, R. S.; RAMAKRISHNA, S. Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials. *Journal of Membrane Science*, v. 296, n. 1–2, p. 1–8, 2007j.

- [11] BJORGE, D. *et al.* Performance assessment of electrospun nanofibers for filter applications. *Desalination*, v. 249, n. 3, p. 942–948, 2009k.
- [12] BRICHI, G. S.; OLIVEIRA, J. E. DE; MATTOSO, L. H. C. *Efeito encapsulante de B-ciclodextrina em nanofibras de poli(ácido láctico) (PLA) obtidas por fiação por sopro em solução (SBS)*. . [S.l: s.n.], 2014l.
- [13] MEDEIROS, E. S. *et al.* Solution Blow Spinning : A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. 2009m.
- [14] PARIZE, D. D. DA S.; [HTTP://LATTES.CNPQ.BR/1091897287859389](http://LATTES.CNPQ.BR/1091897287859389). *Estudo de filmes de poli(ácido láctico) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose*. 2016n. 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8828>>.
- [15] MEDEIROS, E. S. *et al.* *United States Patent. Patent No .: US 8,641,960 B1*. . USA: [s.n.] , 2014o
- [16] OLIVEIRA, J. E. *et al.* Multi-Walled Carbon Nanotubes and Poly ( lactic acid ) Nanocomposite Fibrous Membranes Prepared by Solution Blow Spinning. v. 12, n. 3, p. 2733–2741, 2012p.
- [17] OLIVEIRA, J. E. *et al.* Properties of Poly ( lactic acid ) and Poly ( ethylene oxide ) Solvent Polymer Mixtures and Nanofibers Made by Solution Blow Spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 3672–3681, 2013q.
- [18] SANTOS, A. M. C. *et al.* Aqueous solution blow spinning of poly ( vinyl alcohol ) micro- and nano fi bers. *Materials Letters*, v. 176, p. 122–126, 2016r. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.101>>.
- [19] KALIA, S.; AVÉROUS, L. *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*. Salem: Scrivener Publishing, 2011s.
- [20] VELDE, K. VAN DE; KIEKENS, P. Biopolymers : overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, v. 21, p. 433–442, 2002t.

[21] DARISTOTLE, J. L. *et al.* A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016u.

[22] 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, 2014v. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.004>>.

[23] 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, 2009w.

[24] OLIVEIRA, J. E. *et al.* Nano and Submicrometric Fibers of Poly ( D , L - Lactide ) Obtained by Solution Blow Spinning : Process and Solution Variables. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, p. 3396–3405, 2011x.

[25] BEHRENS, A. M. *et al.* In Situ Deposition of PLGA Nano fi bers via Solution Blow Spinning. *ACS Macro Letters*, v. 3, p. 249–254, 2014y.

[26] 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 C*, v. 75, p. 305–316, 2017z. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.055>>.

[27] KHANSARI, S. *et al.* Two-stage desorption-controlled release of fluorescent dye and vitamin from solution-blown and electrospun nanofiber mats containing porogens. *Molecular Pharmaceutics*, v. 10, n. 12, p. 4509–4526, 2013aa.

[28] RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer , produced by electrospinning. *Nanotechnology*, v. 7, p. 216–223, 1996ab.

[29] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO JR., R. Effect of Solution Concentration on the Electro spray / Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF. *Materials Sciences and Applications*, v. 1, p. 247–252, 2010ac.

- [30] SAKAMOTO, F. C. *Obtenção e caracterização de filmes de PHB utilizando a técnica de solution blow spinning*. 2013ad. 2013.
- [31] ZHUANG, X. *et al.* Preparation of polyacrylonitrile nanofibers by solution blowing process. *Journal of Engin*, v. 8, n. 1, p. 88–93, 2013ae.
- [32] OLIVEIRA, J. *et al.* Effect of Solvent on The Physical and Morphological Properties of Poly ( Lactic Acid ) Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 9, n. 4, p. 117–125, 2014af.
- [33] KO, F. K. *et al.* Electrostatically generated nanofibres for wearable electronics. In: TAO, X. (Org.). . *Wearable electronics and photonics*. Abington, England: CRC Press, 2005ag. p. 13–40.
- [34] YU, J. H.; FRIDRIKH, S. V; RUTLEDGE, G. C. The role of elasticity in the formation of electrospun fibers. *Polymer*, v. 47, p. 4789–4797, 2006ah.
- [35] REGEV, O. *et al.* The role of interfacial viscoelasticity in the stabilization of an electrospun jet. *Polymer*, v. 51, n. 12, p. 2611–2620, 2010ai. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.061>>.
- [36] AURAS, R. *et al.* *Poly(lactic acid) - Synthesis, structures, properties, processing, and application*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010aj. v. 84. Disponível em: <<http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>>.
- [37] HENTON, D. E. *et al.* Polylactic Acid Technology. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; T.DRZAL, L. (Org.). . *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005ak. p. 177–230.
- [38] BAILLIE, C. *Green composites Polymer composites and the environment*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd & CRC Press LLC, 2004al.
- [39] OTHMAN, N. *Rheology and Processing of Poly(Lactides) and Their Enantiomeric Copolymers and Blends*. 2012am. 156 f. THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA, 2012.
- [40] HOOGSTEEEN, W. *et al.* Crystal Structure, Conformation, and Morphology of

Solution-Spun Poly(L-Lactide) Fibers. *Macromolecules*, v. 23, n. 2, p. 634–642, 1990an.

[41] PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 59, p. 37–43, 1996ao.

[42] KRIEL, H. *Poly(lactic acid) core-shell fibres by coaxial electrospinning*. 2010ap. Stellenbosch University, 2010.

[43] JAHNO, V. D. *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLI ( L-ÁCIDO LÁCTICO ) PARA USO COMO BIOMATERIAL*. 2005aq. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

[44] LI, Y.; LIM, C. T.; KOTAKI, M. Study on structural and mechanical properties of porous PLA nanofibers electrospun by channel-based electrospinning system. *Polymer*, v. 56, p. 572–580, 2015ar.

[45] SOUZA, MICHELLE 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. 15, n. 8, p. 5628–5636, 2015as.

[46] LIAO, Y. *et al.* Progress in Polymer Science Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment : Fabrication , modification and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 77, p. 69–94, 2018at. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003>>.

[47] GOPAL, R. *et al.* Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 281, n. 1–2, p. 581–586, 2006au.

[48] GOPAL, R. *et al.* Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters : Particulate removal. v. 289, p. 210–219, 2007av.

[49] AUSSAWASATHIEN, D.; TEERAWATTANANON, C.; VONGACHARIYA, A. Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. *Journal of Membrane Science*, v. 315, n.

1–2, p. 11–19, 2008aw.

[50] YANG, Z. *et al.* Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid) (PLA)/Cellulose Nanofibrils (CNF) Composites Nanofiber for Tissue Engineering. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, v. 34, n. 1, p. 207–215, 2019ax.

[51] AURAS, R. A. *et al.* Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 19, n. 2, p. 123–135, 2003ay.

[52] LIU, YANG *et al.* High-flux microfiltration filters based on electrospun polyvinylalcohol nanofibrous membranes. *Polymer*, v. 54, n. 2, p. 548–556, 2013az.

[53] HOMAEIGO HAR, S. S.; ELBAHRI, M. Novel compaction resistant and ductile nanocomposite nanofibrous microfiltration membranes. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 372, n. 1, p. 6–15, 2012ba. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.012>>.

[54] LIU, YA *et al.* Solution blown nylon 6 nanofibrous membrane as scaffold for nanofiltration. *Polymers*, v. 11, n. 2, p. 1–15, 2019bb.

[55] TUCKER, N. *et al.* The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 7, n. 2, p. 63–73, 2012bc.

[56] FENG, C. *et al.* Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 311, p. 1–6, 2008bd.

[57] LIAO, Y. *et al.* Fabrication of polyvinylidene fluoride ( PVDF ) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v. 425–426, p. 30–39, 2013be. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.023>>.

[58] LIU, Z. *et al.* Superflexible / superhydrophilic PVDF-HFP / CuO-nanosheet

nanofibrous membrane for efficient microfiltration. *Applied Nanoscience*, v. 0, n. 0, p. 0, 2019bf. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13204-019-01014-4>>.

[59] BAZARGAN, A. M. *et al.* A study on the microfiltration behavior of self-supporting electrospun nanofibrous membrane in water using an optical particle counter. *Desalination*, v. 265, n. 1–3, p. 148–152, 2011bg. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.045>>.

[60] MA, H.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Functionalized electrospun nanofibrous microfiltration membranes for removal of bacteria and viruses. *Journal of Membrane Science*, v. 452, p. 446–452, 2014bh.

[61] MA, H. *et al.* Nanofibrous microfiltration membrane based on cellulose nanowhiskers. *Biomacromolecules*, v. 13, n. 1, p. 180–186, 2012bi.

[62] WANG, R. *et al.* Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 392–393, p. 167–174, 2012bj. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.019>>.

[63] WANG, Z. *et al.* Microfiltration performance of electrospun nanofiber membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities and thicknesses. *Polymer*, v. 114, p. 64–72, 2017bk. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.084>>.

[64] YOON, K.; HSIAO, B. S.; CHU, B. High flux nanofiltration membranes based on interfacially polymerized polyamide barrier layer on polyacrylonitrile nanofibrous scaffolds. *Journal of Membrane Science*, v. 326, n. 2, p. 484–492, 2009bl.

[65] SINHA-RAY, S. *et al.* Application of solution-blown 20-50nm nanofibers in filtration of nanoparticles: The efficient van der Waals collectors. *Journal of Membrane Science*, v. 485, p. 132–150, 2015bm.

[66] DAELS, N. *et al.* Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter. *Desalination*, v. 275, n. 1–3, p. 285–290, 2011bn. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.012>>.

[67] HOMAEIGO HAR, S. *et al.* The solvent induced interfiber adhesion and its influence on the mechanical and filtration properties of polyethersulfone electrospun nanofibrous microfiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 98, p. 456–463, 2012bo. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.027>>.

[68] ISLAM, M. S.; MCCUTCHEON, J. R.; RAHAMAN, M. S. A high flux polyvinyl acetate-coated electrospun nylon 6/SiO<sub>2</sub> composite microfiltration membrane for the separation of oil-in-water emulsion with improved antifouling performance. *Journal of Membrane Science*, v. 537, n. May, p. 297–309, 2017bp.

[69] RAJESH, K. P.; NATARAJAN, T. S. Electrospun Polymer Nanofibrous Membrane for Filtration. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, n. 9, p. 5402–5405, 2009bq.

[70] MA, Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 272, n. 1–2, p. 179–187, 2006br.

[71] GAUTAM, A. K. *et al.* Electrospun polyimide nanofiber membranes for high flux and low fouling microfiltration applications. *Journal of Membrane Science*, v. 466, p. 142–150, 2014bs.

[72] VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification. *Process Biochemistry*, v. 44, n. 3, p. 353–356, 2009bt.

[73] LI, L.; HASHAIKEH, R.; ARAFAT, H. A. Development of eco-efficient micro-porous membranes via electrospinning and annealing of poly (lactic acid). *Journal of Membrane Science*, v. 436, p. 57–67, 2013bu. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.037>>.

[74] JALVO, B.; MATHEW, A. P.; ROSAL, R. Coaxial poly(lactic acid) electrospun composite membranes incorporating cellulose and chitin nanocrystals. *Journal of Membrane Science*, v. 544, p. 261–271, 2017bv. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.033>>.

- [75] ZHUANG, X. *et al.* Solution blown nanofibrous membrane for microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 429, p. 66–70, 2013bw. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.036>>.
- [76] WANG, Y. *et al.* Hierarchical fibrous microfiltration membranes by self-assembling DBS nanofibrils in solution-blown nanofibers. *Soft Matter*, v. 14, p. 8879–8882, 2018bx.
- [77] SONG, K. *et al.* Porous Carbon Nanofibers from Electrospun Biomass Tar / Polyacrylonitrile / Silver Hybrids as Antimicrobial Materials Porous Carbon Nanofibers from Electrospun Biomass Tar / Polyacrylonitrile / Silver Hybrids as Antimicrobial Materials. 2015by.
- [78] SONG, G. *et al.* High Performance Microfiltration Composite Membranes Nanofibrous Substrate with Hydrophilic Coating. v. 19, n. 6, p. 18–21, 2019bz.
- [79] XU, X. *et al.* Fabrication of fibrous microfiltration membrane by pore filling of nanofibers into poly(ethylene terephthalate) nonwoven scaffold. *Journal of Industrial Textiles*, 2019ca.
- [80] STEWART, M.; ARNOLD, K. Water Injection Systems. *Emulsions and Oil Treating Equipment: Selection, Sizing and Troubleshooting*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2009cb. p. 213–265.
- [81] CHEREMISINOFF, N. P. *Liquid Filtration*. Second edi ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2013cc. v. 53.
- [82] RUSHTON, A.; WARD, A. S.; HOLDICH, R. G. *Solid-Liquid Filtration and Separation Technology - Albert Rushton, Anthony S.* [S.l: s.n.], 1996cd.
- [83] ERGUN, S. Fluid flow through packed column. *Chem. Eng. Prog.*, v. 48, p. 89–94, 1952ce.
- [84] MULDER, M. *Basic principles of membrane technology*. 2. ed. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996cf.
- [85] MOHANTY, K.; PARKAIT, M. K. *Membrane Technologies and Applications*.

[S.I.]: CRC Press, 2012cg. Disponível em:  
<[http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-1461-2\\_8](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-1461-2_8)>.

[86] NOBLE, R. D.; STERN, S. A. *Membrane Separations Technology - Principles and Applications*. Elsevier, 1989ch.

[87] FAN, L. *et al.* Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 2, n. 5–6, p. 313–320, 2001ci.

[88] LEE, N. *et al.* Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research*, v. 38, n. 20, p. 4511–4523, 2004cj.

[89] SOUZA, MICHELLE ANDRADE *et al.* Release of the Diclofenac Sodium by Nanofibers of Poly ( 3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate ) Obtained from Electrospinning and Solution Blow Spinning. v. 2014, 2014ck.

[90] SHENOY, S. L. *et al.* Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*, v. 46, n. 10, p. 3372–3384, 2005cl.

[91] FARRINGTON, D. W.; JAMES LUNT, S. D.; BLACKBURN, R. S. Poly(lactic acid) fibers. [S.I: s.n.], 2005cm. p. 191–220.

[92] LI, D.; FREY, M. W.; JOO, Y. L. Characterization of nanofibrous membranes with capillary flow porometry. *Journal of Membrane Science*, v. 286, n. 1–2, p. 104–114, 2006cn.

[93] MA, H. *et al.* Ultra-fine cellulose nanofibers: New nano-scale materials for water purification. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 21, p. 7507–7510, 2011co.

[94] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. 2ª Edição ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005cp.

[95] FISCHER, E. W.; STERZEL, H. J.; WEGNER, G. Investigation of the

structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, v. 251, n. 11, p. 980–990, 1973cq.

[96] SINHA-RAY, S. *et al.* Application of solution-blown 20 – 50 nm nano fibers in filtration of nanoparticles : The efficient van der Waals collectors. v. 485, p. 132–150, 2015cr.

[97] KHULBE, K. C.; FENG, C.; MATSUURA, T. Membrane Characterization. *Membrane Processes - Volume I. UNESCO: Encyclopedia of Life Support Systems*. [S.l.]: EOLSS Publications, 2010cs. p. 404.

[98] FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. *Manual Prático de Análise de Água*. Quarta edição. Brasília-DF: [s.n.], 2013ct. Disponível em: <[http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files\\_mf/manual\\_pratico\\_de\\_analise\\_de\\_agua\\_2.pdf](http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manual_pratico_de_analise_de_agua_2.pdf)>.

[99] KLOSSNER, R. R. *et al.* Correlation of Chitosan's rheological properties and its ability to electrospin. *Biomacromolecules*, v. 9, n. 10, p. 2947–2953, 2008cu.

[100] PARIZE, D. D. DA S. *et al.* Solution blow spinning : parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly ( lactic acid )/ dimethyl carbonate solutions. *Journal of Materials Science*, v. 51, p. 4627–4638, 2016cv.

[101] 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, 2015cw. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.019>>.

[102] RUSSEL, S. J. *Handbook of nonwovens. Woodhead Publishing in Textiles*. Cambridge: CRC Press, 2007cx.

[103] ZOU, H. *et al.* Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 3, p. 929–935, 2009cy.

[104] DA SILVA PARIZE, D. D. *et al.* Poly(lactic acid) fibers obtained by solution

blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 18, p. 1–10, 2016cz.

[105] COSTA, R. G. F. *et al.* Nanocomposite fibers of poly ( lactic acid )/ titanium dioxide prepared by solution blow spinning. *Polymer Bulletin*, 2016da.

[106] AGRAWAL, A. K.; BHALLA, R. Advances in the Production of Poly(Lactic Acid) Fibers. A Review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, v. 43, n. 4, p. 479–503, 2003db.

[107] LIM, L.; AURAS, R.; RUBINO, M. Progress in Polymer Science Processing technologies for poly ( lactic acid ). v. 33, p. 820–852, 2008dc.

[108] BALTA-CALLEJA, F. J.; EZQUERRA, T. A. Polymer Crystallization: General Concepts of Theory and Experiments. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 7244–7252, 2001dd.

[109] BLACKBURN, R. S. (Org.). *Biodegradable and sustainable fibres*. Woodhead Publishing Series in Textiles. First edit ed. Boca Raton: CRC Press, 2005de.

[110] LIMA, A. L. DE. *PRODUÇÃO DE MEMBRANAS ANTIMICROBIANAS DE FIBRAS NANOMÉTRICAS CONTENDO CINAMALDEÍDO A PARTIR DA TÉCNICA DE SOLUTION BLOW SPINNING*. 2018df. 2018.

[111] BAJI, A.; MAI, Y.-W.; WONG, S.-C. Effect of Fiber Size on Structural and Tensile Properties of Electrospun Polyvinylidene Fluoride Fibers. *Polymer Engineering and Science*, v. 55, n. 8, p. 1812–1817, 2015dg.

[112] PAI, C. L.; BOYCE, M. C.; RUTLEDGE, G. C. Mechanical properties of individual electrospun PA 6(3)T fibers and their variation with fiber diameter. *Polymer*, v. 52, n. 10, p. 2295–2301, 2011dh. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.041>>.

[113] MOREL, A. *et al.* Correlating diameter, mechanical and structural properties of poly(L-lactide) fibres from needleless electrospinning. *Acta Biomaterialia*, v. 81, p. 169–183, 2018di. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.09.055>>.

[114] TANAKA, T. *et al.* Formation of depth filter microfiltration membranes of poly(L-lactic acid) via phase separation. *Journal of Membrane Science*, v. 396, p. 101–109, 2012dj.

[115] WHITE, F. M. *Mecânica Dos Fluidos*. 6a. ed. Porto Alegre: AMGH, 2011dk.

[116] SEYED SHAHABADI, S. M.; MOUSAVI, S. A.; BASTANI, D. High flux electrospun nanofibrous membrane: Preparation by statistical approach, characterization, and microfiltration assessment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 59, n. 1, p. 474–483, 2016dl. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.033>>.

[117] KUIPER, S. *et al.* Development and applications of very high flux microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 150, n. 1, p. 1–8, 1998dm.

[118] IRITANI, E. *et al.* Cake formation and particle rejection in microfiltration of binary mixtures of particles with two different sizes. *Separation and Purification Technology*, v. 123, p. 214–220, 2014dn. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.033>>.

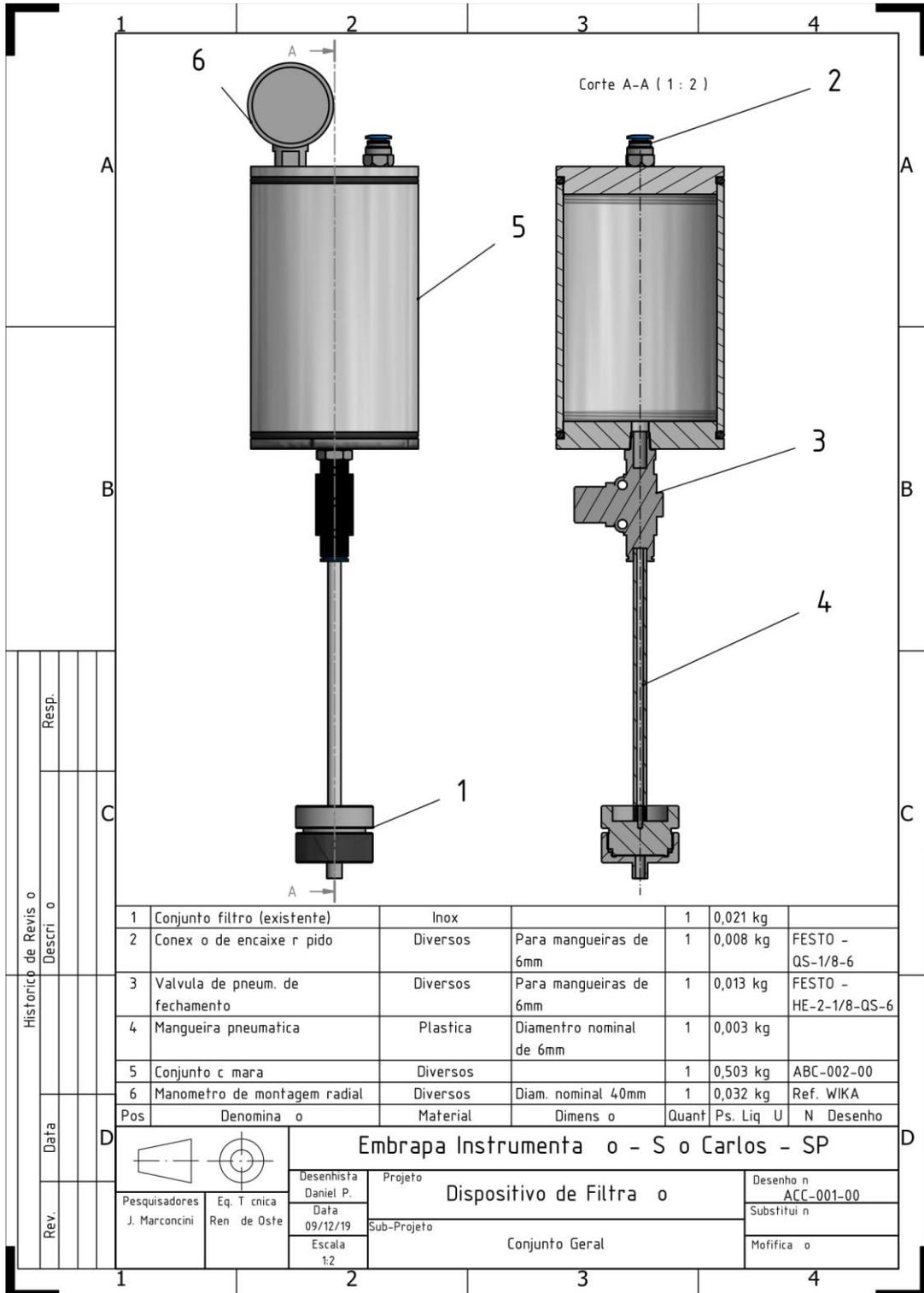
[119] KEITH SCOTT. *Handbook of Industrial Membranes*. First edit ed. [S.l.]: Elsevier Advanced Technology, 1995do.

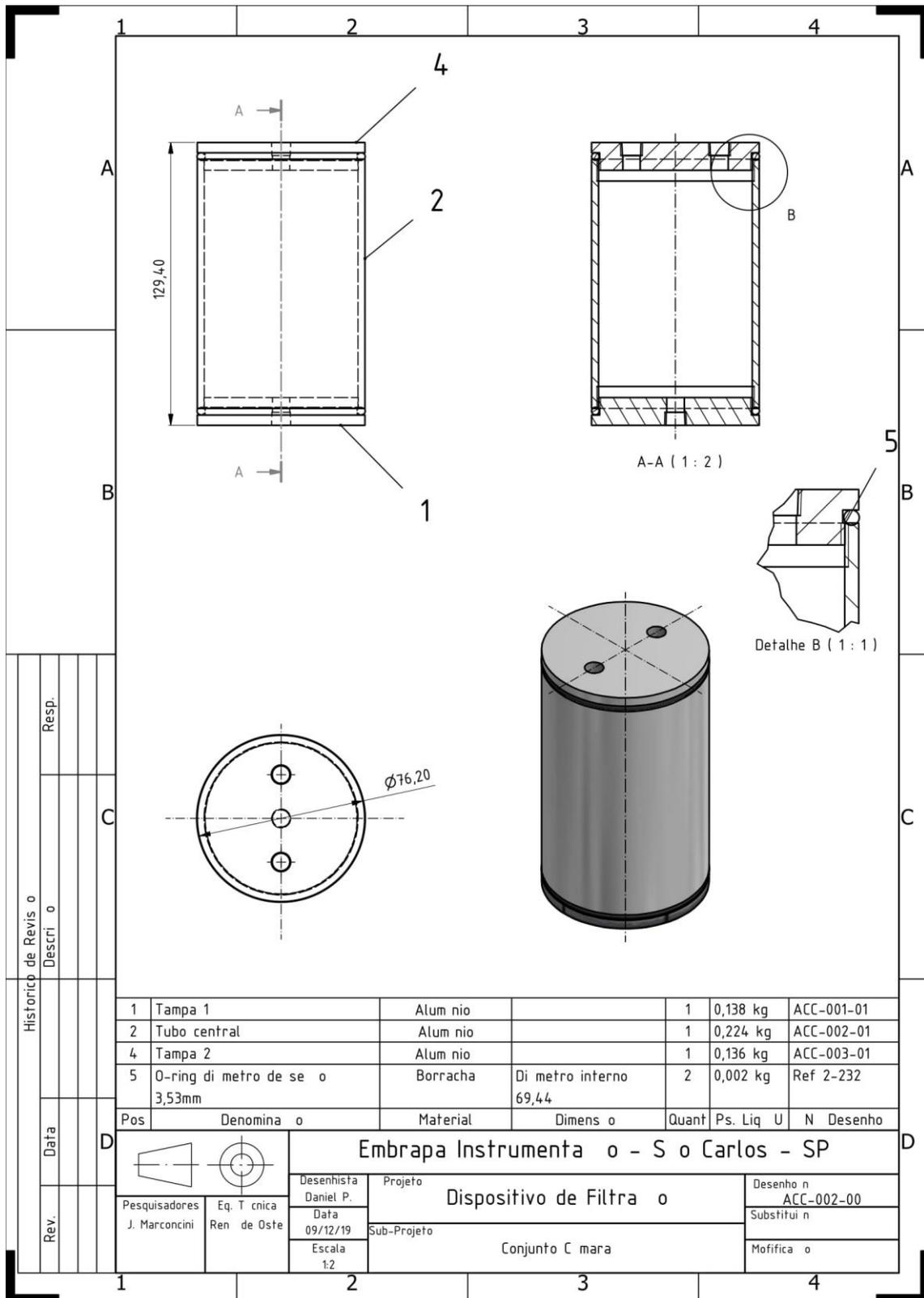
[120] GAVEAU, A. *et al.* Bacteria transfer by deformation through microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 523, p. 446–455, 2017dp.



### APÊNDICE A

O desenho técnico do reservatório de filtração desenvolvido pela autora em conjunto com a Embrapa Instrumentação está apresentado a seguir.

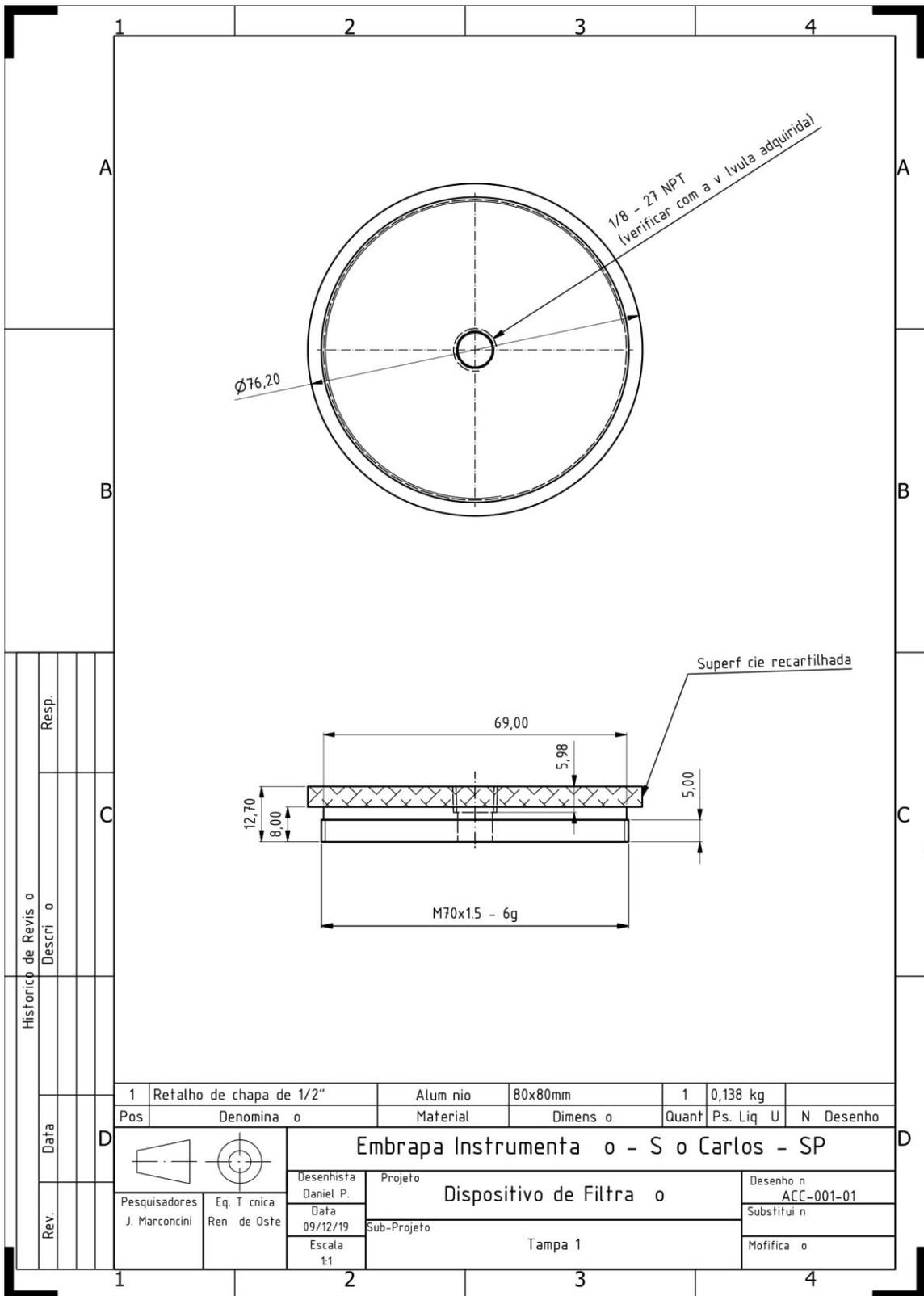


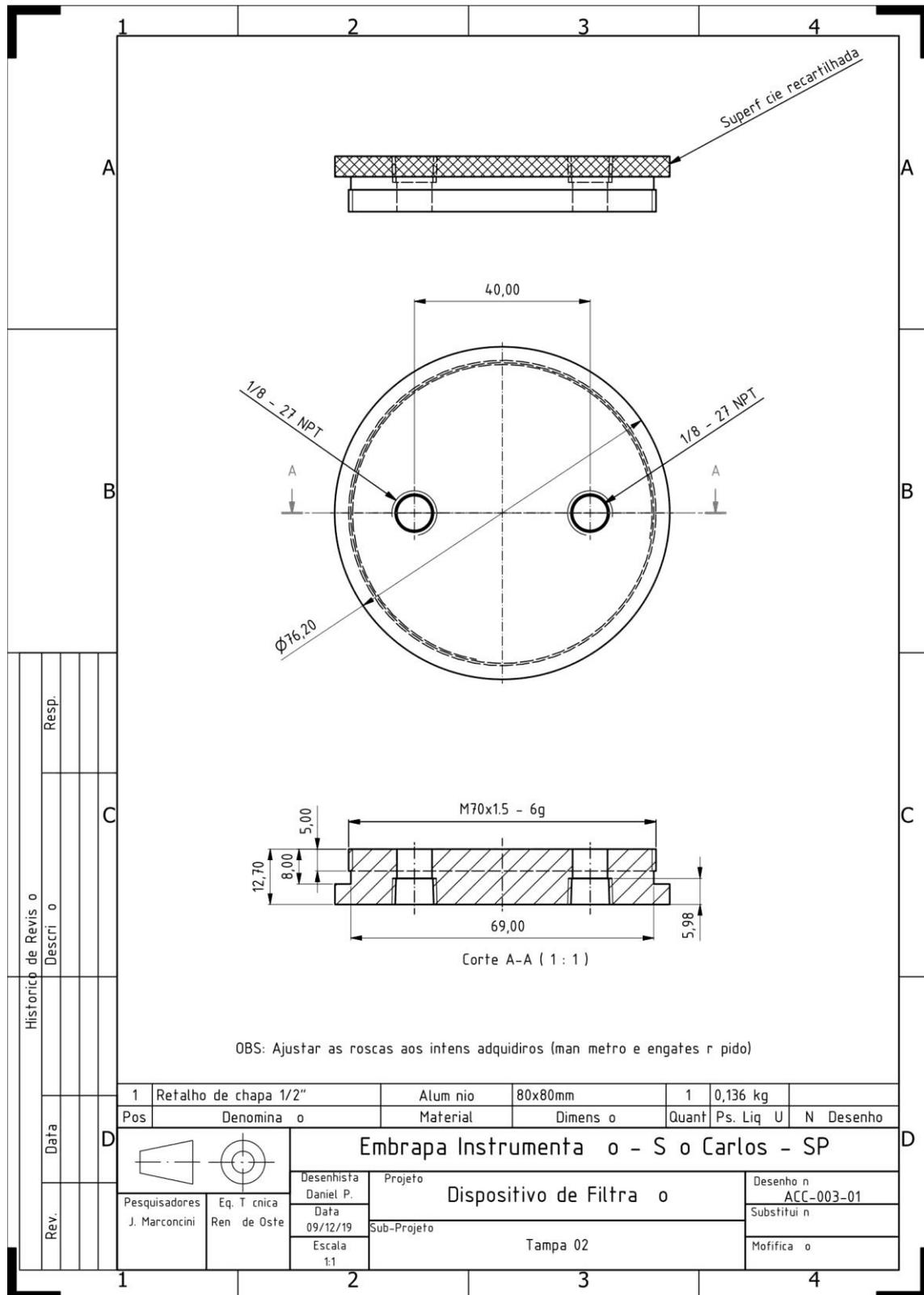


Historico de Revisões	Resp.	
	Descrição	
Rev.	Data	

Pos	Denominação	Material	Dimensão	Quant	Ps. Liq U	N Desenho
1	Tampa 1	Alumínio		1	0,138 kg	ACC-001-01
2	Tubo central	Alumínio		1	0,224 kg	ACC-002-01
4	Tampa 2	Alumínio		1	0,136 kg	ACC-003-01
5	O-ring di metro de seio 3,53mm	Borracha	Di metro interno 69,44	2	0,002 kg	Ref 2-232

		<b>Embrapa Instrumentação - São Carlos - SP</b>	
Pesquisadores J. Marconcini	Eq. Técnica Ren de Oste	Desenhista Daniel P. Data 09/12/19 Escala 1:2	Projeto <b>Dispositivo de Filtração</b> Sub-Projeto Conjunto Cmara
		Desenho nº ACC-002-00	Substituição Modificação

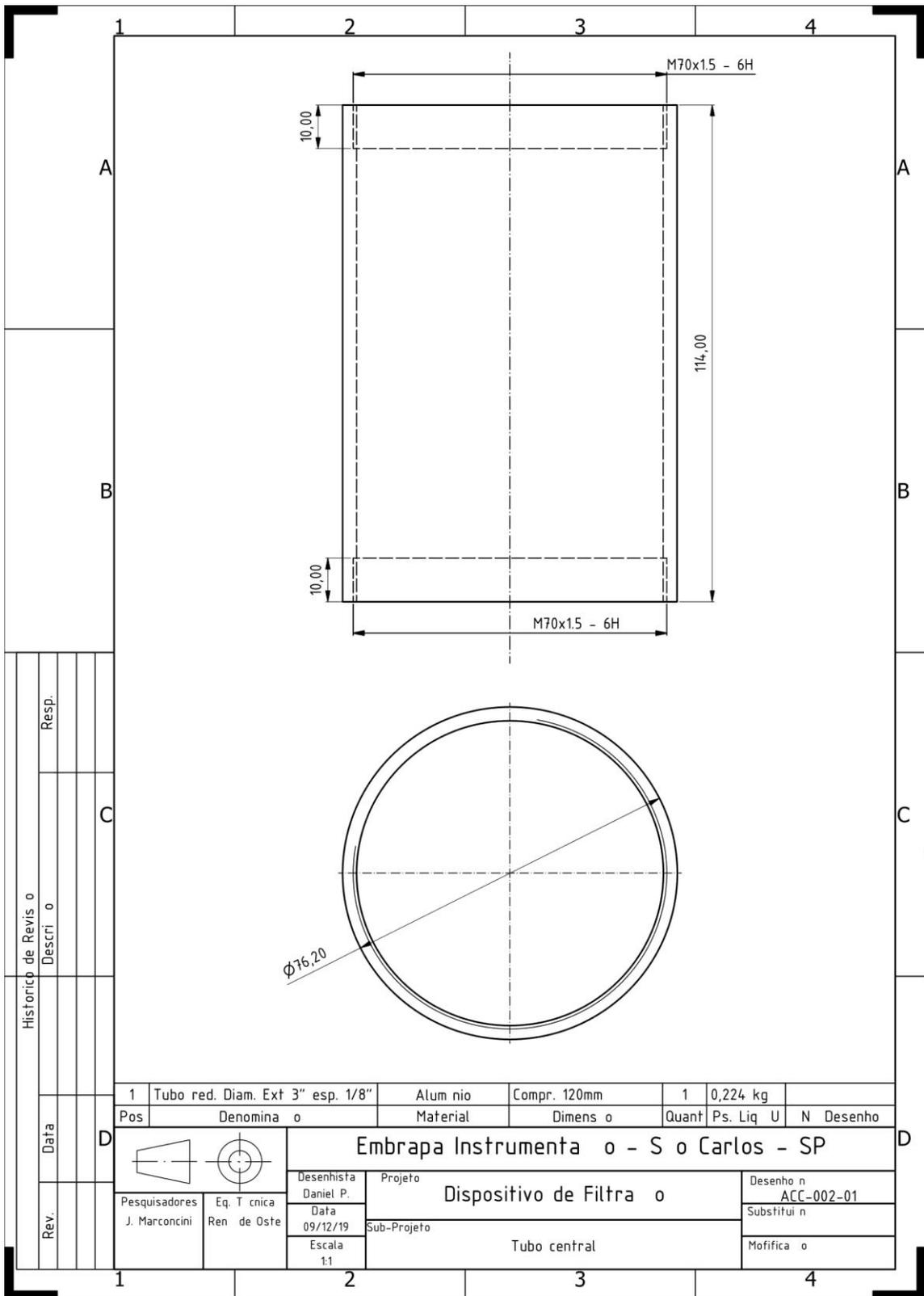




OBS: Ajustar as roscas aos intens adquiridos (man metro e engates r pido)

Pos	Denomina o	Material	Dimens o	Quant	Ps. Liq U	N Desenho
1	Retalho de chapa 1/2"	Alum nio	80x80mm	1	0,136 kg	

		<b>Embrapa Instrumenta o - S o Carlos - SP</b>	
Pesquisadores J. Marconcini	Eq. T cnica Ren de Oste	Desenhista Daniel P. Data 09/12/19 Escala 1:1	Projeto <b>Dispositivo de Filtra o</b> Sub-Projeto Tampa 02
		Desenho n ACC-003-01 Substitui n Mofifica o	



Historico de Revisão	Resp.	
	Descrição	
Rev.	Data	

1	Tubo red. Diam. Ext 3" esp. 1/8"	Alumínio	Compr. 120mm	1	0,224 kg	
Pos	Denominação	Material	Dimensão	Quant	Ps. Liq U	N Desenho
<b>Embrapa Instrumentação - São Carlos - SP</b>						
Pesquisadores J. Marconcini		Eq. Técnica Ren de Ooste		Projeto <b>Dispositivo de Filtração</b>		Desenho nº <b>ACC-002-01</b>
		Data 09/12/19		Sub-Projeto Tubo central		Substituição
		Escala 1:1				Modificação