

CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS ELETROFIADAS

DOI: 10.22533/at.ed.5282313124

Rafaela Cristina Sanfelice

Instituto de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal de Alfenas, Poços
de Caldas – MG

Adriana Pavinatto

Instituto Científico e Tecnológico,
Universidade Brasil, São Paulo – SP

Idelma Aparecida Alves Terra

Idelma Terra Educação e Desenvolvimento
Pessoal ênfase em comunicação, São
Carlos – SP

caracterização de nanofibras, na grande maioria das vezes estamos nos referindo sobre a caracterização da manta formada por um conjunto de fibras, e não da fibra individualmente.¹ Desta forma, a intenção deste capítulo é trazer uma visão ampla das possíveis técnicas que podem ser empregadas na caracterização de fibras eletrofiadas, possibilitando assim a melhor compreensão do comportamento frente à diferentes solicitações, e também de possíveis ajustes no processo de obtenção das mesmas. Neste capítulo serão abordadas as principais técnicas utilizadas para caracterização de fibras eletrofiadas, divididas em técnicas de caracterização morfológica, estrutural, mecânica, térmica e de superfície.

4.1 INTRODUÇÃO

A escolha de um material para uma determinada aplicação tecnológica é pautada nos resultados obtidos a partir das diferentes técnicas de caracterização empregadas durante o estudo do mesmo. No caso de caracterização de fibras eletrofiadas, é importante deixar claro a dificuldade em se caracterizar uma nanofibra de forma isolada, e quanto menor for o seu diâmetro, maior será a dificuldade de separação e caracterização de uma única fibra. Por isso, quando falamos de

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A morfologia das fibras pode ser avaliada através de métodos de análise por imagem. Esses métodos são amplamente utilizados e representam uma parte

essencial da caracterização morfológica de materiais na micro- e nanoescala. Os métodos de análise por imagem utilizados para a caracterização de fibras envolvem a microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM, do inglês *scanning electron microscopy*), microscopia eletrônica de transmissão (MET ou TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) e microscopia de força atômica (MFA ou AFM, do inglês *atomic force microscopy*). Todos esses métodos são capazes de fornecer imagens com elevada resolução, dependendo da magnitude de ampliação característica de cada técnica, e essas imagens fornecem informações relevantes quanto à morfologia, distribuição de tamanho e presença ou não de defeitos nas fibras, como por exemplo, defeitos na forma de contas (do inglês, *beads*).

Além das análises por imagem, é essencial a determinação da porosidade das mantas de fibras formadas. A porosidade do material pode ser interpretada como a presença de regiões vazias ao longo da estrutura da fibra, ou seja, a ausência de material na estrutura das fibras. Esses poros podem estar presentes tanto no interior das fibras quanto nas suas superfícies.² As técnicas para determinação de porosidade serão discutidas na seção 4.6 deste capítulo.

4.2.1 Microscopia óptica

A análise por microscopia óptica se baseia na utilização de uma fonte de luz na região do espectro visível e um conjunto de lentes para gerar imagens ampliada do objeto em análise. Esta técnica apresenta como vantagens a simplicidade de instrumentação e preparação da amostra. Em comparação com os microscópios eletrônicos, os microscópios óticos também apresentam a vantagem de serem de menor custo e de simples operação. A principal desvantagem dessa técnica é o baixo limite de resolução das imagens obtidas, o que praticamente impede a caracterização de nanoestruturas e nanofibras em detalhes. Assim, o microscópio óptico é usado para exames preliminares das mantas de nanofibras durante o processo de fabricação, pois pode ser utilizado na própria bancada do laboratório.³

Além das imagens por microscopia óptica convencional, também é possível fazer imagens utilizando o modo de fluorescência do microscópio ótico. Nesse modo, a imagem é captada graças à propriedade de certos compostos químicos de emitirem luz após serem excitados por luz com um comprimento de onda adequado (na faixa do ultravioleta e visível da radiação eletromagnética). Para a obtenção da imagem, a radiação em um comprimento de onda específico passará através de um condensador que focaliza a luz em um feixe muito estreito, que atingirá a amostra, que por sua vez emitirá luz. Um microscópio de fluorescência possibilita a obtenção de imagens através do uso de irradiação e filtração da luz, em vez da reflexão ou transmissão da amostra, obtida pelo microscópio ótico tradicional.

A Figura 4.1 mostra imagens de fibras eletrofiadas coaxiais de policaprolactona (PCL) e polietileno glicol (PEG), contendo o corante fluorescente laranja de acridina, obtidas

por um microscópio óptico convencional (Fig. 4.1a), e por microscopia de fluorescência (Fig. 4.1b), mostrando o núcleo de PEG vermelho.⁴ É importante salientarmos que a MO não apresenta a possibilidade de obter imagens com elevados aumentos, por isso, não é possível a aproximação para análise da morfologia de fibras individualmente.

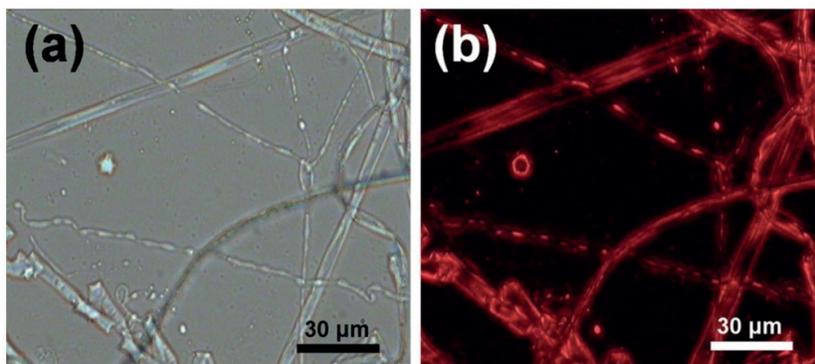


Figura 4.1. Imagens de fibras eletrofiadas coaxiais de PCL-PEG/laranja de acridina obtidas por (a) microscopia óptica convencional, e (b) microscopia de fluorescência. Reimpressa da referência ⁴. Copyright 2015 AIP Publishing.

4.2.2 Microscopia eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica são geradas por uma série de sinais obtidos através da interação da amostra com um feixe de elétrons. O microscópio eletrônico opera de maneira similar ao microscópio óptico na obtenção de imagens, porém, ao invés de utilizar um feixe de luz na região do visível como fonte de iluminação, a microscopia eletrônica utiliza um feixe de elétrons e lentes eletromagnéticas para seu controle.⁵⁻⁷ A utilização do feixe de elétrons possibilita obter imagens com melhores resoluções em maiores ampliações, sendo o método mais recomendado para análise de amostras na nanoescala.

A microscopia eletrônica pode ser dividida principalmente em microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Para a obtenção de imagens por MEV, utiliza-se um feixe de elétrons focado na superfície da amostra, o qual atua como uma sonda que varre a amostra na região a ser analisada, gerando uma série de sinais. As interações elásticas e não elásticas dos elétrons com os átomos da amostra geram elétrons secundários, elétrons Auger e retroespalhados, raios X contínuos, raios X característicos e fluorescência. Normalmente, os elétrons secundários são os usados no MEV para nos dar informações a respeito das análises morfológica, superficial e/ou composicional da amostra. Já a emissão de raios X característicos possibilita a análise da composição química da amostra.⁸⁻¹⁰

A Figura 4.2 apresenta duas imagens obtida por MEV de uma manta de nanofibras de (a) poli(óxido de etileno) (PEO) e (b) PEO carregado com clorito de sódio (NaClO_2) com um aumento de $5000\times$.⁹ Pode-se observar que existe uma distribuição de tamanhos de diâmetros entre as fibras obtidas (gráfico ao lado direito das imagens das fibras). Quanto mais homogênea for a distribuição de tamanho de diâmetros encontrados, mais uniforme serão suas propriedades. A técnica de MEV é uma poderosa ferramenta para determinar o valor médio do diâmetro das nanofibras formadas e seu grau de homogeneidade de espessura. Para isso, é necessário estimar os valores de diâmetros de nanofibras individuais empregando programas de análise de imagens apropriados. Usualmente, se realizam ao menos 30 medidas por imagem, mas quanto mais valores forem utilizados, mais precisa será a análise.⁸ Após essa contagem, constrói-se um histograma, como os apresentados na Figura 4.2, relacionando o número de fibras usadas na contagem com os diâmetros encontrados.

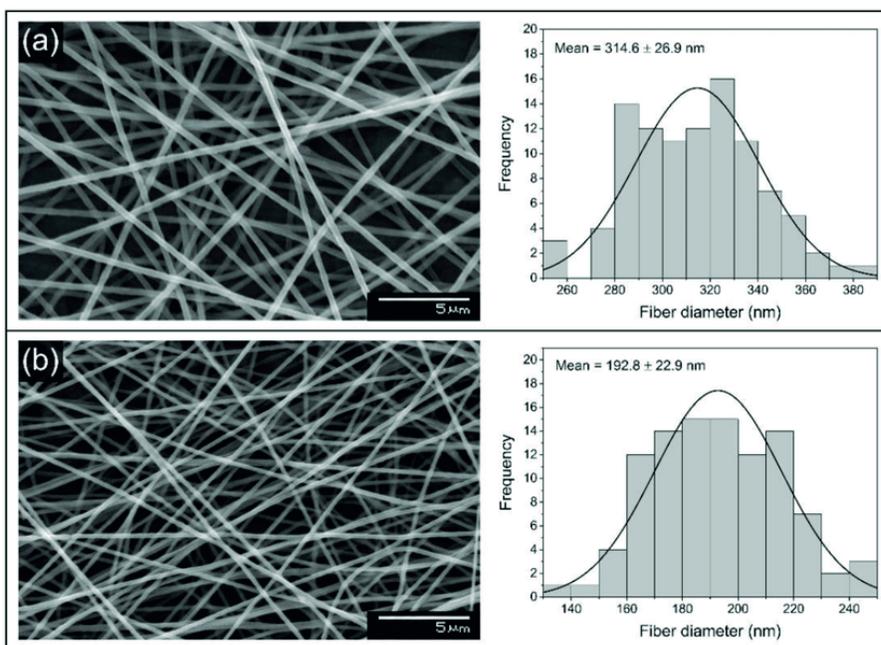


Figura 4.2. (a) Imagem de MEV de uma manta de nanofibras eletrofiadas de PEO, e (b) PEO carregado com NaClO_2 . À direita das imagens, os histogramas de distribuição de diâmetro de uma manta de nanofibras eletrofiadas. Os valores foram obtidos pela contagem manual dos diâmetros das fibras. Reimpresa da referência ⁹ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2022 B. Palcsó, *et al.*

Além da caracterização através da simples observação da imagem gerada, muitos equipamentos de MEV permitem o acoplamento de um detector de EDS (do inglês, *energy dispersive spectroscopy* – espectroscopia de energia dispersa), capaz de coletar os sinais de raios X característicos emitidos pela amostra, possibilitando a obtenção de informações

sobre a composição química da mesma. Um exemplo de um espectro de EDS pode ser observado na Figura 4.3. Essa análise química é possível devido à formação de raios X quando um elétron de alta energia interage com átomos específicos presentes na amostra, através de espalhamentos inelásticos. Quando um elétron de alta energia atinge um átomo específico, ocorrerá a ejeção de um fotoelétron de uma camada atômica mais interna e uma lacuna será formada nessa camada, a qual será preenchida por um elétron de uma camada mais externa. Quando o elétron se desloca para preencher essa lacuna, ocorre a emissão de um fóton de raios X com energia característica da referida transição. A energia dessa transição será característica da estrutura eletrônica do átomo, e por isso o uso do termo de raios X característico. Deste modo, a detecção e o tratamento destes sinais podem fornecer informações sobre a composição química da amostra, de forma qualitativa e quantitativa.^{11,12}

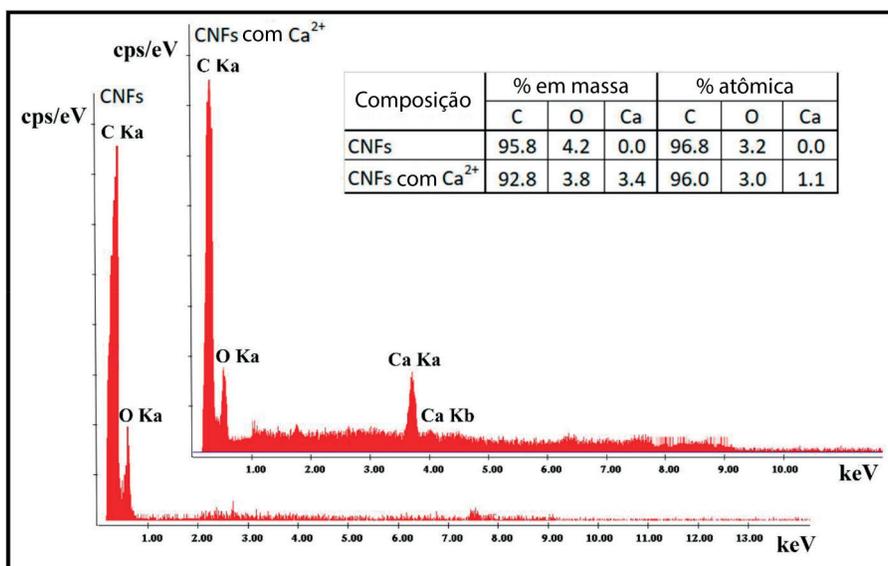


Figura 4.3. Exemplo de um espectro de EDS de nanofibras de carbono com e sem reticulação com íons Ca²⁺. Reimpressa da referência ¹⁰ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2018 M. Llorens-Gámez, *et al.*

A observação de uma única fibra é possível através de imagens com maiores aumentos, dependendo do tamanho das fibras, como mostrado na Figura 4.4. A Figura 4.4a apresenta a imagem de MEV de uma nanofibra, enquanto que a Figura 4.4b apresenta a imagem da mesma fibra por MET. Diferentemente da técnica de MEV, na qual o feixe de elétrons varre a superfície da amostra, na técnica de MET, o feixe de elétrons é capaz de atravessar a amostra, por isso é chamada de microscopia eletrônica de transmissão. Quando o feixe de elétrons atravessa a amostra, ocorre o espalhamento elástico e inelástico dos

elétrons, o que leva à formação de uma imagem de elevado contraste, como mostrado na Figura 4.4b. Como o feixe eletrônico é capaz de atravessar o material, é possível ver além da superfície das estruturas formadas. No exemplo da Figura 4.4b, cuja fibra é formada por um centro (*core*) de poliuretano termoplástico (TPU) e uma casca (*shell*) de Nomex[®], é possível ver a formação de uma fibra com duas fases, uma mais interna e outra externa, e essa é uma das grandes vantagens da utilização do MET frente ao MEV.³ Porém, deve-se ter cuidado ao optar pela técnica de MET para caracterizar nanofibras orgânicas, uma vez que o feixe de elétrons de alta intensidade pode danificar a estrutura orgânica antes mesmo de se conseguir obter a imagem de interesse.

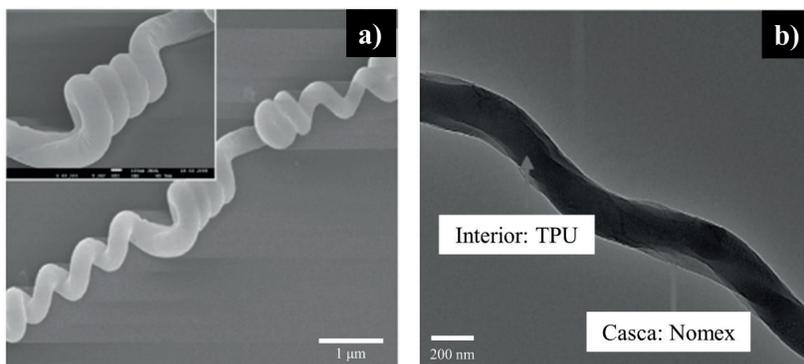


Figura 4.4. Imagens de uma nanofibra individual de poliuretano obtidas por (a) MEV e (b) MET. Adaptada da referência ³ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2012 J. Širc, *et al.*

4.2.3 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a topografia, morfologia e presença de partículas na superfície das fibras analisadas.¹¹ Assim como o MEV, as imagens são obtidas através do mapeamento da superfície da amostra. Neste tipo de microscopia, a imagem é gerada através da varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova (*cantilever*). O princípio de funcionamento da técnica baseia-se na interação que ocorre, ao longo da varredura, entre os átomos que compõem a ponta e os átomos que compõem a superfície da amostra.

A Figura 4.5 ilustra dois exemplos de imagens obtidas por MFA. Neste caso, as fibras em questão são nanofibras poliméricas de poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) (Fig. 4.5a) e RGD*-peptídeo/PLGA (Fig. 4.5b) (*RGD significa a sequência de aminoácidos Arginina-Glicina-Ácido Aspártico).¹² Nota-se que, em cada caso, foi possível obter imagens 2D (esquerda) e imagens 3D (direita), e essa é uma vantagem dessa técnica frente às técnicas de MEV e MET, possibilitando um mapeamento 3D da superfície da amostra, ainda que em áreas menores.

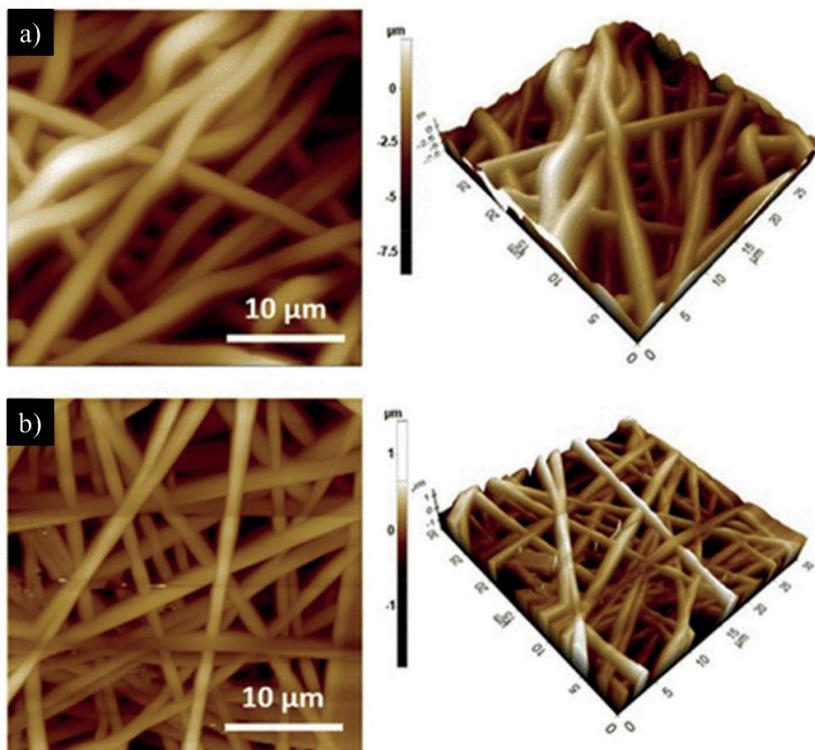


Figura 4.5. Imagens obtidas por AFM de nanofibras eletrofiadas de (a) PLGA - poli (ácido láctico-co-glicólico) e (b) RGD-peptídeo/PLGA. Adaptada da referência ¹² sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2015 Y.C. Shin, *et al.*

A técnica de MFA é muito utilizada para obtenção de imagens de superfícies de diferentes tipos de materiais. Porém, no caso de caracterização de fibras eletrofiadas, informações sobre morfologia e distribuição de tamanho são mais precisas quando obtidas por MEV ou MET.¹³

4.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Bases Teóricas

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética (luz visível, ondas de rádio, de raios X, etc.) com o material investigado. Por isto, as técnicas espectroscópicas são empregadas para o estudo de propriedades físico-químicas de diferentes materiais, incluindo fibras eletrofiadas.

O espectro eletromagnético (Figura 4.6) é geralmente dividido nas seguintes regiões: raios gamas, raios X, ultravioleta (UV), visível (Vis), infravermelho (IV), microondas e ondas de rádio. Estas radiações são ondas eletromagnéticas compostas por campos elétricos e magnéticos oscilantes, perpendiculares entre si e a sua direção de propagação.¹⁴⁻¹⁶

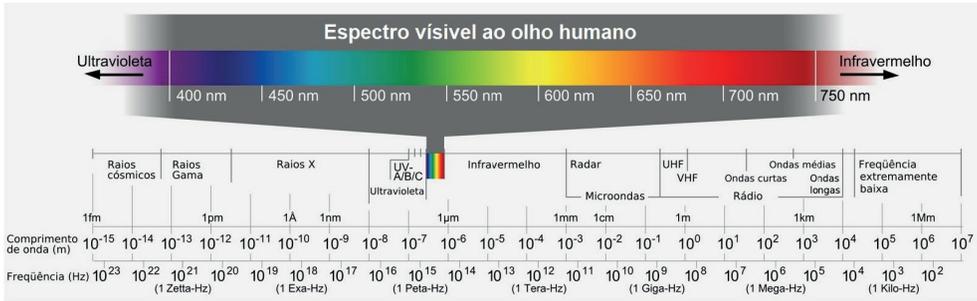


Figura 4.6. Regiões do espectro eletromagnético. Adaptada da ref. ¹⁷ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY-SA 4.0).

A relação entre a frequência de propagação da onda (ν) e o comprimento de onda (λ) da mesma é dada pela Equação 4.1:

$$\lambda \nu = c \quad (4.1)$$

sendo $c \cong 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, correspondendo a velocidade de propagação da luz no vácuo.

Como mostrado na Equação 4.2, também é possível descrever a radiação eletromagnética pelas respectivas energias do fóton (E) e número de onda ($\bar{\nu}$), o qual é definido como o inverso do comprimento de onda em centímetros, muito usado nas medidas de espectroscopia na região do infravermelho:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (4.2)$$

, onde h é a constante de Planck = $6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}$.¹⁴⁻¹⁶

4.3.2 Absorção/Transmissão

A caracterização por espectroscopia de absorção óptica é uma das técnicas mais antigas utilizadas no estudo de diversos materiais, em diferentes estados (sólido, líquido e gasoso).¹⁴⁻¹⁶ Na Figura 4.7a está representado o processo de absorção óptica, onde o elétron inicialmente no estado fundamental (E_0), é excitado passando para um nível de maior energia (E_1) por meio da absorção de um fóton de energia $h\nu$, sendo ν a frequência do fóton absorvido. Esta transição só ocorre se o valor de $h\nu$ for maior ou igual a $\Delta E = E_1 - E_0$. Desta forma, a absorção se dá devido à interação dos fótons de luz com a estrutura eletrônica e de ligação dos átomos, íons ou moléculas que constituem o material.

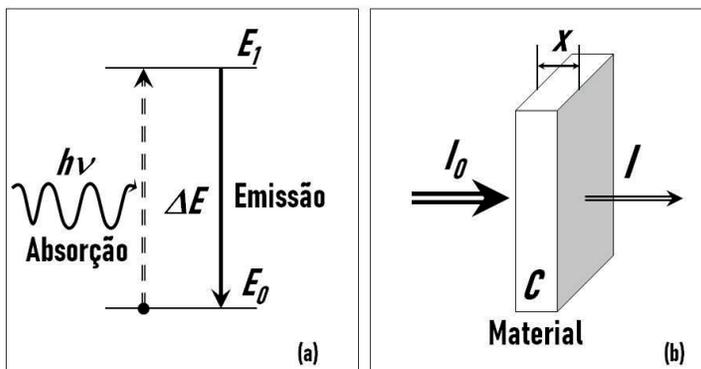


Figura 4.7. (a) Diagrama de níveis de energia mostrando os processos de absorção e emissão (luminescência). (b) Representação do processo de absorção em uma amostra com espessura x e concentração C .

O processo de absorção óptica depende de vários fatores: a quantidade de luz incidente (I_0), a quantidade de luz refletida (I_r) e absorvida pelo material, a energia de fóton ($\Delta E = h\nu$), a espessura da amostra (x) e a concentração de espécie absorvente (C). Estes fatores serão responsáveis pela quantidade de luz transmitida (I), como mostrado na Figura 4.7b.¹⁴⁻¹⁶ Duas são as formas mais comuns de expressar a relação entre I_0 e I :

i) pela transmitância, conforme Equação 4.3:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.3)$$

e, ii) pela absorbância (A), usada em medidas quantitativas e definida como:

$$A = -\log T \quad (4.4)$$

A transmitância percentual (%T) também é usada:

$$\%T = T \times 100\% \quad (4.5)$$

Outra forma de representar a absorbância é por meio da Lei de Lambert-Beer, levando em consideração os parâmetros C , L e α , sendo C a concentração de espécies absorvedoras de luz na amostra, L sua espessura (ou caminho óptico) e α a absortividade molar da substância, como mostrado na Equação 4.6:¹⁵

$$A = \alpha CL \quad (4.6)$$

Os espectrofotômetros ópticos trabalham de diferentes modos para medir a absorbância ou transmitância. Inúmeros são os possíveis arranjos experimentais para montagem de um espectrofotômetro para medidas de absorção. A Figura 4.8 mostra duas alternativas de configurações, sendo os espectrofotômetros de feixe único (Fig. 4.8a) e feixe duplo (Fig. 4.8b), respectivamente.¹⁴

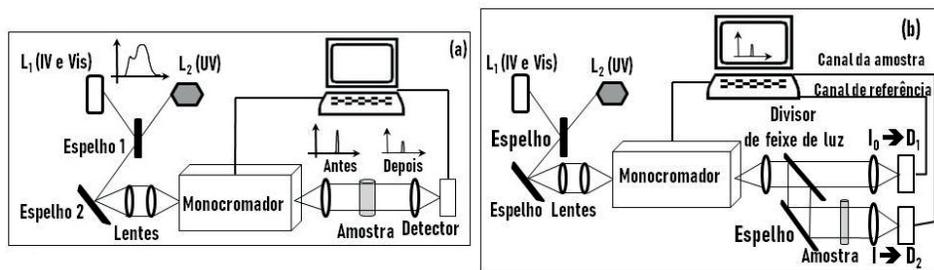


Figura 4.8. Arranjo experimental de espectrofotômetros de absorção (a) de feixe único e (b) de feixe duplo.

Os elementos básicos que compõem um espectrofotômetro são os mesmos para ambos os modos, como mostrado na Figura 4.8. Inicialmente, há as fontes de luz (L_1 e L_2), que geralmente são lâmpadas de tungstênio para as regiões Vis e IV, e lâmpadas de deutério para região UV. A luz emitida pelas lâmpadas é focalizada na entrada de um monocromador, o qual tem a função de selecionar uma única frequência (comprimento de onda) e focalizar sobre a amostra analisada. Posteriormente, para medir a intensidade de cada feixe monocromático (que passou pela amostra), há um detector, que normalmente é uma fotomultiplicadora para detecção na região do UV-Vis, e uma célula de sulfeto de chumbo (PbS) para detecção na região do IV. Finalmente, utiliza-se um computador que mostra e grava o espectro de absorção. O principal problema do espectrofotômetro de feixe único (Fig. 4.8a) é o fato de que os espectros podem ser afetados espectral e temporalmente, devido à variação na intensidade de luminosidade das lâmpadas. Assim sendo, foram desenvolvidos os espectrofotômetros de feixe duplo, para contornar estes efeitos (Fig. 4.8b). O principal diferencial deste espectrofotômetro é o divisor de feixe de luz, que garante dois feixes com intensidade iguais, I_0 e I , sendo um para referência e o outro para a amostra, respectivamente, como mostrado na Figura 4.8b. Os dois sinais são detectados pelos detectores, D_1 e D_2 , garantindo assim, que as variações de intensidade do feixe iluminador afetem ambos os feixes da mesma maneira, tornando mínimo os efeitos na absorção resultante.^{14,16}

A natureza, em geral, opaca das fibras eletrofiadas dificultam a obtenção direta dos espectros de absorção e de transmitância destes materiais. Por isto, uma alternativa para o estudo das propriedades ópticas das fibras, na região do UV-Vis e IV próximo é usar o modo

de refletância no espectrofotômetro. No trabalho desenvolvido por Zhi e colaboradores,¹⁸ por exemplo, medidas de refletância foram realizadas para caracterizar nanofibras de poliimida (PI). Neste trabalho, quatro membranas de nanofibras de PI (PI-1, PI-2, PI-3 e PI-4) com diferentes micromorfologias e diâmetros foram preparadas ajustando-se os parâmetros de solução (concentração do polímero) e eletrofiação (tensão e diâmetro do capilar). As membranas com alta brancura e alta refletividade foram investigadas como candidatas à materiais refletores, usados em dispositivos como diodo colorido emissor de luz (LED) UV de alto desempenho. Na Figura 4.9 é possível observar a influência das propriedades das nanofibras na intensidade de luz refletida. Os valores de refletância em 457 nm (R457) das membranas diminuíram na seguinte ordem: PI-2 (91,3%) > PI-1 (90,4%) > PI-3 (90,2%) > PI-4 (89,5%). Os menores diâmetros obtidos para as amostras com menor concentração polimérica (PI-1 e PI-2) foram favoráveis para o aumento dos valores de R457. Estes resultados associados às demais propriedades analisadas destas amostras, ao longo do artigo, mostram que as nanofibras de PI são promissoras e atendem aos requisitos para obtenção de LEDs UV de alta potência.

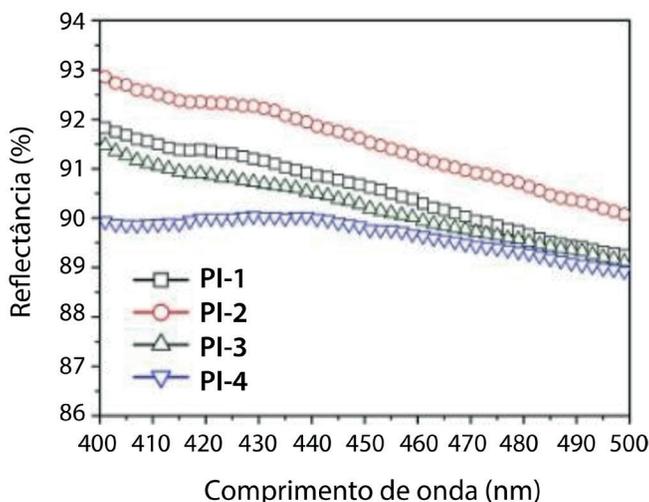


Figura 4.9. Espectros de refletância das membranas de nanofibras poliméricas de PI (PI-1, PI-2, PI-3 e PI-4) com diferentes micromorfologias e diâmetros. Adaptada da referência ¹⁸ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2021 X. Zhi, *et al.*

4.3.3 Luminescência

Ao submeter um material absorvedor a algum tipo de radiação, este absorve energia, e é levado a um estado excitado, como mostrado na Figura 4.7a. Porém, após um determinado tempo, que pode ser da ordem de nanossegundos ou até segundos,^{14,16} o sistema retorna ao seu estado fundamental de energia, podendo emitir espontaneamente fótons. Este processo recebe o nome de luminescência.¹⁶ Vários são os tipos de luminescência, os quais estão relacionados aos diferentes mecanismos de excitação, por

exemplo: catodoluminescência (elétrons), fotoluminescência (luz), termoluminescência (calor), radioluminescência (raios X, α , β e γ), eletroluminescência (campo elétrico ou corrente), quimioluminescência e bioluminescência (reações químicas), entre outros.¹⁶

Em geral, as medidas de luminescência são realizadas em um fluorímetro, o qual pode apresentar diferentes arranjos experimentais. A Figura 4.10 mostra um esquema de um fluorímetro típico, onde os principais componentes ópticos estão destacados. Inicialmente, a excitação da amostra a ser analisada é realizada pelas fontes de excitação (lâmpada), em conjunto com um monocromador, o qual tem a função de selecionar o comprimento de onda de excitação único (λ_{Exc}), mantendo-o fixo. O conjunto lâmpada e monocromador pode ser substituído por um LASER, fonte monocromática, como destacado na Figura 4.10. A luz emitida pela amostra é coletada pelo conjunto de lentes e focalizada na entrada do segundo monocromador (emissão, ver Figura 4.10). E por fim, na saída do monocromador, tem-se um detector específico, para região espectral analisada (UV, Vis ou IV), integrado a um computador para aquisição dos dados.¹⁴ Desta forma, nas medidas de luminescência, o comprimento de onda de excitação permanece fixo (λ_{Exc}) e a intensidade da fotoluminescência é medida em diferentes comprimentos de onda, variando a faixa espectral no monocromador de emissão.

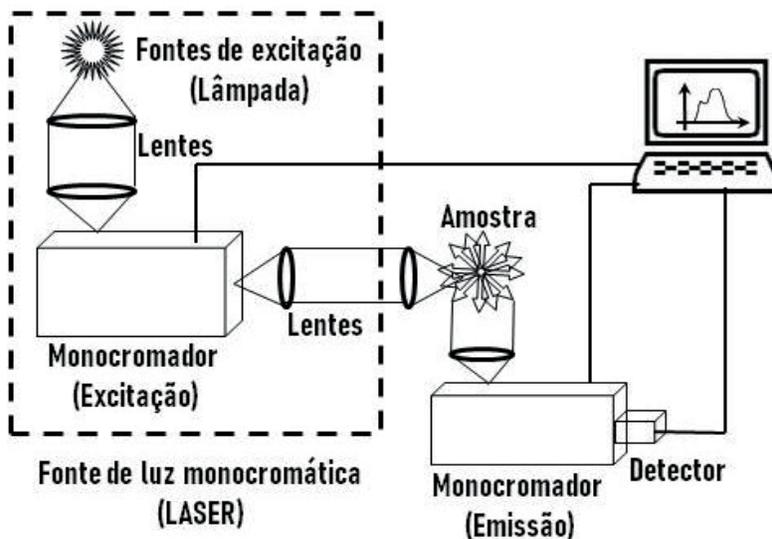


Figura 4.10. Diagrama esquemático com os principais elementos para medida de espectros de luminescência.

O arranjo experimental das medidas de luminescência também permite obter os espectros de excitação das amostras, uma alternativa quando as amostras estudadas não permitem medidas de absorção. Para isto, basta variar a posição dos elementos do fluorímetro. Durante a obtenção dos espectros de excitação, se faz necessário fixar um

comprimento de onda (λ_{Obs}) no monocromador de emissão, enquanto o comprimento de onda de excitação é variado em uma faixa espectral específica no monocromador de entrada (excitação), justamente o oposto da montagem citada anteriormente para obtenção do espectro de luminescência.

A Figura 4.11 mostra a diferença entre os espectros de luminescência coletados para amostras obtidas por diferentes técnicas de nanoestruturação. Neste caso, espectros de luminescência das nanofibras de poli(metil metacrilato) (PMMA) dopado com 0,25% de polifluoreno (PFO) obtidas por eletrofição (linha sólida), e filme fino (linha tracejada) obtidos pelo método spin-coating com a mesma composição de PMMA e PFO, foram obtidos com λ_{Exc} fixo em 390 nm para ambos os casos.¹⁹ É possível, observar que devido à mudança conformacional há presença de um pico de emissão em 410 nm, no espectro produzido pela amostra das nanofibras eletrofiadas, o qual não está presente no espectro de luminescência da amostra do filme fino.¹⁹

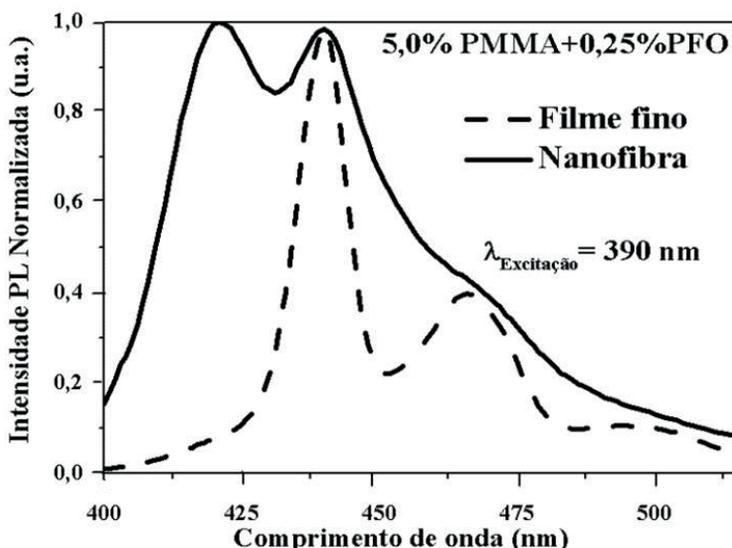


Figura 4.11. Espectros de Fotoluminescência de nanofibras (linha sólida) e filme fino (linha tracejada) de PMMA dopada com 0,25% PFO sob excitação em λ_{Exc} =390 nm. Adaptada com permissão da referência ¹⁹. Copyright 2017 Wiley Periodicals, Inc.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é composto por um interferômetro de Michelson, como mostrado na Figura 4.12a. É possível observar que o sistema é formado por uma fonte de luz monocromática (LASER), cujo feixe de luz produzido é dividido em dois feixes pelo divisor de feixes, cada um com 50% da intensidade original. Um feixe é direcionado para o espelho fixo e reflete de volta para o divisor de feixe, e parte desta luz é refletida até o detector. O outro feixe que foi direcionado

inicialmente para o espelho móvel é refletivo novamente até divisor de feixe, e parte desta luz também é refletida até o detector.¹⁴⁻¹⁶ Se a posição dos espelhos fixo e móvel é tal que os feixes percorrem a mesma distância, antes de chegar ao detector, os dois feixes estão em fase, e a interferência é construtiva. Entretanto, se a distância percorrida pelos feixes refletidos pelos espelhos for diferente, os mesmos estarão fora de fase, cancelando um ao outro (interferência destrutiva). Desta forma, à medida que o espelho móvel percorre uma determinada distância, um interferograma é formado, variando a intensidade da radiação que chega no detector. O interferograma contém todas as informações fornecidas pelo espectrômetro de acordo com algumas condições, todavia essas informações não se apresentam de forma muito útil. Por isto, se faz necessário a conversão em um espectro, relacionando-se as intensidades com as respectivas frequências, por meio da transformada de Fourier. Assim sendo, o interferograma é, formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências, que chegam ao espectrômetro e possuem as informações espectrais da amostra analisada, a qual é interceptada pelos feixes de luz refletidos (Figura 4.12a).¹⁴⁻¹⁶

A Figura 4.12b mostra o espectro de absorção na região do infravermelho de nanofibras eletrofiadas de PMMA contendo 0,5% de PFO. O espectro é apresentado em transmitância *versus* número de onda (cm^{-1}) e foi obtido em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Estes equipamentos permitem obter os espectros de transmitância *versus* comprimento de onda, absorvância *versus* número de onda ou comprimento de onda. Em geral, o número de onda é usado na espectroscopia de IV devido à proporcionalidade direta entre esta grandeza, energia e frequência. Os picos observados no gráfico se referem à frequência de radiação absorvida, e é por sua vez a frequência de vibração molecular responsável pelo processo de absorção.¹⁹ No caso apresentado não foi observada diferença entre as amostras dopadas com PFO (linha vermelha) e não dopadas (linha preta), o que está associado a baixa concentração do dopante.¹⁹

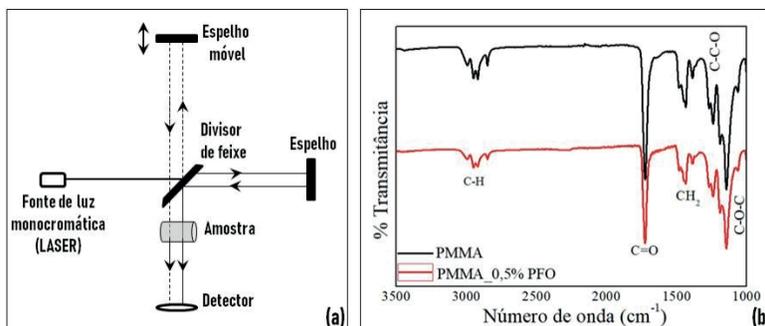


Figura 4.12. (a) Diagrama esquemático com os principais elementos de um espectrômetro de FTIR (b) Espectro de absorção infravermelha de nanofibras de poli (metil metacrilato) (PMMA) contendo 0,5% polifluoreno (PFO). Registrado com espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Adaptada com permissão da referência ¹⁹. Copyright 2017 Wiley Periodicals, Inc.

4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) é outra técnica espectroscópica que pode ser empregada para avaliação das propriedades químicas da superfície de nanomateriais, incluindo micro/nanofibras eletrofiadas. A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico, no qual fotoelétrons são gerados após a irradiação da superfície de um material com radiação eletromagnética monocromática, no caso específico da técnica, uma fonte de raios X operando geralmente em 15 kV.^{20,21}

Durante o experimento, os átomos da superfície do material são excitados pela fonte de raios X de energia (E_{ex}), fazendo com que os fotoelétrons do material sejam ejetados, ou seja, ocorre o processo de fotoionização (Equação 4.8):^{22,23}



, onde X representa o átomo no estado fundamental e X^+ no seu estado excitado. Cada elétron de um átomo possui uma energia de ligação (E_b) característica e, para que o processo de fotoionização ocorra, é necessário que o átomo absorva uma quantidade de energia igual ou maior à energia da ligação a ser ionizada. A energia cinética (E_c) do fotoelétron gerado pode ser calculada pela Equação 4.9:²³

$$E_c = E_{ex} - E_b - \varphi \quad (4.9)$$

, onde φ é a função trabalho do espectrômetro.

Dessa forma, durante a medida de XPS, mede-se a intensidade dos fotoelétrons gerados em função de sua energia cinética. Como os valores de E_{ex} e φ são conhecidos, a energia cinética pode ser convertida em energia de ligação, que é a propriedade atribuída ao eixo x do espectro. As fontes de raios X comumente empregam radiação Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) ou Al K α ($h\nu = 1486,3$ eV), o que implica em uma energia cinética para os fotoelétrons gerados na faixa de 0 a 1000 eV.²⁴ Com isso, a técnica pode ser aplicada para a detecção e quantificação de qualquer elemento químico, exceto hidrogênio e hélio, com sensibilidade de detecção de 0,1-1 at.%.²² Cada elemento produz um conjunto de picos característicos no espectro de XPS. Esses picos correspondem à configuração eletrônica dos elétrons nos átomos, por exemplo, 1s, 2s, 2p, 3s, etc. A técnica também possibilita a diferenciação entre os estados de oxidação de um elemento. Além disso, é possível identificar ligações/interações químicas entre elementos, devido à ocorrência de pequenas mudanças no espectro ao redor dos picos correspondentes aos elementos ligados.²¹⁻²⁴ Portanto, a técnica de XPS pode fornecer informação não apenas sobre a composição

dos elementos na superfície, mas também sobre o ambiente químico de cada elemento da amostra estudada. É importante destacar que a penetração da radiação é da ordem de 10 nm, por isso a técnica é considerada uma ferramenta única para caracterização de superfícies.²⁴

GhavamiNejad *et al.*,²⁵ por exemplo, utilizaram a técnica de XPS para caracterizar a superfície de nanofibras de poli(metil metacrilato-co-dopamina metacrilamida) (MADO) antes (Fig. 4.13a) e após (Fig. 4.13b) o processo de funcionalização com nanopartículas de prata (AgNPs). Como pode ser observado na Figura 4.13c, o espectro de XPS das nanofibras de MADO apresenta apenas picos associados a C 1s (285 eV), O 1s (531 eV) e N 1s (399 eV). Por outro lado, o espectro das nanofibras funcionalizadas exibe os picos relacionados a C 1s, N 1s, O 1s, Ag 3d e Ag 3p (Ag 3p_{5/2}, Ag 3p_{3/2}), confirmando a presença do elemento prata na superfície das nanofibras. No detalhe do espectro podem ser observados dois picos, aproximadamente em 368 e 374 eV, os quais são atribuídos às energias de ligação Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2}, respectivamente. A separação entre os picos associados ao nível 3d da Ag é de 6,0 eV, o que indica que o estado de oxidação da prata presente nas AgNPs era zero. Além disso, os autores empregaram a técnica para determinar que porcentagem em peso de AgNPs nas nanofibras era de 1%.

Diversos trabalhos na literatura têm relatado o emprego da técnica de XPS para caracterização de diferentes tipos de fibras eletrofiadas possibilitando, por exemplo: identificar a presença de diferentes grupos funcionais em fibras poliméricas,^{26–29} confirmar a incorporação de agentes ativos,^{30,31} identificar a formação de estruturas do tipo núcleo-casca (do inglês, *core-shell*),^{32,33} confirmar a dopagem de fibras inorgânicas com diferentes elementos químicos^{34,35} e acompanhar o processo de funcionalização com diferentes nanomateriais.^{36–39}

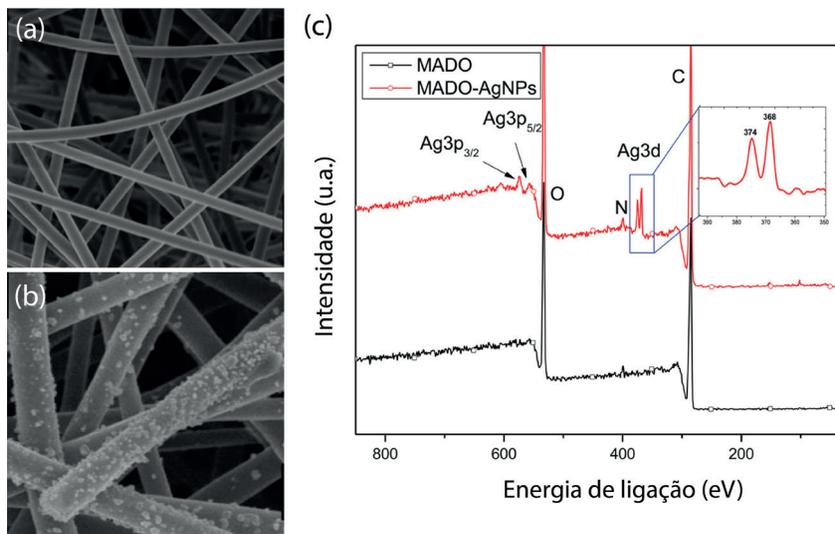


Figura 4.13. Imagens de MEV das nanofibras de (a) MADO e (b) MADO-AgNPs. (c) Espectro de XPS para as nanofibras de MADO (linha preta) e MADO-AgNPs (linha vermelha). No detalhe é apresentado o espectro de XPS do nível 3d da Ag para a fibra funcionalizada. Adaptada com permissão da referência ²⁵. Copyright 2015 American Chemical Society.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Materiais na nanoescala usualmente apresentam propriedades mecânicas superiores em comparação com os materiais massivos (*bulk*), podendo-se observar melhora na resistência ao impacto, no módulo de elasticidade e na tenacidade do material com a redução do tamanho da escala micro para nano. A alta cristalinidade presente nas nanofibras e o maior grau de orientação molecular são as principais razões associadas para esse efeito.^{40,41} É possível encontrar na literatura vários trabalhos que comprovam essa correlação. Por exemplo, Chew *et al.*⁴² mostrou que o módulo de elasticidade de fibras de policaprolactona (PCL) passou de 300 para 3200 MPa e a resistência à tração de 20 para 200 MPa quando o diâmetro da fibra foi reduzido de 5 μm para algo em torno de 250 nm. Resultados semelhantes também foram encontrados para nanofibras de poliâmidas, poliimidas e de carbono.^{43–45}

A caracterização mecânica de fibras é desafiadora devido ao seu diâmetro muito pequeno, pois sistemas de testes mecânicos comerciais são eficazes para testar fibras com no mínimo 10 μm de diâmetro. Tais sistemas não são adequados para testar fibras ultrafinas devido a alguns desafios, como a dificuldade de manipulação de fibras extremamente pequenas. Devido à essa dificuldade, a caracterização das propriedades mecânicas é frequentemente feita utilizando-se a manta de nanofibras.⁴⁶

Testes de tensão *versus* deformação são os mais empregados para caracterizar nanofibras. Este tipo de teste pode ser considerado o mais difícil de realizar, dentre as caracterizações mecânicas, pois é necessária a manipulação direta da fibra. Há uma certa

dificuldade em prender a amostra de forma adequada, evitando que a fibra escorregue ou se rompa. Devido ao pequeno tamanho da amostra, as garras mecânicas convencionais não são adequadas para prender as duas pontas da fibra. Além disso, o alinhamento da amostra é essencial, pois o desalinhamento entre o eixo da amostra e a direção do carregamento pode resultar em momento de flexão indesejado, e isso pode levar à falha prematura da amostra.⁴⁷ Uma das alternativas neste caso é a utilização da manta em vez de uma única fibra. Neste caso, de forma padrão, o corpo de prova composto pela manta de nanofibras é obtido no formato que melhor se ajusta ao equipamento de ensaio universal, e então ocorre aplicação da tensão de forma lenta e contínua até a fratura da manta. A deformação (ϵ) é calculada através do alongamento da manta até o início da ruptura (em relação ao seu tamanho inicial), e a tensão (s) é obtida usando a força que foi empregada para que ocorresse a deformação (para uma dada área de seção transversal do material).

Outra técnica de caracterização mecânica que pode ser aplicada às nanofibras é a análise dinâmico mecânica (DMA, do inglês *Dynamic Mechanical Analysis*),⁴⁸ que determina suas propriedades viscoelásticas através de deformações oscilatórias que ocorrem devido às solicitações do tipo tração, flexão ou compressão. Essas análises também podem ser realizadas com mudanças de temperatura do sistema.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As análises térmicas mais utilizadas para caracterização de fibras eletrofiadas, bem como para a maioria dos materiais, são as técnicas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA, do inglês *differential thermal analysis*) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*). Tais análises consistem no estudo do comportamento do material quando este é submetido à mudanças de temperatura realizadas de maneira controlada.^{48,49} Dessa maneira, através da realização da caracterização térmica, é possível obter informações quantitativas das mudanças físicas e químicas que os materiais experimentam em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou mesmo em função do tempo, quando em condições isotérmicas.⁵⁰ Especificamente, através das análises térmicas citadas, pode-se obter informações quanto à perda de massa do material em função da temperatura (refletindo na estabilidade térmica), informações sobre a composição e pureza da amostra, bem como alterações nas mudanças físicas do material, como fusão, cristalização ou transição vítrea (T_g).⁵⁰

4.5.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada

Na TG, o parâmetro medido é a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo.^{48,50} Os experimentos são executados com o auxílio de uma termobalança (microbalança), acoplada a um forno, que permite a pesagem da amostra de maneira contínua em função da variação de temperatura.⁴⁸ As alterações na massa da

amostra em função da temperatura podem decorrer de transformações como absorção, adsorção, dessorção, vaporização, sublimação, decomposição, oxidação ou redução e, a partir desses experimentos, informações quanto a estabilidade térmica e à composição da amostra podem ser obtidas através de curvas termogravimétricas (gráfico de massa (%) *versus* temperatura), como mostrado na Figura 4.14a. Já na DTG, a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Assim, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG (Fig. 4.14b)

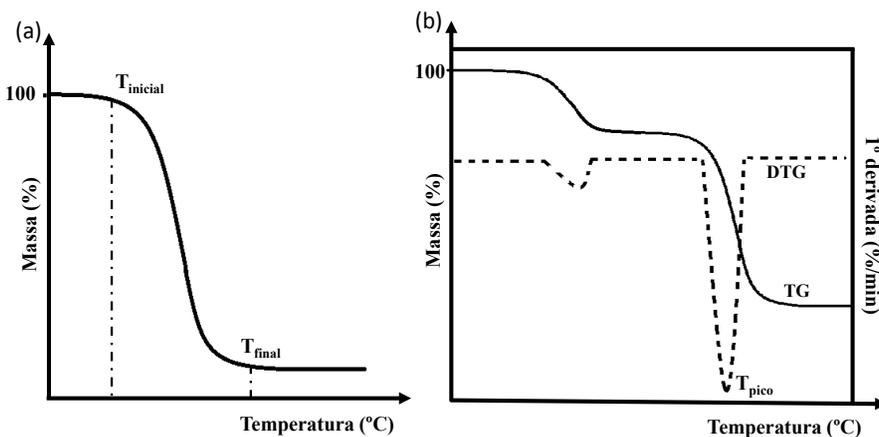


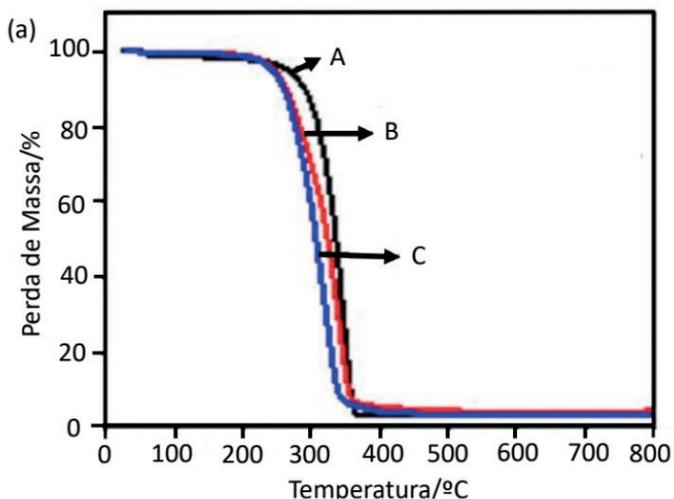
Figura 4.14. (a) Representação de uma curva típica de TG de decomposição térmica de um material e (b) curva TG e DTG para material com dois estágios de decomposição.

Na curva da Figura 4.14a são identificadas duas temperaturas importantes: $T_{inicial}$, que é definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa (decomposição), e T_{final} , que é definida como a menor temperatura que indica que a variação de massa foi concluída (decomposição encerrada). A curva apresentada exibe um único estágio de decomposição. Na Figura 4.14b são apresentadas as curvas TG e DTG para um material que apresenta decomposição em dois estágios. A curva DTG mostra a temperatura, denotada por T_{pico} , em que a taxa de variação de massa é máxima, ou seja, onde a velocidade de decomposição térmica do material é máxima. A área sob a curva é diretamente proporcional à variação de massa sofrida pela amostra.⁴⁹

Os principais componentes de um equipamento de TG são a balança registradora, forno, porta-amostra, sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, um controlador da atmosfera do forno e um sistema de registro. A taxa de aquecimento do forno é controlada por um programador de temperatura que é aferido por meio de um sensor termopar, posicionado o mais próximo possível da amostra.⁴⁹ Os resultados de TG sofrem influência de fatores instrumentais como a atmosfera de análise, a geometria do forno, a localização da balança em relação ao forno, a taxa de aquecimento ou resfriamento, entre outros, bem como de fatores inerentes à amostra como tamanho da partícula, o tamanho,

composição, formato e compactação da amostra, a condutividade térmica do material, a quantidade de água presente, entre outros. Assim, a definição dessas condições e a adequada preparação da amostra são essenciais para minimizar erros na obtenção das curvas.⁵¹

A TG é muito utilizada para caracterização térmica de fibras eletrofiadas, podendo ser empregada para determinação da estabilidade térmica,⁵²⁻⁵⁵ da composição/pureza das fibras,^{53,54} bem como para estimativa da quantidade de material existente em nanofibras compostas por mais de um material.⁵⁵ A Figura 4.15a mostra curvas de TG para fibras eletrofiadas produzidas por fiação uniaxial, coaxial e triaxial, formadas pelos polímeros PLGA, PLGA-gelatina e PLGA-gelatina- PCL, respectivamente.⁵⁴ Um único evento de perda de massa foi observado para todas as fibras formadas, centrado por volta de 200-400 °C. Já a temperatura crítica de perda de massa (temperatura onde a perda de massa é maior) diminuiu de aproximadamente 266 °C para 250 °C e 244 °C para as fibras uniaxial, coaxial e triaxial, respectivamente. As alterações na temperatura crítica de perda de massa demonstram que as curvas TG são sensíveis às diferenças na composição de fibras eletrofiadas. Já a Figura 4.15b apresenta curvas de TG de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs), nanofibras de poliamida 6 (PA6)/polianilina (PANI) e de nanofibras de PA6/PANI_ZnO.⁵⁵ Neste trabalho, o comparativo do comportamento térmico obtido para os diferentes materiais foi utilizado para estimar a porcentagem de ZnO NPs incorporadas às nanofibras poliméricas. No gráfico pode-se observar que a decomposição térmica das nanofibras de PA6/PANI e PA6/PANI_ZnO ocorre na temperatura compreendida entre 350 e 500 °C, enquanto para as ZnO NPs a degradação ocorre apenas a partir de 860 °C. Devido à diferença no patamar final de porcentagem de perda de massa observado para as amostras de PA6/PANI e PA6/PANI_ZnO foi possível estimar que as nanofibras formadas por PA6/PANI_ZnO continham cerca de 4% de ZnO NPs.



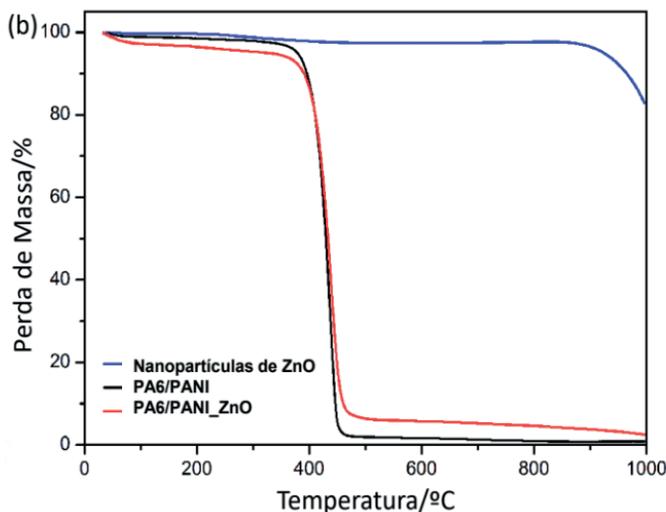


Figura 4.15. (a) Curvas de TG de fibras eletrofiadas formadas por PLGA (50:50) (A), fibras coaxiais de PLGA (50:50) e gelatina (B) e fibras triaxiais de PLGA (50:50), gelatina e PCL. Adaptada da referência ⁵⁴ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2020 N. Nagiah, *et al.* (b) Curvas de TG de Nanopartículas de ZnO, Nanofibras de poliamida (PA6)/ polianilina (PANI) e nanofibras de PA6/PANI_ZnO. Adaptada com permissão da referência ⁵⁵. Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry.

4.5.2 Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial

DTA e DSC são métodos que se baseiam na medição de propriedades físicas em função de condições controladas de temperatura, sendo que ambas as técnicas monitoram eventos de troca de calor, sejam endotérmicos ou exotérmicos.^{48,49} Ambas as técnicas são empregadas para estudar transições de fase sob influência de diferentes atmosferas, temperaturas e diferentes taxas de aquecimento/resfriamento.

A DTA consiste na medição da diferença de temperatura entre a amostra analisada e um material de referência (termicamente inerte) quando ambos são submetidos a uma programação de variação de temperatura controlada. A análise é realizada em relação ao calor envolvido nas transformações, onde a variação de temperatura é determinada em função da condutividade térmica e da densidade da amostra.⁴⁹

A DSC é uma técnica utilizada para avaliar o fluxo de calor (liberado ou absorvido) na amostra, advinda de alterações físicas ou químicas, em função da temperatura (durante o aquecimento ou resfriamento) da amostra.⁴⁸ A partir dos resultados de DSC podem ser obtidas importantes informações sobre o comportamento térmico das amostras, tais como, determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c) e também medidas quantitativas como calor específico (c_p), calor de cristalização (ΔH_c), calor de reação (ΔH_r) e calor de fusão (ΔH_f) da amostra.⁴⁸

Tanto nas análises por DTA quanto por DSC, a área da curva (pico) é diretamente proporcional à variação de entalpia (ΔH) do evento térmico. A diferença entre as técnicas é que a DSC é um método calorimétrico onde a diferença de energia é obtida, enquanto na DTA a diferença de temperatura é determinada. Além disso, a DSC é considerada uma técnica quantitativa, ao contrário do DTA.^{48,49,56} Dois tipos de curvas de DSC podem ser obtidas: DSC por compensação de potência e DSC por fluxo de calor. Nas análises obtidas a partir de DSC por fluxo de calor, as curvas relacionadas ao processo endotérmico são descendentes (voltadas para baixo), enquanto aquelas relacionadas ao processo exotérmico são ascendentes (voltadas para cima), conforme mostrado na Figura 4.16. Já nas análises obtidas a partir de DSC por compensação de potência, o contrário é observado.

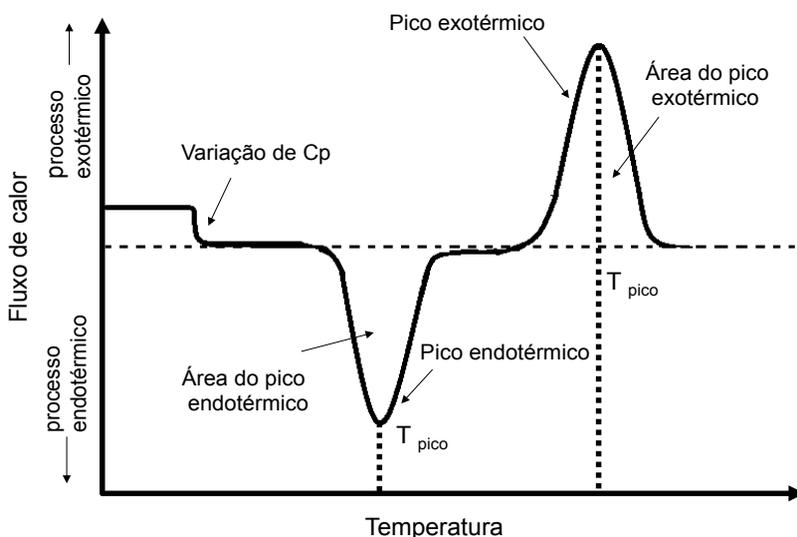


Figura 4.16. Representação de uma curva típica de DSC de fluxo de calor em função da temperatura.

Assim como a TG, a DSC é muito utilizada para determinação da estabilidade e degradação térmica de nanomateriais, incluindo as fibras eletrofiadas.⁵⁰ Conforme mencionado anteriormente, a técnica pode ainda ser utilizada para mensurar transições de fase tais como fusão, cristalização e T_g dos materiais formadores das fibras eletrofiadas, através das variações de entalpia.⁵⁷⁻⁵⁹ A Figura 4.17a mostra curvas de DSC obtidas para nanofibras eletrofiadas de poli (álcool vinílico) (PVA) contendo nanocristais de celulose (CNC). Para as nanofibras compósitas (PVA/CNC), os números de 2 a 10 são referentes a porcentagem de CNC contidas nas nanofibras. O pico endotérmico observado no gráfico (Fig. 4.17a) é relacionado à temperatura de fusão (T_m) dos materiais e, conforme pode-se observar, há um leve deslocamento na T_m (de 226 °C para 220 °C), com o aumento da concentração de CNC nas nanofibras. A Figura 4.17b mostra a porcentagem de

crystalinidade das amostras, calculada a partir da entalpia de fusão (H_f) obtida através das curvas de DSC. Pode-se observar que a temperatura de fusão e a cristalinidade das nanofibras compósitas (PVA/CNC) foram menores do que aquelas das nanofibras de PVA pura e de PVA em pó. Tal comportamento ocorre, devido à limitação no alinhamento da cadeia polimérica do PVA pela formação de ligações de hidrogênio com os CNC.⁵³

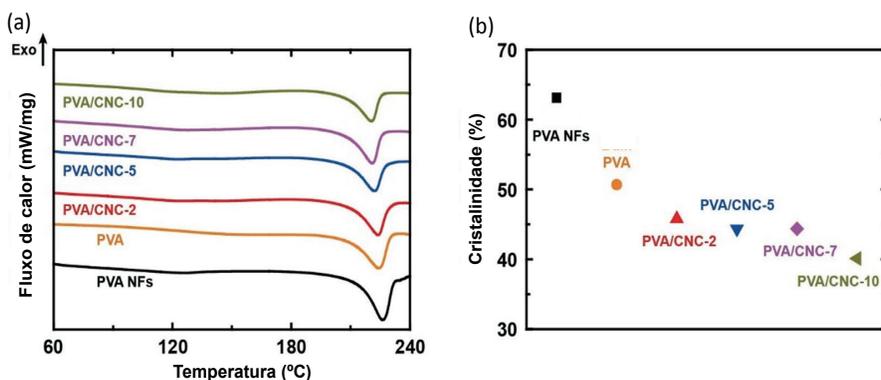


Figura 4.17. (a) Curvas de DSC e (b) porcentagem de cristalinidade do PVA (em pó), de nanofibras de PVA, e de nanofibras de PVA/CNC, com diferentes proporções de CNC. Adaptada da referência ⁵³ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2019 Y. Park, *et al.*

4.6 OUTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1 Análise da porosidade e área superficial

Dentre as características estruturais apresentadas por fibras eletrofiadas, a elevada razão área superficial/volume e a porosidade (sendo que estes podem ser observados na superfície das nanofibras ou serem formados quando as fibras da manta se interconectam) configuram-se como características altamente atrativas. Tais características tem efeito determinante no desempenho das fibras, especialmente em algumas áreas, como no desenvolvimento de sensores e biossensores, em aplicações biomédicas, tecnológicas e ambientais.^{60,61} As técnicas mais empregadas para caracterização da porosidade, bem como da área superficial das fibras, incluindo a determinação da quantidade, distribuição e tamanho dos poros presentes na estrutura, são as técnicas de microscopia (tratadas em detalhes na seção 4.2) e técnicas de porosimetria, sendo o mais conhecido e utilizado o método de adsorção BET (Brunauer-Emmett-Teller).⁶² Esse método, que leva o nome dos três pesquisadores envolvidos no seu desenvolvimento, se baseia na adsorção física de moléculas de gás em amostras de nanofibras sob pressão controlada, sendo o nitrogênio (N_2) o gás mais comumente empregado. O método BET é considerado uma extensão do modelo matemático desenvolvido por Irving Langmuir para adsorção de

monocamadas e multicamadas.⁶³ De maneira resumida, o gás é inserido no equipamento sob pressão controlada e adsorvido na amostra a temperatura constante. Após isso, é realizada a correlação matemática entre o volume de gás inserido, a pressão empregada e a velocidade que o gás leva para ocupar todos os espaços vazios (poros) da amostra a uma dada temperatura. Através dessa correlação, é possível obter informações sobre a área de superfície e o volume dos poros contidos na amostra.⁶³

A Figura 4.18 mostra isotermas de sorção de N_2 obtidas através de análise BET para nanofibras porosas de poliacrilonitrila (PAN) e β -ciclodextrina (β -CD).⁶⁴ No gráfico é possível observar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. Além das isotermas, após o ensaio, a análise fornece a área de superfície, o volume do poro e a média do tamanho do poro (nm) para cada amostra, além de informações como o volume dos mesoporos e microporos formados. Nesse trabalho, diferentes proporções de PAN: β -CD foram utilizadas visando à obtenção de diferentes áreas de superfície específicas e densidade de poros na superfície das nanofibras.⁶⁴ Nota-se na Fig. 4.18 que a amostra pura de PAN (1:0) apresenta o menor volume de adsorção de N_2 , enquanto a amostra composta por PAN: β -CD na proporção de 1:0,8 é a que apresenta maior volume de adsorção de N_2 , sugerindo a formação de uma maior quantidade de poros na superfície das nanofibras. Os resultados mostraram ainda que as nanofibras formadas nessa proporção apresentaram os poros com o menor tamanho médio (2,18 nm) e, por consequência, com a maior área de superfície. Outros exemplos de aplicação da técnica de BET para análise da área de superfície e porosidade de nanofibras eletrofiadas podem ser encontrados na literatura.^{65,66}

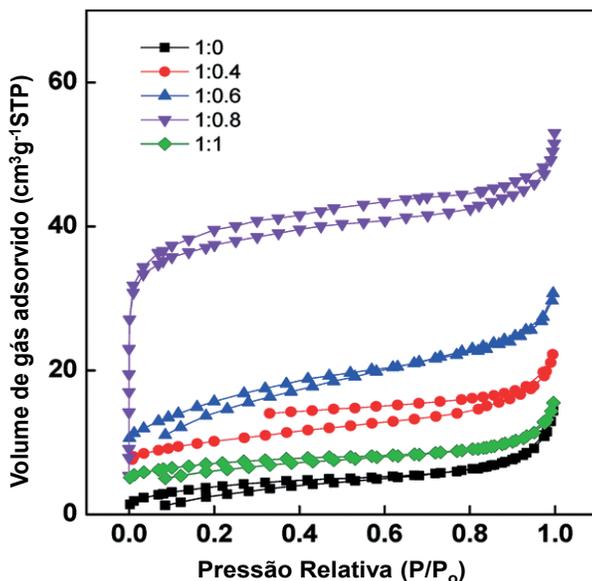


Figura 4.18. Isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio (N_2) em nanofibras porosas de carbono ($PCNF_{\beta-CD}$) obtidas para diferentes proporções de PAN/ β -CD. Adaptada da referência⁶⁴ sob os termos da licença Creative Commons 3.0 Unported (CC BY-NC 3.0). Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry.

4.6.2 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato ou molhabilidade são muito úteis na determinação das interações entre a superfície de uma amostra sólida de interesse (ou de um substrato) e um líquido, fornecendo informações sobre a natureza hidrofílica (e/ou hidrofóbica) de superfícies, e, podendo também ser utilizada para cálculo da energia de superfície (a partir do ângulo de contato), bem como de suas componentes polares e apolares.⁶⁷ O método de determinação do ângulo de contato pela gota sésil consiste na medida do ângulo θ que é formado entre o plano da tangente à superfície do líquido e o plano da tangente à superfície do sólido, conforme ilustra a Figura 4.19. Através da determinação do ângulo θ formado, uma amostra (ou substrato) será considerada hidrofílica se o ângulo de contato de uma gota de água for menor ou igual a 90° , hidrofóbico se o ângulo for $150^\circ \geq \theta > 90^\circ$ e superhidrofóbico se $180^\circ \geq \theta > 150^\circ$.⁶⁸ Para solventes hidrofóbicos, define-se de maneira análoga a oleofilicidade e a oleofobicidade, no entanto, não há um consenso para o ângulo limite.⁶⁸

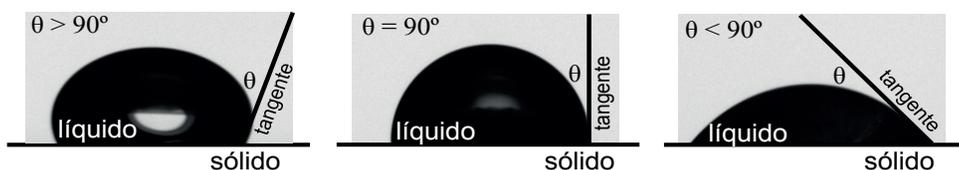


Figura 4.19. Representação esquemática do ângulo formado entre a gota de um líquido e a superfície de um sólido.

Ao depositar uma gota sobre uma superfície, imediatamente ocorre a formação de três interfaces que, numa situação de equilíbrio, estão relacionadas pela equação de Young⁶⁹ (Equação 4.8):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta) \quad (4.10)$$

, onde γ representa as tensões superficiais sólido-gás (γ_{SG}), sólido-líquido (γ_{SL}), líquido-gás (γ_{LG}), e θ o ângulo de contato formado entre o substrato e o perímetro da gota. As medidas de ângulo de contato (através da técnica da gota sésil) são realizadas utilizando um goniômetro, com câmera CCD acoplada para aquisição de imagens e software para cálculo do ângulo obtido.

Medidas de ângulo de contato são muito empregadas para avaliação das propriedades químicas da superfície de fibras eletrofiadas, fornecendo informações fundamentais para aplicações desses nanomateriais, nas quais a propriedade de adesão é determinante, tais como em aplicações de engenharia de tecidos (curativos ou materiais de enxerto),⁷⁰ na produção de materiais de suporte para o cultivo de células (*scaffolds*),⁷¹ na

produção de materiais de cobertura (*coatings*),⁷² ou mesmo na produção de biossensores e na imobilização de componentes biológicos.⁷³ A molhabilidade das fibras eletrofiadas pode ser controlada/ajustada conforme a necessidade, através da inserção de materiais que confiram maior hidrofobicidade/hidrofilicidade, na formação de compósitos ou fibras híbridas.^{71,72,74}

O trabalho de Dufficy *et al.*⁷⁴ reporta o estudo da molhabilidade de nanofibras eletrofiadas de PAN modificadas com partículas de sílica pirogênica com funcionalidades hidrofóbicas (R805) ou hidrofílicas (A150). A Figura 4.20 mostra as medidas de absorção de água em fibras de PAN/A150 (Figura 4.20a) e de PAN (Figura 4.20b), bem como os resultados de medidas de ângulo de contato para as fibras sem e com inserção de partículas de sílica (R805 e A150). Os resultados mostram que fibras contendo as partículas hidrofóbicas R805 absorvem apenas 8% da água (em relação ao peso da manta) em 15 minutos, enquanto que as fibras produzidas com inserção de partículas hidrofílicas A150 absorvem 425% da água (em relação ao peso da manta) no mesmo período, demonstrando a versatilidade das partículas utilizadas na modificação da superfície das fibras. Além disso, os resultados exibidos na Figura 4.20c mostram que as nanofibras contendo diferentes porcentagens de R805 (0,5%, 1,3% e 2,2%) exibem ângulo de contato aparente acima de 130°, enquanto mantas semelhantes modificadas com A150 exibem ângulo de contato estático de aproximadamente 30°.

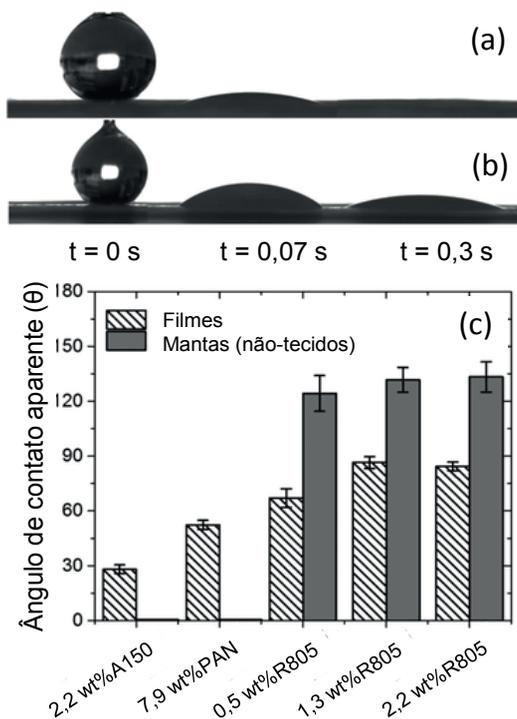


Figura 4.20. (a) Medidas de absorção de água em PAN/A150, (b) em fibras eletrofiadas de PAN e (c) ângulo de contato aparente para filmes e fibras eletrofiadas com e sem incorporação de partículas de sílica. Adaptada com permissão da referência ⁷⁴. Copyright 2015 American Chemical Society.

4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização de fibras eletrofiadas é uma etapa essencial na determinação das características do material produzido, as quais são fundamentais para determinar o desempenho na aplicação de interesse. Nesse capítulo, foram apresentadas de forma sucinta as principais técnicas de caracterização morfológica, estrutural, mecânica, térmica e de superfície utilizadas para análise de fibras eletrofiadas. Nas caracterizações morfológicas, as técnicas de MO, MEV e MET e AFM foram abordadas, sendo a microscopia óptica e eletrônica frequentemente as técnicas de caracterização mais utilizadas para verificação da formação ou não de mantas com morfologia adequada (com ausência e defeitos superficiais). As técnicas microscópicas podem ainda ser utilizadas na determinação do diâmetro, distribuição de tamanhos (homogeneidade), porosidade, espessura das mantas e da composição das fibras formadas. Ainda, os microscópios eletrônicos de varredura frequentemente são associados ao equipamento de EDS, e, assim, fornecem informações quantitativas sobre os elementos químicos presentes na fibra. Já a AFM fornece imagens 2D e 3D das mantas formadas, além de informações quantitativas sobre a topografia e rugosidade da superfície das amostras. Nas técnicas de caracterização estrutural, foram abordadas as análises espectroscópicas de absorção/transmissão, luminescência e FTIR. Tal conjunto de técnicas conseguem fornecer informações sobre a estrutura química dos compostos formadores das fibras, bem como de interações entre os compostos em fibras compósitas ou híbridas. Nas técnicas de caracterização mecânicas, foram abordados os ensaios de tensão *versus* deformação e DMA, que são geralmente utilizadas na determinação das propriedades mecânicas das mantas, devido à dificuldade na separação e manipulação de uma única fibra. Nas caracterizações térmicas, foram abordadas as técnicas de TG, DTG, DTA e DSC. Tal conjunto de técnicas são utilizadas para determinação da estabilidade térmica, da composição/pureza das fibras, bem como para determinação das temperaturas de T_g , T_m e T_c e medidas quantitativas de c_p , ΔH_c , ΔH_f e ΔH_r . Nas técnicas de caracterização de superfície, foram abordadas técnicas para avaliação da área de superfície e porosidade, mais especificamente o método de adsorção BET e análise de ângulo de contato. Deste modo, a utilização do conjunto de técnicas de caracterização aqui descritas resulta nas principais características exploradas em fibras eletrofiadas para aplicações diversas, conforme apresentado em detalhes nos próximos capítulos.

REFERÊNCIAS

1. Mani, P.; Ojha, A. A.; Reddy, V. S.; Mandal, S. ;*Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6772.
2. Stojanovska, E.; Canbay, E.; Pampal, E. S.; Calisir, M. D.; Agma, O.; Polat, Y.; Simsek, R.; Gundogdu, N. A. S.; Akgul, Y.; Kilic, A. ;*RSC Adv.* **2016**, *6*, 83783.

3. Širc, J.; Hobzová, R.; Kostina, N.; Munzarová, M.; Jukličková, M.; Lhotka, M.; Kubinová, Š.; Zajícová, A.; Michálek, J. ;*J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 327369.
4. Raheja, A.; Chandra, T. S.; Natarajan, T. S. ;*Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 254101.
5. Vinet, L.; Zhedanov, A. ;*J. Phys. A Math. Theor.* **2011**, *44*, 085201.
6. Bonnamy, S.; Oberlin, A. *Transmission Electron Microscopy*; Carter, C. B.; Williams, D. B., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016.
7. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig, A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer US: Boston, MA, 1992; Vol. 69.
8. Rodrigues, B. V. M.; Andre, R. da S.; Mercante, L. A.; Corrêa, D. S. In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 197–232.
9. Palcsó, B.; Kazsoki, A.; Herczegh, A.; Ghidán, Á.; Pinke, B.; Mészáros, L.; Zelkó, R. ;*Nanomaterials* **2022**, *12*, 1.
10. Llorens-Gámez, M.; Serrano-Aroca, Á. ;*Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, 405.
11. Roodbar Shojaei, T.; Hajalilou, A.; Tabatabaei, M.; Mobli, H.; Aghbashlo, M. In *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp. 491–522.
12. Shin, Y. C.; Lee, J. H.; Kim, M. J.; Hong, S. W.; Kim, B.; Hyun, J. K.; Choi, Y. S.; Park, J.-C.; Han, D.-W. ;*J. Biol. Eng.* **2015**, *9*, 22.
13. Terra, I. A. A.; Aoki, P. H. B.; Delezuk, J. A. D. M.; Martins, M. A.; Manrich, A.; Silva, M. J.; Costa, M. M. da; Torres, B. B. M.; Jr., W. A.; Ferreira, C. S. G.; Sousa, M. da S.; Volpati, D.; Miranda, P. B. In *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Corrêa, D. S., Eds.; Editora Blucher, 2022; pp. 497–590.
14. Solé, J. G.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; Wiley, 2005.
15. Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and spectroscopy: An introduction to vibrational and electronical spectroscopy*; Dover Publications: New York, 1978.
16. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Lakowicz, J. R., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2006.
17. Electromagnetic Wave Spectrum https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Visible_spectrum_illustrations#/media/File:Electromagnetic_spectrum_-eng.svg (accessed Dec 1, 2022).
18. Zhi, X.; Wang, H.; Wei, X.; Zhang, Y.; An, Y.; Qi, H.; Liu, J. ;*Nanomaterials* **2021**, *11*, 1977.
19. Terra, I. A. A.; Sanfelice, R. C.; Valente, G. T.; Correa, D. S. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 1.
20. Baer, D. R.; Engelhard, M. H. ;*J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2010**, *178–179*, 415.
21. Sci, J. V.; Stevie, F. A.; Donley, C. L. ;*J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, *38*, 043206.
22. Krishna, D. N. G.; Philip, J. ;*Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, *12*, 100332.

23. Ribeiro, E. S.; Francisco, M. S. P.; Gushikem, Y.; Gonçalves, J. E. ;*Rev. Chemkeys* **2018**, *1*.
24. Seah, M. P. ;*Surf. Interface Anal.* **1980**, *2*, 222.
25. GhavamiNejad, A.; Rajan Unnithan, A.; Ramachandra Kurup Sasikala, A.; Samarikhalaj, M.; Thomas, R. G.; Jeong, Y. Y.; Nasser, S.; Murugesan, P.; Wu, D.; Hee Park, C.; Kim, C. S. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12176.
26. Can-Herrera, L. A.; Ávila-Ortega, A.; de la Rosa-García, S.; Oliva, A. I.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Cervantes-Uc, J. M. ;*Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 502.
27. Chen, M.; Besenbacher, F. ;*ACS Nano* **2011**, *5*, 1549.
28. Deitzel, J. M.; Kosik, W.; McKnight, S. H.; Beck Tan, N. C.; DeSimone, J. M.; Crette, S. ;*Polymer (Guildf)*. **2001**, *43*, 1025.
29. Hunley, M. T.; Harber, A.; Orlicki, J. A.; Rawlett, A. M.; Long, T. E. ;*Langmuir* **2008**, *24*, 654.
30. Neo, Y. P.; Swift, S.; Ray, S.; Gizdavic-Nikolaidis, M.; Jin, J.; Perera, C. O. ;*Food Chem.* **2013**, *141*, 3192.
31. Zhang, Y. Z.; Wang, X.; Feng, Y.; Li, J.; Lim, C. T.; Ramakrishna, S. ;*Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1049.
32. Wang, J.; Pan, K.; He, Q.; Cao, B. ;*J. Hazard. Mater.* **2013**, *244–245*, 121.
33. Zhang, Y.; Huang, Z.; Xu, X.; Lim, C. T.; Ramakrishna, S. ;*Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3406.
34. Zhang, W.; Wang, X.; Wu, J.; Wang, X.; Lv, X.; Liu, G.; Li, B.; Zhou, J.; Xie, E.; Zhang, Z. ;*Appl. Surf. Sci.* **2022**, *602*, 154303.
35. Kang, H. B.; Chang, J.; Koh, K.; Lin, L.; Cho, Y. S. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10576.
36. Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 133.
37. Mai, Z.; Fan, S.; Wang, Y.; Chen, J.; Chen, Y.; Bai, K.; Deng, L.; Xiao, Z. ;*J. Memb. Sci.* **2022**, *643*, 120045.
38. Samadi, M.; Shivaee, H. A.; Zanetti, M.; Pourjavadi, A.; Moshfegh, A. ;*J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *359*, 42.
39. Ago, M.; Jakes, J. E.; Johansson, L. S.; Park, S.; Rojas, O. J. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6849.
40. Zucchelli, A.; Focarete, M. L.; Gualandi, C.; Ramakrishna, S. ;*Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 339.
41. Shakil, U. A.; Hassan, S. B. A.; Yahya, M. Y.; Nauman, S. ;*Polym. Compos.* **2020**, *41*, 2288.
42. Chew, S. Y.; Hufnagel, T. C.; Lim, C. T.; Leong, K. W. ;*Nanotechnology* **2006**, *17*, 3880.
43. Molnar, K.; Vas, L. M.; Czigany, T. ;*Compos. Part B Eng.* **2012**, *43*, 15.

44. Bazbouz, M. B.; Stylios, G. K. ;*J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 1719.
45. Lin, Y.; Clark, D. M.; Yu, X.; Zhong, Z.; Liu, K.; Reneker, D. H. ;*Polymer (Guildf)*. **2012**, *53*, 782.
46. Haque, M. A.; Saif, M. T. A. ;*Exp. Mech.* **2003**, *43*, 248.
47. Tan, E. P. S.; Lim, C. T. ;*Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1102.
48. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*; 2001.
49. Canevarolo Jr, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*; Artliber, 2004.
50. Seifi, H.; Gholami, T.; Seifi, S.; Ghoreishi, S. M.; Salavati-Niasari, M. ;*J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *149*, 104840.
51. Ionashiro, M. *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*; Giz Editorial: São Paulo, 2004.
52. Darzi, M. E.; Golestaneh, S. I.; Kamali, M.; Karimi, G. ;*Renew. Energy* **2019**, *135*, 719.
53. Park, Y.; You, M.; Shin, J.; Ha, S.; Kim, D.; Heo, M. H.; Nah, J.; Kim, Y. A.; Seol, J. H. ;*Sci. Rep.* **2019**, *9*, 3026.
54. Nagiah, N.; Murdock, C. J.; Bhattacharjee, M.; Nair, L.; Laurencin, C. T. ;*Sci. Rep.* **2020**, *10*, 609.
55. Andre, R. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Paris, E. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*RSC Adv.* **2015**, *5*, 73875.
56. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *De Análise térmica de materiais*; 2009.
57. Pourmortazavi, S. M.; Kohsari, I.; Zandavar, H.; Foroutan Koudehi, M.; Mirsadeghi, S. ;*Cellulose* **2019**, *26*, 4405.
58. Zhang, H.; Xia, J. Y.; Pang, X. L.; Zhao, M.; Wang, B. Q.; Yang, L. L.; Wan, H. S.; Wu, J. B.; Fu, S. Z. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *73*, 537.
59. Khan, W. S. ;*J. Therm. Eng.* **2017**, *3*, 1375.
60. Mercante, L.; Andre, R.; Macedo, J.; Pavinatto, A.; Correa, D. ;*Quim. Nova* **2021**, *44*, 717.
61. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298.
62. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
63. Anovitz, L. M.; Cole, D. R. ;*Rev. Mineral. Geochemistry* **2015**, *80*, 61.
64. Zhang, H.; Xie, Z.; Wang, Y.; Shang, X.; Nie, P.; Liu, J. ;*RSC Adv.* **2017**, *7*, 55224.
65. Wang, W.; Wang, H.; Wang, H.; Jin, X.; Li, J.; Zhu, Z. ;*RSC Adv.* **2018**, *8*, 28480.

66. Song, Y. W.; Heo, K.; Lee, J.; Hwang, D.; Kim, M. Y.; Kim, S. J.; Kim, J.; Lim, J. ;*RSC Adv.* **2021**, *11*, 31855.
67. Matijević, E. *Surface and Colloid Science*; Matijević, E., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2001; Vol. 154.
68. Law, K.-Y. ;*J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 686.
69. Yamaguchi, Y.; Kusudo, H.; Surblys, D.; Omori, T.; Kikugawa, G. ;*J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 044701.
70. Perumal, G.; Pappuru, S.; Chakraborty, D.; Maya Nandkumar, A.; Chand, D. K.; Doble, M. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *76*, 1196.
71. Niemczyk-Soczynska, B.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. ;*Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 2636.
72. Alam, A. K. M. M.; Ewaldz, E.; Xiang, C.; Qu, W.; Bai, X. ;*Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 2092.
73. Nicolini, A. M.; Fronczek, C. F.; Yoon, J.-Y. ;*Biosens. Bioelectron.* **2015**, *67*, 560.
74. Dufficy, M. K.; Geiger, M. T.; Bonino, C. A.; Khan, S. A. ;*Langmuir* **2015**, *31*, 12455.

SOBRE OS AUTORES



RAFAELA CRISTINA SANFELICE: Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (2008), mestrado (2010) e doutorado (2014) em Engenharia e Ciência de materiais pelo Instituto de Física de São Carlos (2010). Realizou por 2 anos pós-doc na Embrapa Instrumentação atuando no desenvolvimento de plataformas poliméricas nanoestruturadas para aplicação em sensores e biossensores. Realizou pós doc no exterior por um ano e meio, na Universidade Tecnológica de Clausthal, na cidade de Clausthal-Zellerfeld na Alemanha. Atualmente é professora da Universidade Federal de Alfenas, Campus de Poços de Caldas -MG. Na área de pesquisa, faz parte do Grupo de Bioprocessos do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica - PMPIT - UFTM. Nos programas de pós-graduação da Unifal, atua no programa de pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) no programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).
<http://lattes.cnpq.br/3030346954671333>



ADRIANA PAVINATTO: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Química (2008), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2010) e doutorado em Química - ênfase Físico-Química (2014) obtidos pela Universidade de São Paulo (USP - São Carlos). Realizou pós-doutorado pela Embrapa Instrumentação - São Carlos, com período no exterior na Universidade da Califórnia, campus de San Diego (UCSD) (2017). É professora e pesquisadora na Universidade Brasil (UB) desde 2017, campus de São Paulo, atuando como orientadora nos programas de mestrado e doutorado em Engenharia Biomédica (PPGEB). Tem experiência nas áreas de Ciência e Engenharia de Materiais e Química, com ênfase para os seguintes temas: produção e caracterização de filmes finos; produção e caracterização de biomateriais ativos para aplicações biomédicas e desenvolvimento de (bio) sensores com plataforma nanoestruturada.

<http://lattes.cnpq.br/7740074487398875>



IDELMA APARECIDA ALVES TERRA: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Física pela Universidade de São Paulo (2004), graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Química pela Universidade de São Paulo (2007), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (2007) e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais também pela Universidade de São Paulo (2013). Ganhadora do prêmio CAPES Melhor Tese 2014. Pós-doutorado na USP (2015-2016) e na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Instrumentação (2016-2019). Tem experiência na área de Física, com ênfase em Física e espectroscopia óptica, atuando principalmente nos seguintes temas: vidros, nanocristais, nanofibras co-dopados Terras Raras e desenvolvimento e aprimoramento sensores. Também lecionou como docente na UFSCar pelo Departamento de Física (2018-2020). Atualmente, Fundadora da Idelma Terra Educação e Desenvolvimento Pessoal ênfase em comunicação e oratória, atua com treinamento e consultoria, especializada em graduados e pós-graduandos.

<http://lattes.cnpq.br/2623165325271616>