



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

LAB MASSA
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA
LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

PRODUÇÃO DE NÃO TECIDOS DE PET RECICLADO COM INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL: COMPARAÇÃO ENTRE ELETROFIAÇÃO COAXIAL E ELETROASPERÇÃO

Tese de Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadoras: Profa. Dra. Ana Paula Serafini Immich Boemo e

Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis
2016

Rafaela Bohaczuk Venturelli

**PRODUÇÃO DE NÃO TECIDOS DE PET RECICLADO COM
INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL: COMPARAÇÃO
ENTRE ELETROFIAÇÃO COAXIAL E ELETROASPERSÃO**

Tese de Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula Serafini Immich Boemo e

Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Venturelli, Rafaela Bohaczuk

Produção de Não Tecidos de PET Reciclado com Incorporação de Óleo Essencial: Comparação entre Eletrofiação Coaxial e Eletroaspersão / Rafaela Bohaczuk Venturelli ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientadora, Ana Paula Serafini Immich Boemo ; coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza. - Florianópolis, SC, 2016.

117 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Eletrofiação. 3. poli (tereftalato de etileno). 4. nanofibras. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de. II. Boemo, Paula Serafini Immich. III. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Rafaela Bohaczuk Venturelli

**PRODUÇÃO DE NÃO TECIDOS DE PET RECICLADO COM
INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL: COMPARAÇÃO
ENTRE ELETROFIAÇÃO COAXIAL E ELETROASPERSÃO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 28 de março de 2016.

Prof.a. Dra. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Augusto
Ulson de Souza
Orientador
UFSC

Prof.^a Dr.^a Ana Paula Serafini
Immich Boemo
Coorientadora
UFSC

Prof.^a Dr.^a Selene Maria de
Arruda Guelli Ulson de Souza
Coorientadora
UFSC

Prof. Dr. Vítor Zamarion
Membro Externo
USP

Prof. Dr. Fernando Oliveira
Membro Externo
UFRN

Prof.^a Dr.^a Cláudia Sayer
Membro Interno
UFSC

Prof.^a Dr.^a Aleksandra Valério
Membro Interno
UFSC

Dr. Marcos Batistella
Membro Interno
UFSC

Este trabalho é dedicado ao meu amado esposo André, aos meus queridos pais Ivo e Marly e ao meu irmão Ricardo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sua proteção.

Aos meus orientadores, Profs. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, Profa. Dra. Ana Paula Serafini Immich Boemo e Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pela oportunidade concedida e pela confiança em mim depositada; pela orientação e pelos conhecimentos partilhados; pelo suporte e oportunidade de crescimento pessoal e profissional;

Aos membros da banca pela atenção e tempo dedicados à correção deste trabalho;

A Capes, pelo apoio financeiro;

Ao Projeto “Electrospun Nanofibers Smart Textile Products for Industry Innovation”, Edital Chamada n.71/2013-MEC/MCTI/CAPES/CNPq/FAPs Linha 2, pela infraestrutura experimental disponibilizada para a realização deste trabalho;

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por ser sempre solícito e atencioso.

Aos amigos do LABSIN-LABMASSA, pelos momentos de grande aprendizado, descontração, pelas boas e longas conversas, entre outros momentos maravilhosos.

Ao prof. Marcelo Maraschin, Beatriz e Manuel, LMBV – CCA/UFSC, pela ajuda e por ceder espaço e equipamento para ensaios preliminares.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Tecidos não tecidos são empregados em diversas aplicações como vestuário e lençóis hospitalares, filtros, curativos, entre outros. A eletrofiação é um método que tem se tornado atrativo para a produção de não tecidos. Estes não tecidos podem ser utilizados para a fabricação de têxteis técnicos funcionalizados, com propriedades de liberação de substâncias ativas como óleos essenciais, para usos farmacológicos, clínicos, antimicrobianos, etc. Este trabalho visa à incorporação de óleo essencial de hortelã em fibras sintéticas, para obtenção de não tecidos uniformemente perfumados, através do processo de eletrofiação com uso de agulha coaxial ou eletrofiação e eletroaspersão simultâneos. O material utilizado para a fabricação das fibras foi o poli(tereftalato de etileno) (PET), proveniente de garrafas descartáveis, visando o estudo da incorporação e da liberação de óleo essencial de hortelã. As condições operacionais foram definidas quanto à taxa de infusão do polímero a eletrofiar, tensão aplicada ao polímero, distância entre placa coletora e capilar de infusão (agulha), bem como as concentrações de polímero e solventes. A caracterização dessas fibras foi realizada através de MEV, massa molar viscosimétrica, FTIR e medidas de diâmetro médio. Através de espectroscopia UV-VIS, foi quantificada a liberação do óleo de hortelã dos não tecidos eletrofiados. A melhor condição operacional para eletrofiar o PET foi definida através dos parâmetros: distância entre agulha e coletor de 17,5 cm, tensão de 20 KV e vazão da solução polimérica de 0,65 mL/h de composição 10% (m/v) PET, 20% (v/v) de TFA e 80% (v/v) de DCM. O diâmetro médio das fibras eletrofiadas foi de 303 nm. Através de imagens de MEV foi identificada a presença das gotas de óleo que ficaram retidas no não tecido produzido por eletrofiação e eletroaspersão simultâneos e, após 30 dias, a liberação acumulada alcançou um montante de 56%. Os ensaios de eletrofiação com agulha coaxial, produziram uma estrutura do tipo bainha-núcleo. As imagens de MEV apresentam um não tecido sem contas e sem a presença de óleo no exterior das fibras e, após 30 dias, a quantidade de óleo liberada pelo não tecido produzido com agulha coaxial foi de 33%. A produção de não tecidos eletrofiados de PET, com óleo essencial incorporado, é uma rota promissora na fabricação de têxteis técnicos.

Palavras-chave: Eletrofiação, poli (tereftalato de etileno), nanofibras.

ABSTRACT

Nonwovens are used in various industries, such as, clothing and hospital sheets, filters, bandages, among others. Electrospinning is a method that has become attractive for the production of nonwovens. These nonwovens can be used for the manufacture of technical textile functionalized with releasing properties of active substances such as essential oils, for pharmacological, clinical and antimicrobials uses, etc. This study aims to incorporate peppermint essential oil in synthetic fiber, to obtain uniformly scented nonwovens via electrospinning with coaxial needle or via electrospinning and electrospraying simultaneously. The material used to manufacture the fibers was poly(ethylene terephthalate) (PET) from disposable bottles. The operating conditions were defined as the polymer rate of infusion, voltage applied to the polymer, the distance between the collector plate and infusion capillary (needle) as well as the concentrations of polymer and solvents. The characterization of these fibers was performed using SEM, viscosimetric molecular weight, FTIR and diameter measurements. By UV-VIS spectroscopy, the release of peppermint oil was quantified from the electrospun nonwoven. The best operating condition for electrospinning PET was defined as: distance between the needle and collector of 17.5 cm, voltage applied of 20 kV and flow rate of 0.65 mL/h of the polymer solution composition of 10% (w/v) PET, 20% (v/v) TFA and 80% (v/v) DCM. The average diameter of the nanofibers was 303 nm. SEM images showed the presence of oil droplets retained in the nonwoven produced by electrospinning and electrospraying simultaneously. After 30 days of manufacture, the cumulative release of peppermint from the nonwoven reached an amount of 56%. The electrospinning trials with coaxial needle produced a structure of core-shell type. SEM images showed nonwovens without beads and without the presence of oil on the outside of the fibers. After 30 days of manufacture, the amount of oil released from the nonwoven produced with coaxial needle was 33%. The production of electrospun PET incorporating essential oil is a promising route for the manufacture of technical textile.

Keywords: Electrospun, Poly(ethylene terephthalate), nanofiber

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação de tamanho de nanofibras de TiO ₂ /PVP e um fio de cabelo humano.	32
Figura 2: Vista esquemática de um equipamento de eletrofiação.	33
Figura 3: Imagem SEM (ampliação 500X) das matrizes obtidas a partir de soluções com concentrações crescentes de PET em TFA/DCM 70:30 (V/V): (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% (m/V).	37
Figura 4: Diagrama esquemático da trajetória do jato durante a eletrofiação: (a) Concentração de polímero menor que C _L ; (b) Concentração de polímero maior que C _L	38
Figura 5: Mecanismo de formação de película e poro. A película é formada a partir da concentração inicial de polímero no recheio até 100%, aproximadamente, na superfície externa da película. (a) Fina película com a solução de polímero retida no núcleo, (b) moléculas de solvente se difundem através dos poros, e (c) fechamento parcial que forma os poros na superfície.	42
Figura 6: Nanofibras porosas de poliestireno.	43
Figura 7: Fitas 10% de poli(éterimida) em hexafluoro 2 propanol.	44
Figura 8: Fibras ramificadas de poli (álcool vinílico).	44
Figura 9: Mecanismo de formação de contas. As imagens correspondem a diferentes distâncias da ponta da agulha: (a) 1 cm; (b) 3 cm; (c) 5 cm; (d) 7 cm; (e) 9 cm; (f) 12 cm; (g) 15 cm e (h) 30 cm.	45
Figura 10: Principais aplicações de nanofibras eletrofiadas: (a) filtração de óleo, (b) filtração de ar, (c) sensor, (d) cicatrização de feridas e (e) engenharia de tecido.	47
Figura 11: Estrutura química do PET.	52
Figura 12: Estrutura química do mentol.	56
Figura 13: Sistema de eletrofiação montado no LABMASSA: (1) Bomba infusora, (2) Seringa contendo a solução a ser eletrofiadas, (3) Agulha, (4) Fonte de alta tensão, (5) Placa coletora e (6) Agitador mecânico.	60
Figura 14: Equipamento de eletrofiação utilizado.	60
Figura 15: Esquema dos métodos de incorporação estudados: (a) eletrofiação e eletroaspersão em simultâneo e (b) eletrofiação com agulha coaxial.	63
Figura 16: Curva de calibração: relação entre a concentração (%) de óleo de hortelã e a absorbância (nm) medida.	66
Figura 17: “Teias” formadas durante os ensaios de eletrofiação, nas condições de vazão de 4,8 mL/h, diferença de potencial de 26 kV e distância de 12 cm, solução de 30% de PET e relação de solventes de 8:2 de TFA:DCM.	70
Figura 18: Evaporação incompleta do solvente. As setas apontam a região em que ocorria a evaporação incompleta do solvente.	72
Figura 19: Presença de contas devido à instabilidade do sistema, provocadas pela relação entre tensão (kV), distância entre agulha e coletor (cm) e vazão (mL/h): (a) 20 kV, 17,5 cm, 0,35 mL/h; (b) 20 kV, 12,5 cm, 0,55 mL/h; (c) 25 kV, 17,5 cm, 0,65 mL/h; (d) 22,5 kV, 15 cm, 0,25 mL/h; (e) 22,5 kV, 15 cm,	

0,75 mL/h; (f) 18,3 kV, 15 cm, 0,5 mL/h; (g) 26,7 kV, 15 cm, 0,5 mL/h; (h) 22,5 kV, 19,2 cm, 0,5 mL/h; (i) 22,5 kV, 15 cm, 0,5 mL/h.	73
Figura 20: Não tecidos de PET produzidos sob as seguintes condições: (a) 20 kV, 17,5 cm e 0,65 mL/h; (b) 22,5 kV, 15 cm, 0,5 mL/h; tensão aplicada, distância entre agulha e coletor e vazão, respectivamente.	75
Figura 21: Não tecidos produzidos com 10% (m/v) PET em TFA:DCM (v/v); Condição 1: (a) 10:90, (b) 15:85, (c) 20:80; Condição 2: (d) 10:90, (e) 15:85, (f) 20:80.	77
Figura 22: Não tecidos produzidos com 20% (v/v) TFA e 80% (v/v) DCM - Condição 1: (a) 10% (m/v), (b) 15% (m/v), (c) 20% (m/v) - Condição 2: (d) 10% (m/v), (e) 15% (m/v), (f) 20% (m/v) de PET.	79
Figura 23: Não tecidos produzidos – Condição 1: (a) 10% (M/V) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM; b) 15% (m/v) PET, 15% TFA e 85% (v/v) DCM; c) 20% (m/v) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM – Condição 2: d) 10% (m/v) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM; e) 15% (m/v) PET, 15% TFA e 85% (v/v) DCM; f) 20% (m/v) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM.	80
Figura 24: Não tecidos produzidos com 15% (m/v) de PET, 15% (v/v) de TFA e 85% (v/v) de DCM nas condições 1 (a) e 2 (b).	81
Figura 25: Distribuição dos diâmetros das fibras para diferentes concentrações de PET para: (a) condição 1 (vazão de 0,65 mL/h, tensão de 20 kV, distância de 17,5 cm entre agulha e coletor) e (b) condição 2 (vazão de 0,5 mL, tensão de 22,5 kV, distância de 15 cm entre agulha e coletor).	82
Figura 26: Não tecido produzido por eletrofiação de PET e eletroaspersão de óleo de hortelã simultaneamente: (a) magnitude 1000x; (b) magnitude 3000x; (c) magnitude 5000x e (d) magnitude 10000x.	84
Figura 27: Não tecido de PET e óleo de hortelã produzida por agulha coaxial: (a) magnitude 4000x; (b) magnitude 7000x; (c) magnitude 10000x e (d) magnitude 30000x, setas indicam o óleo incorporado à fibra.	86
Figura 28: Distribuição unimodal dos diâmetros dos não tecidos: (a) PET eletrofiado; (b) Eletrofiação de PET e eletroaspersão de óleo de hortelã em simultâneo; (c) Eletrofiação com agulha coaxial de PET e óleo de hortelã.	87
Figura 29: Espectro de FTIR da garrafa PET, não tecidos produzidos com agulha coaxial e não tecidos produzidos com agulha tubular.	89
Figura 30: Ampliação da faixa de 2000 a 600 cm ⁻¹ dos espectros de garrafa PET, não tecidos produzidos com agulha coaxial e óleo de hortelã e não tecidos produzidos com agulha tubular.	90
Figura 31: Gráficos de viscosidade (dL/g) x concentração (g/dL) do PET proveniente de garrafas: (a) Viscosidade Específica Reduzida, (b) Viscosidade Inerente.	93
Figura 32: Gráficos de viscosidade (dL/g) x concentração (g/dL) do PET eletrofiado: (a) Viscosidade Específica Reduzida, (b) Viscosidade Inerente.	94
Figura 33: Isoterma de liberação acumulada de óleo essencial de hortelã eletroaspersado em fibras eletrofiadas de PET, temperatura ambiente ~22 °C.	97

Figura 34: Isoterma de liberação acumulada de óleo essencial de hortelã em
fibras eletrofiadas de PET produzidas com agulha coaxial, temperatura
ambiente ~22 °C.98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Influência de parâmetros do processo de eletrofição na morfologia da fibra.....	35
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do TFA e DCM.....	54
Tabela 3: Planejamento experimental composto 2 ³ com ponto central para otimização dos parâmetros operacionais do sistema.....	61
Tabela 4: Variação da concentração de PET e TFA na eletrofição.....	62
Tabela 5: Condições operacionais para a produção de não tecidos.....	74
Tabela 6: Dados de viscosidade para cálculo da massa molar, obtidos com viscosímetro de Ostwald.....	92
Tabela 7: Ajuste linear das curvas de viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente do PET proveniente de garrafas.....	95
Tabela 8: Ajuste linear das curvas de viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente do PET eletrofiado.....	95
Tabela 9: Viscosidade intrínseca média e massa molar viscosimétrica do PET proveniente de garrafas e do PET eletrofiado.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PET – poli(tereftalato de etileno)

MEV – microscopia eletrônica de varredura

TFA – ácido trifluoracético

DCM – diclorometano

FTIR – espectroscopia no infravermelho

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

PLA – poli(ácido lático)

PVA – poli(álcool vinílico)

DMF – dimetilformamida

PCL – poli(ϵ – caprolactona)

PANI – polianilina

TSA – ácido p-tolueno sulfônico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1. OBJETIVOS.....	28
1.1.1. Objetivo Geral.....	28
1.1.2. Objetivos Específicos.....	28
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	31
2.1. ELETROFIAÇÃO.....	31
2.1.1. Parâmetros que governam o processo de eletrofiação.....	34
2.1.1.1. Efeito da viscosidade.....	36
2.1.1.2. Efeito da tensão superficial.....	38
2.1.1.3. Efeito da condutividade e da constante dielétrica do solvente...39	
2.1.1.4. Condições operacionais.....	40
2.1.1.5. Condições ambientais.....	41
2.1.2. Tipos de Morfologias.....	42
2.1.3. Aplicações das Nanofibras.....	46
2.2. TÊXTEIS FUNCIONAIS.....	49
2.2.1. Têxteis cosméticos ou cosmetotêxteis.....	50
2.3. PET.....	51
2.4. ÓLEOS ESSENCIAIS.....	54
2.4.1. Essência de Hortelã.....	55
2.5. ESTADO DA ARTE.....	56
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1. MATERIAIS.....	59
3.2. SISTEMA DE ELETROFIAÇÃO.....	59
3.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA ELETROFIAÇÃO.....	61
3.4. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO SISTEMA DE ELETROFIAÇÃO.....	61
3.5. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PET E COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE.....	62

3.6. PRODUÇÃO DE FIBRAS DE PET COM ÓLEO ESSENCIAL...	62
3.7. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	63
3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
3.7.2. Medidas de Diâmetro das fibras.....	63
3.7.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	64
3.7.4. Determinação da Massa Molar Viscosimétrica.....	64
3.8. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO ÓLEO.....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO.....	69
4.1.1. Influência da tensão.....	69
4.1.2. Influência da vazão.....	71
4.1.3. Influência da distância.....	72
4.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO.....	72
4.3. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PET E DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE.....	75
4.4. PRODUÇÃO DAS FIBRAS DE PET COM INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE HORTELÃ.....	83
4.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	88
4.7. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA..	91
4.8. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO ÓLEO.....	96
5. CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS.....	105
APÊNDICE A.....	117

1. INTRODUÇÃO

Atualmente há uma demanda crescente no setor têxtil por produtos com funções e desempenho diferenciados (BUSCHMANN; DEHABADI; WIEGAND, 2015). Os tecidos funcionais estão incluídos em um grupo têxtil conhecido como têxteis técnicos, que são estruturas especificamente projetadas e desenvolvidas para utilização em produtos, processos ou serviços de quase todas as áreas industriais e domésticas, visando atender às necessidades específicas.

As fibras eletrofiadas são extremamente finas, tornando-as útil em uma ampla gama de aplicações avançadas, como: filtração seletiva de líquidos (LEE; OBENDORF, 2007; VELEIRINHO; LOPES-DASILVA, 2009), membranas de atividade, por exemplo, para recuperação dos íons metálicos (BOGNITZKI et al., 2006; DESAI et al., 2009), engenharia de tecidos (VENUGOPAL; RAMAKRISHNA, 2005; CHOI et al., 2008; CHOI; LEONG; YOO, 2008; IMMICH et al., 2013), sensores (WANG et al., 2002; LIU et al., 2004; WANG; LIU, 2009) e nano catalisadores tubulares (LI; WANG; XIA, 2003; KIM et al., 2005; WU; YUAN; SHENG, 2005; CHEN et al., 2008).

Uma das principais características da fibra polimérica mais fina é a elevada área superficial, isso permite uma superfície de contato com o meio externo muitas vezes superior as das fibras convencionais (WANG et al., 2014).

As fibras produzidas por eletrofiação para a formação de não tecidos, podem ser utilizadas como matrizes de liberação controlada tanto para incorporar ingredientes ativos farmacêuticos quanto para compostos cosméticos. A incorporação desses ingredientes ativos pode ser realizada por eletrofiação coaxial, dispersão ou emulsão. Um aspecto desafiador é a incorporação de compostos voláteis, tais como fragrâncias ou aromas de óleos essenciais (CAMERLO et al., 2013).

Alguns óleos essenciais têm propriedades sedativas, antidepressivas e anticonvulsivantes. O óleo essencial de hortelã tem capacidade de reduzir o estresse e a ansiedade, promover o sono, melhorar o apetite e aliviar a dor e o desconforto associado a má digestão (NAJAFIAN, 2014), além de ser facilmente encontrado no mercado alimentício. O óleo de hortelã também é utilizado como antifúngico natural, exibindo uma fungitoxicidade média e atividade antigerminativa (SOUZA et al., 2014).

Uma alternativa de material a ser eletrofiado é o PET, proveniente de garrafas descartáveis, uma vez que este permite um bom controle da morfologia das fibras (STRAIN et al., 2015).

Nos Estados Unidos, em 2012, 32 milhões de toneladas de resíduos plásticos foram geradas. Apenas 9% deste resíduo foi reciclado e 30% destes eram garrafas PET. Estas garrafas PET podem proporcionar uma economia de cerca de 150 milhões de dólares comparados ao PET virgem (STRAIN et al., 2015).

Segundo o censo realizado em 2012 da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET, 2013), 331 mil toneladas de PET foram recicladas, correspondendo à 49% do que foi produzido. A maioria do PET reciclado é proveniente de garrafas (65%), e utilizado principalmente na área têxtil (38%), resina insaturada e alquídicas (24%) e embalagem para alimentos e não-alimentos (18%). Nas aplicações do PET reciclado no setor têxtil, destaca-se o não tecido com uso de 44%, seguido de tecidos e malhas e cerdas, cordas e monofilamentos, com 28% cada.

Estudos sobre a eletrofição de PET existem, no entanto, em sua maioria com PET virgem. Poucos artigos foram publicados sobre PET proveniente de garrafas para fabricação de nanofibras até o presente estudo. Desta forma, o uso de garrafas de PET para produzir fibras através da técnica de eletrofição é uma rota inovadora de transformar resíduos em produtos de maior valor agregado. As fibras podem ser utilizadas para a fabricação de têxteis técnicos com propriedades funcionalizadas, que proporcionam conforto e aplicações específicas. Através do processo de funcionalização das fibras com a incorporação de substâncias ativas, óleo essencial, é possível a liberação destas de forma lenta e gradual.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Objetivo principal deste trabalho é a produção de fibras e não tecido de PET através da técnica de eletrofição e incorporação de substâncias ativas, óleo essencial, visando agregar valor comercial em aplicações na área têxtil.

1.1.2. Objetivos Específicos

1. Montar e instalar o equipamento de eletrofição no laboratório;
2. Determinar e estudar a influência dos parâmetros relevantes para o processo de eletrofição;

3. Determinar, através do planejamento experimental, os melhores parâmetros de eletrofiação, tais como: vazão de infusão da solução polimérica, diferença de potencial aplicada pela fonte de alta tensão e distância e posição da agulha de eletrofiação relativa ao coletor;
4. Determinar a concentração de polímero e do sistema de solventes utilizado para as melhores condições de eletrofiação;
5. Determinar a influência da eletrofiação com agulha tubular e com agulha coaxial na morfologia das fibras;
6. Incorporar óleo essencial nas nanofibras de PET, visando o estudo da estabilidade do encapsulamento e da liberação das substâncias ativas;
7. Determinar a influência da incorporação dos óleos essenciais na estrutura das fibras e no processo de eletrofiação;
8. Analisar a liberação dos óleos essenciais via espectroscopia UV-VIS;
9. Caracterizar os materiais produzidos quanto as suas propriedades estruturais via microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades químicas como massa molar viscosimétrica e composição (IR do material).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ELETROFIAÇÃO

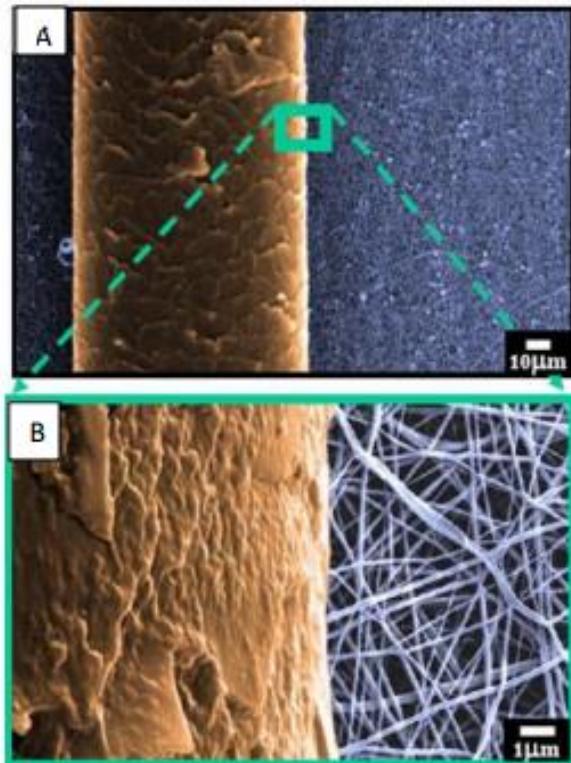
Conforme a norma ABNT NBR 13370:2002 “Não tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de véu ou manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e combinações destes”. A eletrofiação (*electrospinning*) é um processo que tem apresentado novos horizontes, e que tem se consolidado para a produção de não tecidos (STRAIN et al., 2015).

A técnica de eletrofiação, ou *electrospinning*, utiliza um campo elétrico para produzir micro e nanofibras a partir de uma solução polimérica. A Figura 1 apresenta a comparação entre nanofibras eletrofiadas e um fio de cabelo humano.

A eletrofiação é um processo simples e ao mesmo tempo eficaz para a produção de nanofibras. Apesar de ter sido patenteada pela primeira vez em 1934 por Formhals (BOGNITZKI et al., 2001), a eletrofiação só se tornou popular nos anos 90 devido ao crescente interesse em nanotecnologia e a busca de novos materiais. Desde então, a maior parte das pesquisas concentraram-se em quais polímeros podem ser eletrofiados e na otimização do processo de eletrofiação para aplicações específicas.

O processo de eletrofiação pode produzir fibras poliméricas de tamanhos sub-micrométrico (100-0,01 μm) ou nanométrico (0,01-0,1 μm). Isso levou a criar algumas características especiais, tais como área de superfície elevada em relação ao volume (10^3 vezes maiores que a microfibras), alta porosidade e tamanho de poros pequenos. A nanofibra eletrofiada é extremamente fina o que a torna muito útil em várias aplicações avançadas, como por exemplo filtração seletiva de líquidos, membranas de atividade, recuperação de íons metálicos, engenharia de tecidos, sensores, barreiras de materiais para armazenamento de energia (KWANKHAO, 2013).

Figura 1: Comparação de tamanho de nanofibras de TiO_2/PVP e um fio de cabelo humano.

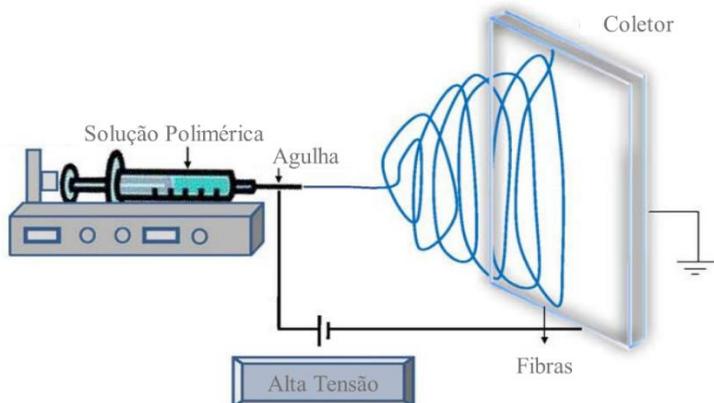


Fonte: KWANKHAO, 2013.

No processo de eletrofiação, um polímero em solução é transformado numa matriz fibrosa por aplicação de uma diferença de potencial muito elevada. As fibras formadas distinguem-se das fibras obtidas pelos processos convencionais devido ao seu diâmetro reduzido, normalmente na ordem dos nanômetros. A configuração padrão do sistema de eletrofiação consiste de uma fonte de alimentação de alta tensão, que é utilizada para criar um campo elétrico entre a solução polimérica e o coletor. Quando a diferença de potencial é aplicada entre a agulha e o coletor, a gota na ponta da agulha adquire a forma de um cone, formando uma estrutura denominada por cone de Taylor. Sob condições apropriadas, ocorrerá a formação de um jato de solução eletricamente carregado, que se dirige para o coletor. Durante a trajetória deste jato, ocorre o estiramento dos polímeros e a evaporação

do solvente, formando fibras que são recolhidas no coletor(MCCANN; LI; XIA, 2005; KWANKHAO, 2013). Um esquema do sistema de eletrofiação é apresentado na Figura 2.

Figura 2: Vista esquemática de um equipamento de eletrofiação.



Fonte: POLYMER PHYSICS LABORATORY.

Normalmente, essas fibras são coletadas na forma de tecidos não tecido fibroso (fibras desalinhadas). No entanto, recentemente, têm sido desenvolvidas configurações inovadoras do sistema, de modo a obter fibras alinhadas(CHEW et al., 2005; SUBRAMANIAN et al., 2005) e fios (DALTON; KLEE; MÖLLER, 2005; SMIT; BUTTNER; SANDERSON, 2005).

Os tecidos não tecido eletrofiados são caracterizados por uma alta porosidade, poros de tamanhos pequenos e interligados, e uma alta área de superfície por unidade de volume. Estas características fazem com que os não tecidos eletrofiados tenham uma variedade de aplicações, incluindo filtração (SHIN; CHASE; RENEKER, 2005; GOPAL et al., 2006), roupas de proteção, e aplicações biomédicas (KHIL et al., 2003; MA et al., 2005; BARNES et al., 2007; CHEN; SNYDER; ELABD, 2008; POWELL; BOYCE, 2008; SIKAREEPAISAN; SUKSAMRARN; SUPAPHOL, 2008).

Uma das vantagens mais importante da técnica de eletrofiação é a versatilidade. Morfologias diversas podem ser alcançadas variando a configuração e os parâmetros do processo. Dependendo das configurações pode-se desenvolver não tecidos alinhados (LI; WANG; XIA, 2003), porosos (HSU; SHIVKUMAR, 2004), ocos (LI; XIA, 2004), e nanofibras de bainha-núcleo (*core-shell*) (SUN et al., 2003).

Além disso, muitos estudos sistemáticos trouxeram avanços no conhecimento dos parâmetros que regem o processo de eletrofição. Apesar disto, a otimização do sistema de eletrofição ainda é trabalhosa, devido ao elevado número de parâmetros que afetam o processo e a interdependência entre eles. A configuração e otimização dos parâmetros de eletrofição são fortemente relacionados com o polímero e o solvente. Dessa forma, alguns princípios gerais sobre os parâmetros que afetam o processo de eletrofição serão discutidos na seção seguinte.

2.1.1. Parâmetros que governam o processo de eletrofição

No processo de eletrofição, muitos parâmetros podem influenciar nas propriedades e performance das nanofibras eletrofiadas, tais como solução polimérica, potencial elétrico, distância entre agulha e coletor, umidade e temperatura. Variando estes parâmetros, é possível obter nanofibras com diferentes morfologias, tamanho de poro, diâmetro, etc. A influência de alguns parâmetros do processo de eletrofição na morfologia é resumida na Tabela 1 (KWANKHAO, 2013).

Existem vários parâmetros que podem afetar a morfologia e as propriedades das fibras obtidas por eletrofição. Estes parâmetros podem ser divididos em três grupos: propriedades intrínsecas da solução (viscosidade, concentração do polímero, massa molecular do polímero, condutividade, constante dielétrica, elasticidade e tensão superficial), condições operacionais (tensão aplicada, distância entre a agulha e o coletor, vazão e diâmetro da seringa) e condições ambientais (temperatura, umidade e pressão atmosférica) (TAN et al., 2005).

Vários estudos foram desenvolvidos com o intuito de avaliar a influência destes parâmetros no processo de eletrofição e nas características das nanofibras (TAN et al., 2005; THERON et al., 2005; DONG et al., 2007). Destes estudos resultaram importantes conclusões que permitem uma compreensão mais aprofundada do processo e são importantes para a criação de novos sistemas de eletrofição. No entanto, o efeito dos diferentes parâmetros está fortemente ligado ao sistema polímero/solvente em estudo e é difícil extrapolar as conclusões para um sistema diferente. Assim, o desenvolvimento do sistema de eletrofição para um novo sistema polímero/solvente implica sempre uma etapa de otimização dos parâmetros, de modo a se obterem nanofibras com as características pretendidas. O grande número de parâmetros envolvidos e a interdependência existente entre eles, torna o

processo de otimização difícil e demorado. A compreensão do modo como estes parâmetros atuam pode facilitar este processo.

Tabela 1: Influência de parâmetros do processo de eletrofiação na morfologia da fibra.

Parâmetro	Efeito na morfologia da fibra
Viscosidade (solução polimérica)	Quanto maior, maior o diâmetro da fibra (aparecimento de contas, que são gotas de polímero não estirado)
Tensão superficial	Quanto maior, maior o aparecimento de contas.
Condutividade da solução	Quanto maior, menor o diâmetro da fibra
Evaporação do solvente	Quanto maior, maior o aparecimento de poros na superfície da fibra.
Tensão aplicada	Quanto maior, menor será o diâmetro da fibra no começo do processo, seguido de um aumento de diâmetro.
Distância entre agulha e coletor	Quanto maior, menor o diâmetro da fibra (aparecimento de contas quando a distância entre agulha e coletor é demasiadamente curta).
Umidade	Quanto maior, maior o diâmetro da fibra (aumento de poros na superfície).
Vazão	Quanto maior, maior o diâmetro da fibra (aparecimento de contas se a vazão for muito alta).

Fonte: KWANKHAO, 2013.

A composição química da solução de eletrofiação é componente fundamental das propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas do material eletrofiado. Pode-se controlar a morfologia, especialmente o tamanho das fibras, variando a concentração e a massa molar do polímero. Utilizando uma alta concentração e/ou uma alta massa molar, obtém-se como resultado, um aumento no diâmetro da fibra, consequência do aumento da viscosidade. O diâmetro das fibras de PET, por exemplo, pode aumentar de 201 nm a 729 nm, alterando a concentração da solução de 10 para 30% (m/m) (VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009). KOSKI; YIM; SHIVKUMAR, 2004, relataram o aumento dos diâmetros das fibras de PVA de 250 nm para 2 mm, através do aumento da concentração de polímero e da massa molar.

Apesar de alguns pesquisadores se referirem às suas fibras como nanofibras (MA et al., 2005; KAYACI; UYAR, 2012; VELEIRINHO et al., 2014), de acordo com a IUPAC, nanomateriais devem conter uma ou mais dimensões menores que 100 nm. Assim sendo, as fibras produzidas são da ordem submicrométrica.

As propriedades da solução, tais como, viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial influenciam diretamente nas morfologias e na geometria das nanofibras. Estes parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e com as interações do tipo polímero-solvente.

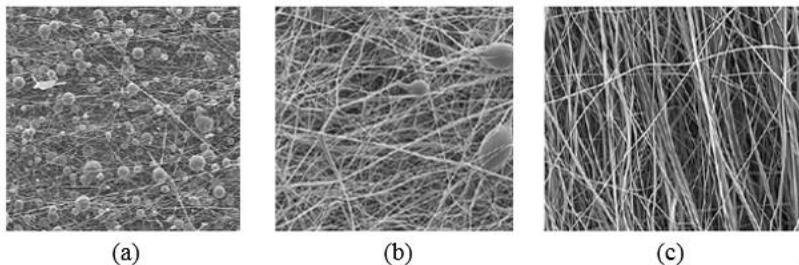
2.1.1.1. Efeito da viscosidade

A massa molar dos polímeros influencia na viscosidade da solução, sendo menor para soluções de polímero de baixa massa molar e maior para polímero com alta massa molar. Uma das condições necessárias para ocorrer a formação de fibras na eletrofição é que a solução contenha um polímero cuja massa molar resulte em uma solução com viscosidade adequada às condições do processo de eletrofição. Durante a eletrofição, quando o jato da solução polimérica deixa a agulha, a solução é estirada e depositada sobre a placa coletora. Entretanto, o aumento da concentração de polímero, aumenta a viscosidade da solução polimérica e um aumento de concentração resulta em maiores cadeias poliméricas e mais complexas, mantendo o jato contínuo durante a eletrofição (KWANKHAO, 2013).

A concentração do polímero e, conseqüentemente, a viscoelasticidade da solução, são parâmetros de fundamental importância na eletrofição (GUERRINI et al., 2006). Para se obter nanofibras uniformes é necessário que se tenha um grau de emaranhamento de cadeias na solução polimérica, a qual corresponde a um valor de concentração (viscoelasticidade) mínimo (WANG et al., 2009). Com o aumento da viscoelasticidade e mantendo-se fixo os demais parâmetros do processo, existe uma tendência ao aumento no diâmetro das fibras. Além disso, o aumento da viscosidade da solução de polímero para valores muito elevados, vai dificultar o bombeamento da solução através do tubo capilar (KWANKHAO, 2013). Quando o valor da concentração for muito baixo, o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas é pequeno, causando uma instabilidade capilar na extremidade do jato. Esta instabilidade pode ocasionar num espalhamento eletrostático (*electrospraying*) ao invés de eletrofição. Neste caso, são obtidas partículas esféricas ou nanofibras com contos, ou

seja, com gotas de polímero não estirado. VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009, encontraram contos na produção de nanofibras de PET, quando a concentração de PET era mais baixa (10% m/V). À medida que a concentração de polímero aumenta as fibras tornam-se predominantes aumentando assim a qualidade fibrosa da matriz, até se chegar ao limite de solubilidade do PET, como pode ser observado na Figura 3. MCKEE et al., 2004, propuseram um método para se determinar o grau de emaranhamento de Poli(ácido láctico) (PLA) nas soluções de dimetilformamida, o qual consiste em determinar a viscosidade específica da solução em função do volume da fração de PLA.

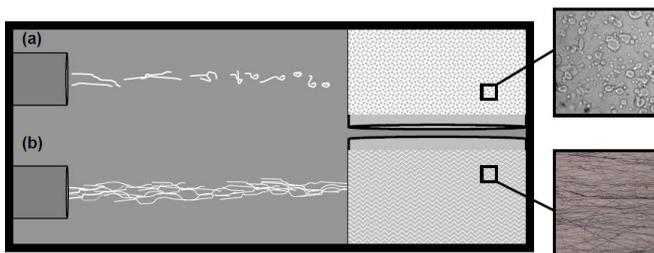
Figura 3: Imagem SEM (ampliação 500X) das matrizes obtidas a partir de soluções com concentrações crescentes de PET em TFA/DCM 70:30 (V/V): (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% (m/V).



Fonte: VELEIRINHO, 2007.

Segundo VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009, teoricamente existe uma concentração mínima de polímero necessária para a formação da fibra (C_L). Enquanto essa concentração não for atingida, o processo de eletrofiação resulta apenas na formação de pequenas gotas (Figura 4 a). Isto acontece por que durante o processo de eletrofiação, quando o jato sai da agulha, a solução polimérica é estirada enquanto se dirige para o coletor, sendo necessário haver um “entrecruzamento” suficientemente elevado entre as moléculas do polímero para que não ocorra quebra do filamento (Figura 4 b). Este entrecruzamento entre as moléculas depende principalmente da concentração do polímero.

Figura 4: Diagrama esquemático da trajetória do jato durante a eletrofiação: (a) Concentração de polímero menor que C_L ; (b) Concentração de polímero maior que C_L .



Fonte: VELEIRINHO, 2007.

Como já discutido anteriormente, a combinação dos fatores concentração e viscosidade é determinante para o sucesso da eletrofiação. Assim, à medida que a viscosidade aumenta, a forma adquirida pelo jato da solução passa de pequenas gotas esféricas para gotas mais esticadas até atingir um valor mínimo que suporta um estiramento contínuo, originando um filamento uniforme. A partir desse valor, o aumento da concentração irá provocar um aumento do diâmetro das fibras, devido ao aumento do número de moléculas que passam simultaneamente pela agulha e sofrem um estiramento, durante a aplicação da diferença de potencial. No entanto uma viscosidade excessivamente elevada pode dificultar a saída da solução da agulha e a trajetória do jato até o coletor (RAMAKRISHNA et al., 2005).

2.1.1.2. Efeito da tensão superficial

A tensão superficial está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor, pois este fenômeno ocorre quando a tensão aplicada é suficientemente alta para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota. A partir desse valor de tensão, chamada de tensão crítica, inicia-se o processo de fiação. Diversos autores reportaram que a diminuição da tensão superficial pode favorecer a formação de fibras sem contas (FONG et al., 1999; LEE et al., 2002, 2003).

No processo de eletrofiação o efeito da tensão superficial é bastante importante, visto que o processo envolve um grande aumento da área superficial de um material. Uma tensão superficial elevada promove a redução da superfície de contato da solução com o ar o que

origina, um aumento do diâmetro das fibras ou mesmo a formação de contas (RAMAKRISHNA et al., 2005).

2.1.1.3. Efeito da condutividade e da constante dielétrica do solvente

A condutividade elétrica da solução também influencia na morfologia das fibras produzidas (JIN et al., 2007). Em geral, a adição de um sal à solução faz com que a condutividade elétrica da solução aumente, resultando em uma maior mobilidade dos íons em solução. Com a aplicação de um campo elétrico externo, estas cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento, resultando em segmentos menos espessos e numa diminuição no diâmetro das fibras. A adição de um sal, nanopartículas metálicas ou nanotubos de carbono à solução também permite que o processo de eletrofição produza nanofibras mais uniformes com poucas, ou nenhuma conta. GUERRINI et al., 2006, eletrofiaram soluções de PVA/água e PVA/água/cloreto de alumínio. Os autores verificaram uma diminuição no diâmetro médio das fibras com a adição do cloreto de alumínio. Este comportamento também foi reportado por outros autores em outros sistemas (KIM et al., 2005; LIN et al., 2009; MOGHE et al., 2009; JACOBS; ANANDJIWALA; MAAZA, 2010).

A condutividade e a constante dielétrica do solvente influenciam o modo como a solução se comporta por ação da diferença de potencial.

No processo de eletrofição, a formação de fibras ocorre devido ao estiramento da solução polimérica causado pela aplicação de uma elevada diferença de potencial. Quanto maior for a condutividade, maior será a repulsão das cargas superficiais, ou seja, maior será o estiramento e menor será o diâmetro das fibras e o número de contas esféricas. A constante dielétrica da solução parece ter uma influência semelhante à condutividade. De um modo geral, uma solução com maior constante dielétrica produzirá fibras com menor diâmetro e menor número de contas (RAMAKRISHNA et al., 2005).

PICCIANI et al., 2009, 2010, observaram que a adição de um polímero condutor altera significativamente as propriedades da solução e, conseqüentemente, das fibras formadas. Neste estudo, foi observado que a adição de polianilina à solução diminuiu drasticamente a formação de contas de uma forma equivalente ao fenômeno da adição de um sal às soluções poliméricas.

Para alterar essa propriedade, pode ser utilizado aditivos como a Dimetilformamida (DMF), que possui o comportamento de um polieletrólito, alterando significativamente a estrutura de um não tecido

polimérico eletrofiado. HSU; SHIVKUMAR, 2004, obtiveram uma diminuição de diâmetro das fibras de poli(ϵ -caprolactona) de 450 para 150 nm ao acrescentar 10% vol. de DMF. Os autores concluíram ainda que aumentos superiores a 10% vol. faz com que a taxa de evaporação de solvente diminua, fazendo com que as fibras cheguem úmidas ao coletor, resultando na união das fibras.

2.1.1.4. Condições operacionais

Tensão aplicada

A aplicação da diferença de potencial à solução polimérica é o princípio fundamental da técnica de eletrofição. É a diferença de potencial que irá causar o estiramento do jato e a formação da fibra. Para um dado sistema polímero/solvente existe um valor mínimo de diferença de potencial a partir do qual ocorre a formação de fibra. A partir deste valor, à medida que a tensão aplicada aumenta, ocorre maior estiramento do jato, o que leva à obtenção de fibras de menor diâmetro. Outro efeito observado com o aumento da diferença de potencial é o alargamento da distribuição de diâmetros das fibras. Este efeito é devido a formação de jatos secundários e é mais percebido no caso das soluções menos viscosas. Em determinados casos, uma tensão excessivamente elevada pode levar à instabilidade do processo (TAN et al., 2005).

Vazão da solução

A vazão da solução irá determinar a quantidade de polímero disponível para a formação de fibra. O aumento da vazão da solução promove, portanto, o aumento do diâmetro da fibra. Porém, se o aumento for demasiado elevado, ocorre formação de contas esféricas e fusão de fibras por evaporação incompleta do solvente (YUAN et al., 2004; RAMAKRISHNA et al., 2005).

Distância agulha-coletor

Durante a trajetória do polímero entre a agulha e o coletor, é necessário que o solvente evapore para que ocorra formação da fibra. Assim, a distância entre a agulha e o coletor deve ser suficiente para evaporação completa do solvente. A distância necessária para que isto aconteça dependerá em grande parte do ponto de ebulição do solvente. A evaporação incompleta do solvente poderá causar fusão de fibras e

formação de contas. No entanto, YANG et al., 2006 referem que o aumento da distância agulha-coletor não demonstrou melhorar a evaporação do solvente na produção de matrizes de óxido de polietileno. De acordo com estes autores, o principal efeito do aumento da distância agulha-coletor é a redução da força do campo magnético, o que tem como consequência os efeitos causados pela diminuição da tensão aplicada. Estes resultados comprovam novamente a forte dependência entre os parâmetros da eletrofição e sistema polímero/solvente. Estudos realizados por UCHKO et al., 1999, demonstram este efeito na eletrofição de soluções de proteína.

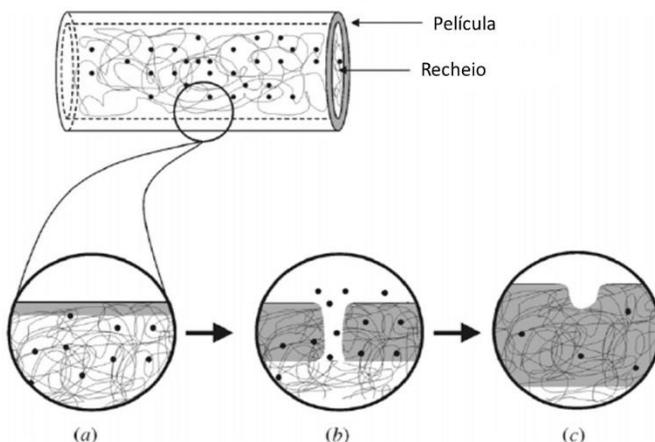
2.1.1.5. Condições ambientais

A formação e a morfologia das nanofibras pode ser influenciadas por parâmetros ambientais, como temperatura e umidade (THOMPSON et al., 2007; MEDEIROS et al., 2008; COSTA et al., 2012).

Quando a pressão interna devido a volatilização do solvente e contração do diâmetro é maior que a tensão superficial, alguns poros podem quebrar a película, abrindo canais para evaporar o solvente. Um esquema da formação de poros é apresentado na Figura 5. Se o solvente é suficientemente volátil para formar uma película espessa, acontece um aumento abrupto da viscosidade que restringe a mobilidade do polímero e previne a formação dos poros (MEDEIROS et al., 2008).

Normalmente, com umidade relativa superior a 25%, são encontrados poros nas fibras eletrofiadas, variando de polímero para polímero, de acordo com a estrutura e peso molar. Porém, mesmo com umidade relativa acima de 80%, nem todas as fibras apresentam poros. A porosidade depende do tamanho das fibras. Fibras com diâmetros na escala micrométrica, são mais suscetíveis a formação de poros, por que nas nanofibras a dinâmica de evaporação do solvente, separação de fase e formação da película é mais rápido (MEDEIROS et al., 2008; COSTA et al., 2012).

Figura 5: Mecanismo de formação de película e poro. A película é formada a partir da concentração inicial de polímero no recheio até 100%, aproximadamente, na superfície externa da película. (a) Fina película com a solução de polímero retida no núcleo, (b) moléculas de solvente se difundem através dos poros, e (c) fechamento parcial que forma os poros na superfície.



Fonte: Adaptado de MEDEIROS et al., 2008.

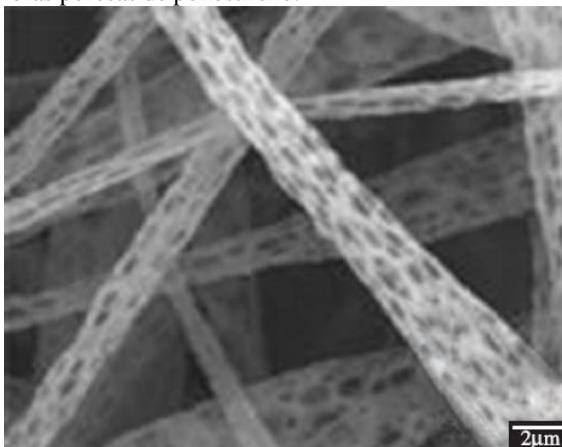
2.1.2. Tipos de Morfologias

O processo de eletrofição é muito versátil e diversos tipos de fibras são obtidas através de simples ajustes nas variáveis de processo, além de excelentes propriedades (PICCIANI et al., 2009; COSTA et al., 2012).

Para alguns autores (MEGELSKI et al., 2002; CASPER et al., 2004; COSTA et al., 2012), a formação de poros nas fibras ocorre devido a formação de duas fases na nanofibra, uma rica em polímero e outra rica em solvente. Desta forma a fase rica em polímero se solidifica logo que ocorre a segregação das duas fases enquanto que a evaporação do solvente ocasiona a formação de nanofibras porosas (Figura 6). Assim, segundo estes autores, a formação de poros dá-se pela evaporação dos solventes.

Resultados de MEDEIROS et al., 2008, apresentados por COSTA et al., 2012, mostraram a formação de fibras porosas obtidas através de fição por sopro, método que não utiliza tensão elétrica, concluindo assim, que os fenômenos eletrostáticos não são responsáveis pelo processo de formação de poros.

Figura 6: Nanofibras porosas de poliestireno.

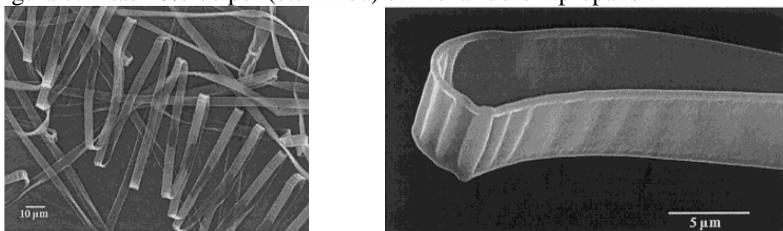


Fonte: COSTA et al., 2012.

A forma como ocorre a evaporação do solvente também pode dar origem à nanofitas (Figura 7). Segundo os autores, isto acontece devido a evaporação do solvente de forma heterogênea, onde é formada uma estrutura na qual uma parte estará solidificada contendo em seu interior material no estado líquido. Caso este fenômeno ocorra, a própria pressão atmosférica irá colapsar esta casca fina, dando origem a uma estrutura plana de largura semelhante à do jato eletrofiado (KOOMBHONGSE; LIU; RENEKER, 2001; COSTA et al., 2012).

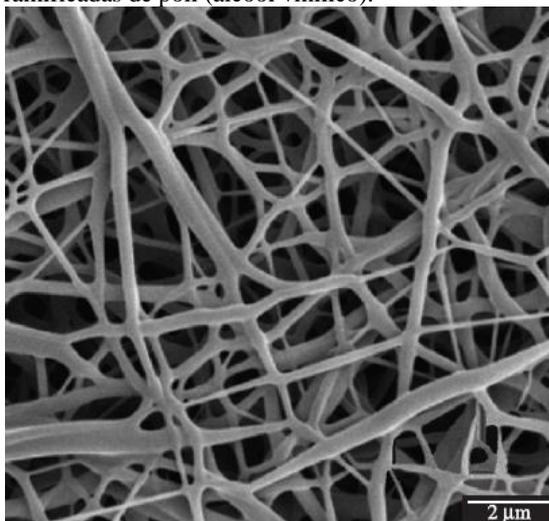
A eletrofição também pode resultar em fibras ramificadas. As nanofibras ramificadas, Figura 8. Um provável mecanismo da formação de nanofibras ramificadas durante a eletrofição pode ser explicado pela formação de jatos secundários a partir do jato primário formado, ou pela separação do jato inicial em dois jatos menores. O alongamento da fibra e a evaporação do solvente levam a uma mudança dinâmica na forma e distribuição de cargas ao longo do jato. Desta forma, o desequilíbrio entre as forças elétricas e a tensão superficial do jato pode levar a instabilidade. Uma opção para se reduzir esta instabilidade é através da criação dos jatos secundários que darão origem as ramificações. KOOMBHONGSE; LIU; RENEKER, 2001, conseguiram verificar através de câmeras de alta velocidade a formação destes jatos secundários (COSTA et al., 2012).

Figura 7: Fitas 10% de poli(éterimida) em hexafluoro 2 propanol.



Fonte: KOOMBHONGSE; LIU; RENEKER, 2001

Figura 8: Fibras ramificadas de poli(álcool vinílico).

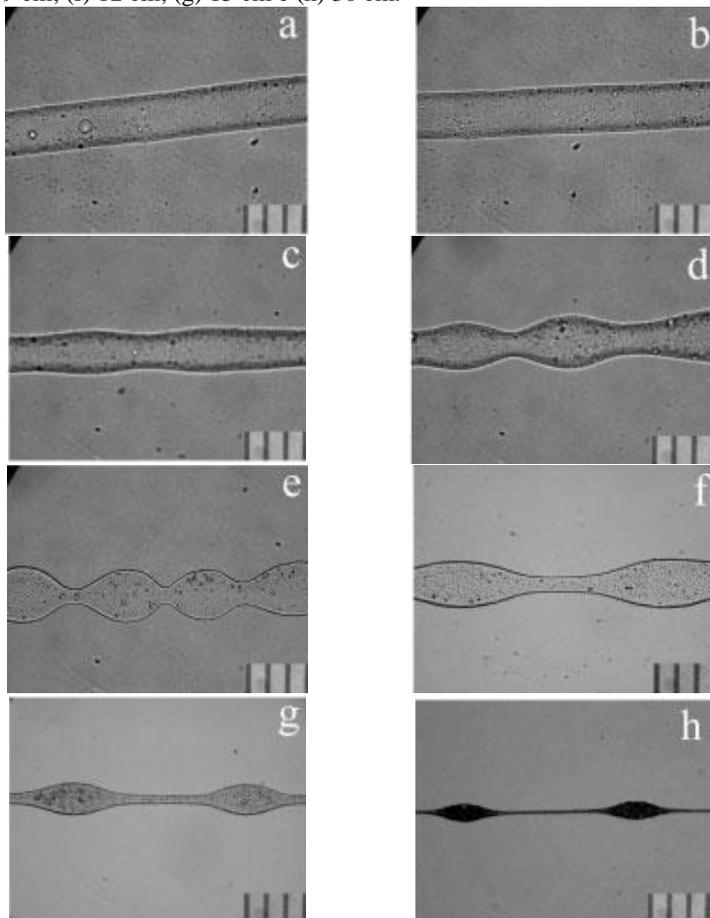


Fonte: RAMAKRISHNA et al., 2005.

Além das condições operacionais, como tensão aplicada, as propriedades das soluções a serem eletrofiadas, como a viscoelasticidade da solução, a densidade de cargas elétricas e a tensão superficial da solução, afetam a formação das nanofibras, produzindo contos. JEONG; IM; YOUK, 2005, investigaram o efeito de diversos solventes na morfologia de fibras de poli(butileno succinato) (PBS). A formação de contos tem uma forte relação com o solvente ou mistura de solventes empregados. Existem muitos fatores prováveis que afetam a morfologia das fibras em diferentes solventes como taxa de evaporação, polaridade, condutividade, tensão superficial, viscoelasticidade, massa molar, grau de emaranhamento das cadeias em solução e condições ambientais (KOOMBHONGSE; LIU; RENEKER, 2001; COSTA et al.,

2012). A Figura 9 ilustra o mecanismo de formação de contas proposto por ZUO et al., 2005.

Figura 9: Mecanismo de formação de contas. As imagens correspondem a diferentes distâncias da ponta da agulha: (a) 1 cm; (b) 3 cm; (c) 5 cm; (d) 7 cm; (e) 9 cm; (f) 12 cm; (g) 15 cm e (h) 30 cm.



Fonte: ZUO et al., 2005.

FONG et al., 1999, relata que a instabilidade capilar do jato pode formar fibras com contas, devido ao desequilíbrio causado pelas flutuações na forma e densidade de cargas elétricas do jato. Para melhor

controle da morfologia das fibras e do aparecimento de contas, é necessário conhecimento de parâmetros importantes como tensão superficial e viscoelasticidade da solução. A redução da tensão superficial leva a uma tendência ao rompimento do jato, o que causa a formação das contas (COSTA et al., 2012).

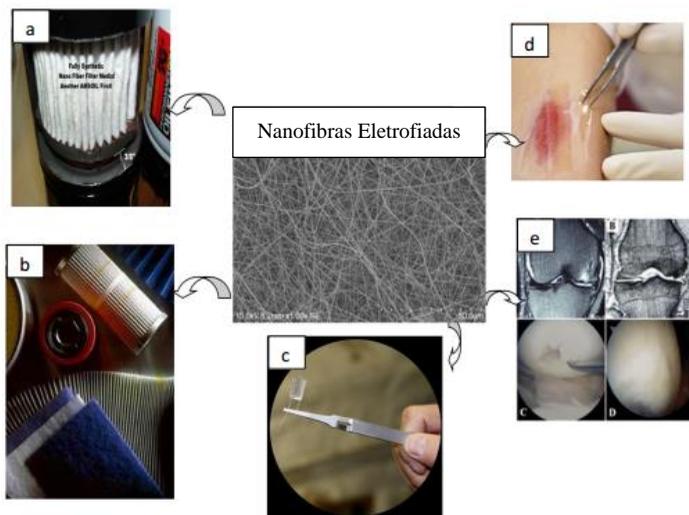
A densidade de cargas elétricas também tem efeito na formação das fibras com defeitos em forma de contas. Um aumento na densidade de cargas elétricas da solução reduz o número de contas presentes nas nanofibras (FONG et al., 1999; COSTA et al., 2012). ZONG et al., 2002, atribuíram esta redução ao aumento das forças elétricas atuando na solução, o que leva a maiores taxas de estiramento e maior estabilidade do jato. Como resultado o número de contas se torna menor e a morfologia das fibras mais uniforme (COSTA et al., 2012).

2.1.3. Aplicações das Nanofibras

As nanofibras eletrofiadas possuem uma ampla faixa de propriedades como alta área superficial por razão de volume, alta porosidade e tamanho de poro reduzido. Isto faz com que as nanofibras sejam utilizadas em diversos seguimentos, de acordo com várias áreas de aplicações, como por exemplo engenharia de tecido, cicatrização de ferida, liberação controlada, sensores, membranas de seleção e recuperação de metais, como apresenta a Figura 10 (KWANKHAO, 2013).

A enorme gama de possibilidades abertas pelo processo de eletrofiação permite que diferentes aplicações sejam derivadas destes materiais, desde aplicações objetivas para o polímero em questão até outras, não tão usuais.

Figura 10: Principais aplicações de nanofibras eletrofiadas: (a) filtração de óleo, (b) filtração de ar, (c) sensor, (d) cicatrização de feridas e (e) engenharia de tecido.



Fonte: Adaptado de KWANKHAO, 2013.

WU et al., 2007, estudaram as propriedades magnéticas de nanofibras de ferro, níquel e cobalto obtidas por eletrofiação. As nanofibras metálicas apresentaram propriedades ferromagnéticas com aumento em sua coercividade. Os autores também obtiveram fibras metálicas alinhadas e uma fibra da liga ternária FeNiCo. Estas novas nanofibras magnéticas têm potencial para emprego em sensores magnéticos, magnetos flexíveis e dispositivos de armazenamento de dados.

O desenvolvimento de nanocompósitos também guarda ainda muitas possibilidades de avanço, tanto em novos sistemas polímero/carga quanto na aplicação industrial destes materiais. Reforço de materiais de engenharia, membranas de filtração com alta seletividade, recobrimento de próteses médicas, nanoatuadores magnéticos, são apenas algumas das inúmeras possibilidades de aplicação destes compósitos nanoestruturados. Assim como com nanocompósitos, a busca de blendas nanoestruturadas visa criar materiais com combinação de propriedades não encontrada nos materiais de partida. Tanto materiais aprimorados para as aplicações existentes quanto materiais novos que permitirão novas aplicações são esperados. Uma das áreas com maior potencial de benefício deverá ser a

de biomateriais, onde a estrutura fibrilar na escala submicrométrica, a biocompatibilidade que advém do uso de polímeros de origem natural e a possibilidade de carregamento com substâncias bioativas, implicam em um conjunto de propriedades em qualquer material de engenharia, abrindo um novo universo de possibilidades de engenharia biomédica (COSTA et al., 2012).

O PLA tem sido amplamente estudado na área de biomateriais e liberação de fármacos, por se tratar de um polímero biodegradável e biocompatível. IMMICH et al., 2013, estudaram a liberação de ibuprofeno a partir de uma membrana eletrofiada de PLA e verificaram que a liberação do fármaco é fortemente dependente da espessura da membrana eletrofiada e não da concentração de fármaco existente.

O emprego de nanofibras de materiais poliméricos biocompatíveis na substituição de tecidos ou órgãos em seres humanos, objetiva um rápido processo de recuperação através da otimização na interação tecido-implante. Na literatura, foi reportada a aplicação destas nanofibras como parte de próteses (YOSHIMOTO et al., 2003), vasos sanguíneos (VENUGOPAL; RAMAKRISHNA, 2005), pele artificial (DAI et al., 2004), biossensores e liberação controlada de fármacos (SILL; VON RECUM, 2008; IMMICH et al., 2013), *scaffolds* (PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006) e curativos (KHIL et al., 2003).

O uso de nanoestruturas fibrilares também apresenta interessantes possibilidades na aplicação em sensores. Os principais benefícios são a altíssima área superficial, principalmente quando fibras porosas são utilizadas. As nanofibras podem ser utilizadas tanto como suporte de alta área, por exemplo, para enzimas, quanto como material transdutor em si, por exemplo, monitorando variações de condutividade ou constante dielétrica que ocorrem no material quando da sorção de determinado analito. Outra possibilidade é a modulação das propriedades óticas das fibras quando em contato com a substância de interesse, detectável por colorimetria, fluorimetria, refratometria, entre outras possibilidades.

Catálise é uma área onde nanofibras são estruturas com potencial imenso para trazer benefícios industriais, dada a necessidade intrínseca de alta área superficial. Resultados obtidos até o momento são encorajadores, porém da criação de um novo material até a aplicação em processos industriais, um longo tempo de desenvolvimento é tipicamente necessário.

O impacto desta tecnologia deve ocorrer de maneira generalizada em muitos setores, porém mais sensivelmente em segmentos que façam uso, ou tenham contato, com materiais de origem biológica. Para o

Brasil, o setor do agronegócio é talvez o mais importante neste cenário, seguido dos setores de alimentos e bebidas e biomédico. As aplicações potenciais são inúmeras, seja para fibras poliméricas ou derivadas destas, para nanocompósitos ou blendas, seja revestindo superfícies ou em dispositivos, enfim, toda uma gama de possibilidades ainda não completamente imaginada.

TIWARI; YARIN; MEGARIDIS, 2008, demonstraram a fabricação de sensores de deformação baseados em nanofibras de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) incorporando negro-de-fumo condutivo. Conforme as fibras são alongadas axialmente, ocorre uma redução da percolação das partículas de negro-de-fumo, reduzindo a condutividade do material. Os autores apresentam uma modelagem do processo considerando a aplicação de uma membrana deste material como filtro, sendo o entupimento do filtro (e consequente estiramento da membrana) monitorado pela variação da condutividade. PICCIANI et al., 2009, produziram nanofibras condutoras de PANI/PLA com diâmetros na faixa entre 100 e 1000 nm. Estas nanofibras foram preparadas a partir das soluções das blendas de PANI dopada com TSA e PLA em hexafluorisopropanol. As nanofibras obtidas são homogêneas, indicando que existe uma boa interação entre a PANI e o PLA na blenda. Apesar de a condutividade elétrica ser menor nas nanofibras do que nos respectivos filmes preparados por moldagem (*casting*), estes materiais são bastante promissores para serem usados em sensores, uma vez que a condutividade dos materiais é fortemente dependente do diâmetro das fibras.

Buscando o desenvolvimento de novos produtos com maior valor agregado voltados para o agronegócio, alguns grupos de pesquisa vêm publicando trabalhos relativos ao emprego de nanofibras obtidas pela técnica de eletrospinning em barreiras protetoras a pesticidas (LEE; OBENDORF, 2007), membranas de clarificação de suco de maçã (VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009), nanofibras de seda (OHGO et al., 2002; TORRES-GINER; GIMENEZ; LAGARON, 2008), embalagens ativas (TAEPAIBOON; RUNGSARDTHONG; SUPAPHOL, 2007; VEGA-LUGO; LIM, 2009) e liberação controlada de vitaminas (TAEPAIBOON; RUNGSARDTHONG; SUPAPHOL, 2007).

2.2. TÊXTEIS FUNCIONAIS

Segundo o parecer do Comitê Econômico e Social Europeu, 2013, sobre “os têxteis técnicos como vetores de crescimento”, os

têxteis técnicos são fibras têxteis, materiais de apoio com determinadas características, mais de ordem técnica do que estética, ainda que, para alguns mercados, como o do vestuário de trabalho ou dos equipamentos de desporto, ambas as características sejam importantes.

Graças à natureza das fibras (poliéster, polipropileno, viscose, algodão, carbono, vidro, aramida, etc.), bem como à escolha das técnicas de fabrico (fiação, tecelagem, entrançamento, malharia, não tecido, etc.), incluindo os processos de acabamento (tingimento, estamparia, revestimento, laminagem, etc.) os fabricantes de têxteis técnicos são capazes de propor soluções têxteis com as características mecânicas, de interação com o ambiente e de proteção necessárias às necessidades específicas dos utilizadores finais.

A incorporação de nanofibras eletrofiadas em têxteis tradicionais cria várias oportunidades. Em um primeiro momento, é possível substituir pequenas porcentagens de fibra tradicional por milhares de nanofibras poliméricas, aumentando a tenacidade e área superficial do tecido sem aumento da massa. Alternativamente, o tecido completo pode ser feito a partir de nanofibras. Isto proporciona importantes aplicações como roupas com tecidos leves para proteção contra temperaturas extremas, balísticas e agentes químicos e biológicos.

2.2.1. Têxteis cosméticos ou cosmetotêxteis

Nos últimos anos, tecidos capazes de proporcionar conforto, através de acabamento com substâncias cosméticas, tem sido motivo de estudo, graças ao valor comercial agregado. Os tecidos podem possuir propriedades de liberação de substâncias cosméticas quando em contato com a pele. Essa liberação pode ser constante e permanente, e a substância ativa deve ser protegida para evitar a oxidação e outras reações possíveis.

De acordo com a definição, cosmetotêxteis são quaisquer produtos têxteis que contenham uma substância que é liberada ao longo do tempo em diferentes partes superficiais do corpo humano, nomeadamente sobre a pele humana, contendo funcionalidades especiais, tais como a limpeza, perfume, mudança a aparência, proteção, manter em bom estado ou corrigir odores corporais. Estes têxteis podem possuir performances cosméticas e/ou biológicas, tais como sensação agradável, energizante, emagrecimento, refrescante, revigorante, pele brilhante, anti-envelhecimento, cuidados com o corpo, condicionamento físico e salubridade (SINGH et al., 2004; BUSCHMANN; DEHABADI; WIEGAND, 2015).

Cosmetotêxteis podem ser classificados de acordo com a aplicação:

- Emagrecer: oferecer um efeito redutor ao usuário;
- Hidratar: proporciona um efeito de hidratação da pele;
- Perfumar: absorver odores desagradáveis e/ou liberar perfumes agradáveis;
- Refrescar e relaxar: proporciona efeitos refrescante e relaxante;
- Vitalizar: efeito vitalizante pela liberação lenta de aromas sintetizados por plantas e frutas como gengibre, mentol, laranja, alecrim etc.;
- Proteção UV: proteger contra a radiação UV de forma eficaz;
- Firmeza e elasticidade da pele: libera produtos que tonificam a pele.

O conforto é um dos fatores mais importantes na avaliação da qualidade têxtil, sendo uma das principais exigências dos consumidores. Também no caso de cosmetotêxtil, artigos confortáveis tem um mercado melhor. Particularmente, o conforto de um tecido tem uma relação direta com o bem-estar do usuário, inclusive bem-estar psicológico.

Uma definição de conforto foi obtida por Slater, 1985, como uma consideração de fatores fisiológicos, psicológicos e físicos e também do seu impacto e interação com humanos e meio ambiente. Assim, conforto tem vários aspectos e inclui diferentes fatores, mas todo o seu aspecto pode ser dividido em conforto térmico e conforto sensorial. O conforto térmico corresponde ao processo de transferência de calor e umidade através da roupa. Já fatores sensoriais referem-se às sensações causadas pelo contato direto com a pele.

As fragrâncias podem ser incorporadas ao tecido por diferentes formas, como esgotamento, impregnação direta, aspersão, revestimento e estampagem, ou ainda através de micro e nanocápsulas e pela produção de fibras e nanofibras com a fragrância incorporada.

2.3. PET

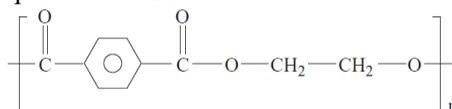
O poli(tereftalato de etileno) é um polímero linear utilizado em variadas aplicações sob a forma de filme, fibra ou plástico. Este polímero apresenta uma boa resistência mecânica, mesmo quando sujeito a temperaturas elevadas (até 175 °C) e é utilizado em larga escala pela indústria têxtil e de embalagens, sendo uma matéria-prima de baixo custo e fácil acessibilidade. Como não apresenta toxicidade, o PET é

utilizado como material de contato com alimentos e tem ainda a vantagem de poder ser reciclado e reutilizado (SINGH et al., 2004; KIM et al., 2012).

Existem duas maneiras de sintetizar o PET. O primeiro método é uma reação direta do ácido tereftálico com etileno glicol. Esta reação é uma esterificação de Fischer, em que um ácido reage com um álcool, seguindo o mecanismo de Fischer. O outro mecanismo de síntese de PET envolve a reação de transesterificação em que um éster é transformado em outro como na reação de dimetiltereftalato com etileno glicol (DUTT; SONI, 2013).

O PET é um poliéster aromático linear com notáveis características biológicas, incluindo biocompatibilidade e bioestabilidade (MOUKWA, 1997), sua estrutura química pode ser vista na Figura 11.

Figura 11: Estrutura química do PET.



Fonte: KRISHNAN; KULKARNI, 2008.

O Brasil é um dos maiores recicladores de PET do mundo. Segundo a ABIPET, 2013, a reciclagem de PET no Brasil foi de 331 .10⁶ kg, enquanto que o consumo de PET no mesmo ano foi de aproximadamente o dobro. O PET reciclado tem inúmeras aplicações:

- a) Chapas (6%) de box de banheiro, de sinalização, através de backlights, sinalização viária, cartões bancários, cartões de visitas entre outros;
- b) Resinas alquídicas para tintas e vernizes e resinas insaturadas (24%), utilizadas em cabine de caminhões, para-choques de carros, caixas d'água, piscinas, baú de motocicletas;
- c) Novas garrafas, frascos e filmes de embalagem (18%);
- d) Fitas de arquear (6%) utilizadas para a amarração;
- e) Plásticos de engenharia ou peças técnicas (6%), em que a produção exige cálculos estruturais, estudo de esforços ou pontos de fragilidade, entre outras necessidades;
- f) Tubos e conexões (2%);
- g) Aplicações Têxteis (38%): A indústria têxtil é a maior usuária de PET reciclado. Tais fibras têm inúmeras aplicações, desde roupas até mantas geotêxteis, que ficam

invisíveis sob o solo, mas que cumprem funções importantes. Um dos usos mais difundidos é o de revestimentos automotivos: 100% dos carros nacionais usam carpetes de PET reciclado.

O PET reciclado com aplicações têxteis, são utilizados em sua maioria na fabricação de tecidos não tecidos (44%). Como nanofibras, o PET tem sido muito utilizado em enxertos vasculares, próteses ortopédicas, e malhas abdominais, por exemplo. O PET tem sido eletrofiado com sucesso para produção de nanofibras com potencial aplicação como suportes para vasos sanguíneos ou engenharia óssea (LU; SIMIONESCU; VYAVAHARE, 2005; MA et al., 2005; VELEIRINHO, 2007).

A literatura apresenta soluções de eletrofiação de PET virgem com concentrações que variam de 30% (v/v) até 80% (v/v) de ácido trifluoroacético (TFA) (VELEIRINHO, 2007; CHEN; WANG; HUANG, 2008; VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009; KAYACI; UYAR, 2012; VELEIRINHO et al., 2014; STRAIN et al., 2015).

STRAIN et al., 2015, produziram membrana de filtro de fumo a partir de uma solução de garrafas PET recicladas por eletrofiação. Ajustando os parâmetros de eletrofiação, obtiveram fibras com espessuras entre 0,4 e 4,3 mm. Para simular a fumaça do cigarro, foi utilizado ar com uma substância modelo. As fibras de 0,4 mm mostraram uma filtração de fumo mais eficiente e uma capacidade de absorver 43 vezes o seu próprio peso em resíduos de fumo, enquanto que as fibras de 1 mm, apresentaram a melhor combinação de capacidade de filtração (32 vezes) e robustez mecânica.

A microporosidade dos não tecidos de PET pode funcionar como uma barreira microbiológica. Na verdade, membranas de PET são feitas de camadas sucessivas de pequenos poros impermeáveis à vários microrganismos e outros contaminantes. Os não tecidos de PET possuem características hidrofóbicas e alta resistência à tração ($2,7 \pm 0,2$ MPa) e alongamento relativamente elevado ($35 \pm 8\%$), e possuem ainda baixa densidade ($\sim 0,091 \text{ g.cm}^{-3}$) (VELEIRINHO, 2007).

VELEIRINHO, 2007, ao utilizar TFA como solvente puro, verificou que o jato formado era mais instável, o que levava a perdas de amostra por deposição no exterior do coletor e atribuiu este fato ao aumento da condutividade da solução. As propriedades físico-químicas do TFA e do diclorometano (DCM) são apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do TFA e DCM.

Propriedade	TFA	DCM
Constante dielétrica (25 °C)	42,1	8,9
Viscosidade mPa s (25 °C)	0,81	0,41
Tensão Superficial (mN/m)	13,63	28,12
Pressão de Vapor (Torr)	96	350
Ponto de Ebulição (°C)	71,8	39,8
Calor de vaporização (kJ/mol)	38,05	14,44

Fonte: VELEIRINHO, 2007.

2.4. ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são resultantes dos produtos voláteis extraídos por destilação e estão concentrados em partes específicas das plantas como folha, semente, casca ou fruto. O termo “óleo essencial” é empregado para designar líquidos oleosos voláteis, dotados de aroma forte, quase sempre agradável.

De forma geral, são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Também podem ser chamados de óleo voláteis, óleos etéreos ou essências. Eles são assim chamados por serem de aparência líquida, oleosa, voláteis, geralmente de aroma agradável, solúvel em solventes apolares, como éter (LEMOS et al., 1990; SOUZA et al., 2014).

É interessante notar que os óleos essenciais se diferem quimicamente dos óleos vegetais e minerais. Os primeiros são misturas de terpenos, compostos oxigenados e outros tipos de funções orgânicas. Já os óleos vegetais são ésteres da glicerina com ácidos graxos de longas cadeias. Enquanto que os últimos óleos citados são parafinas líquidas misturados a outros hidrocarbonetos de peso molecular elevado (LEMOS et al., 1990).

A constituição química dos óleos essenciais é muito complexa, chegando a algumas dezenas de compostos com funções orgânicas diferentes: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e fenóis.

Os óleos essenciais apresentam as mais diversas ações farmacológicas, tais como:

- ✓ Ação eupéptica (digestiva): condimentos como orégano, manjerição, sálvia, tomilho, etc.
- ✓ Hiperemiante local: óleo de hortelã, que é rico em mentol; cânfora como princípio ativo isolado.

- ✓ Antisséptica: óleo essencial de cravo, devido ao eugenol; óleo essencial de eucalipto, devido à grande quantidade de cineol.

Os óleos essenciais têm grande importância nas indústrias de perfumes, cosméticos e alimentos devido às suas propriedades aromáticas. Alguns óleos possuem atividades biológicas, podendo ser utilizados na elaboração de produtos farmacêuticos e inseticidas. Os óleos podem ser usados brutos ou como fontes de importantes precursores na síntese orgânica (CRAVEIRO; QUEIROZ, 1993).

Os óleos essenciais são biodegradáveis, renováveis na natureza e seguros para a saúde humana. Existem óleos essenciais que são amplamente conhecidos por propriedades antibacterianas e fungicida, como óleo de hortelã e óleo de cravo. Estes biocidas são utilizados na proteção de plantas, processamento de alimentos e indústria de cosméticos, assim como na produção de embalagens, em produtos hospitalares, revestimento de materiais contendo fibras naturais e até mesmo para a preservação de exposição de museus, coleções de livros antigos e mais recentemente na aromaterapia. As substâncias ativas (alcaloides, flavonoides, terpenos, taninos) que se encontram presentes em óleos essenciais, tais como aqueles a partir de tomilho, orégano, cravo, sálvia, hortelã e camomila, tem propriedades antimicrobianas naturais, e por isso, tem sido usado desde os tempos antigos para acentuar sabor, em medicamentos, como agentes microbianos, para repelir insetos ou proteger produtos.

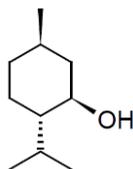
2.4.1. Essência de Hortelã

A produção mundial do óleo essencial de hortelã é estimada em cerca de 20.000 toneladas. China, Índia, Brasil, Japão, França e EUA são os principais produtores. O preço de compra do óleo de hortelã varia de acordo com o teor de mentol determinado (SRIVASTAVA et al., 2002).

Óleo de hortelã é uma mistura complexa de componentes relativamente voláteis e de fraca solubilidade em água. Estes componentes podem degradar durante o processamento e armazenamento, o que vai levar às mudanças nas propriedades sensoriais. A encapsulação do óleo dentro de uma matriz, o protege contra as adversidades ambientais e de processamento. É um agente aromatizante popular em formulações de alimentos, produtos farmacêuticos ou cosméticos (SRIVASTAVA et al., 2002; ZHONG et al., 2009).

O componente mais abundante do óleo de hortelã é o mentol, que é um álcool com a presença de monoterpenos voláteis como o β -pineno, limoneno, isomentona (SARKAR et al., 2013). A estrutura química do mentol, principal componente do óleo de hortelã, é apresentada na Figura 12.

Figura 12: Estrutura química do mentol.



Fonte: SOUZA et al., 2014.

A aplicação inicial do óleo de hortelã era na medicina, mas no século XX, a sua utilização como ingrediente de aroma e sabor aumentou e tornou-se seu principal emprego. Também é utilizado como agente bactericida e fungicida. Estudos comprovam a eficiência do óleo de hortelã contra as bactérias *S. typhimurium*, *S. coli*, *Salmonella enteritidis* e *Staphylococcus aureus* e contra fungos como *Fusarium sp.*, *Aspergillus ochraceus* Wilhelm, *Aspergillus flavus* e *Aspergillus niger van Tiegh*e (TASSOU; KOUTSOUMANIS; NYCHAS, 2000; KARAGÖZLÜ; ERGÖNÜL; ÖZCAN, 2011).

O óleo essencial de hortelã é muito conhecido pela sua capacidade de reduzir o estresse e a ansiedade, promover o sono, melhorar o apetite e aliviar a dor e o desconforto associado a má digestão. Popularmente, são utilizados no controle de emoções e humor, por suas propriedades sedativas, ansiolíticas, antidepressivas e anticonvulsivantes (NAJAFIAN, 2014).

Estudos mostram uma redução significativa na agitação e afastamento social de portadores de demência grave, com o uso de óleo essencial de hortelã na aromaterapia de quatro semanas, quando comparados ao grupo que fez tratamento com placebo (BALLARD et al., 2002).

2.5. ESTADO DA ARTE

Frente a todo o exposto, percebe-se uma lacuna na literatura sobre a eletrofiacção de PET, principalmente sobre o PET reciclado, dando um destino mais nobre do que a simples reutilização e/ou reciclagem

tradicional. Aplicações de não tecidos produzidos por eletrofição com funcionalidades voltadas à indústria têxtil também são pouco explorados. Na revisão bibliográfica deste trabalho não foram encontrados registros de incorporação de compostos aromáticos à não tecidos, com exceção de emulsões, com intuito de proporcionar uma liberação lenta e gradual.

Segundo os relatos da literatura, a incorporação de óleos essenciais à não tecidos eletrofiados, tem-se dado através de emulsões formadas pela solução polimérica que se deseja eletrofiar e o agente ativo. Para serem aplicados no setor têxtil, estes não tecidos teriam que ser submetidos a tratamento posterior para não se desfazer na primeira lavagem.

O desenvolvimento e a melhoria de produtos têxteis são de extrema relevância para a sobrevivência do setor têxtil catarinense, uma vez que este se apoia na inovação de produtos de alta tecnologia para que continue com participação no mercado têxtil frente à forte concorrência do mercado asiático, enfrentando países como a China, Paquistão, Índia e a Coreia. Assim, artigos têxteis eletrofiados, com propriedades cosméticas, como liberação de aromas, constituem uma alternativa de inovação para agregar valor comercial aos produtos têxteis nacionais. Somadas à dificuldade de trabalho com um ácido forte como o TFA e ao alto custo comercial, este trabalho pretende apresentar uma condição mais favorável de uso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1. MATERIAIS

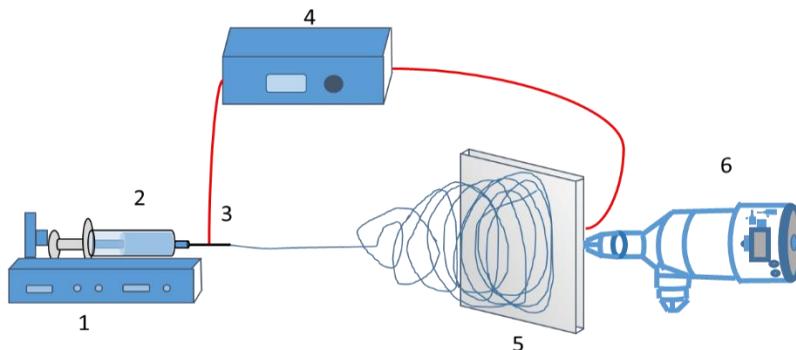
Os materiais utilizados nas etapas experimentais foram PET (poli(etileno tereftalato)), proveniente de garrafas plásticas descartáveis, ácido trifluoracético (TFA) e Dimetilformamida, marca Vetec e diclorometano (DCM), marca Synth. Seringa sem embolo de borracha, gentilmente cedida pela empresa Vitrocell. Agulha metálica, gauge 22. Agulha metálica coaxial, gauge interno 26 e gauge externo 20. Óleo essencial de hortelã, marca Duas Rodas.

3.2. SISTEMA DE ELETROFIAÇÃO

O sistema experimental de eletrofiação foi montado pela aluna e professores envolvidos no projeto, seguindo as etapas de implementação e controle de alguns parâmetros do sistema. O projeto refere-se à aquisição dos elementos necessários à montagem do equipamento, o estudo da disposição ideal destes elementos na bancada, definição dos parâmetros a ajustar durante o processamento, identificação das variáveis, e, por último, o estudo dos métodos de controle adequados. A Figura 13 apresenta um esquema do sistema de eletrofiação montado no laboratório LABMASSA.

Os elementos essenciais para montagem do sistema de eletrofiação são uma bomba de infusão (marca Insight), com vazão controlada (0,01 μ L por hora ou minuto até 999,99 μ L por hora ou minuto), coletores de alumínio com dimensões de 20 cm x 20 cm e 10 cm x 10 cm, recoberto com papel alumínio para a deposição das amostras, e uma fonte de alta tensão (marca Faíscas) com tensão de 0-30 kV.

Figura 13: Sistema de eletrofiação montado no LABMASSA: (1) Bomba infusora, (2) Seringa contendo a solução a ser eletrofiadas, (3) Agulha, (4) Fonte de alta tensão, (5) Placa coletora e (6) Agitador mecânico.

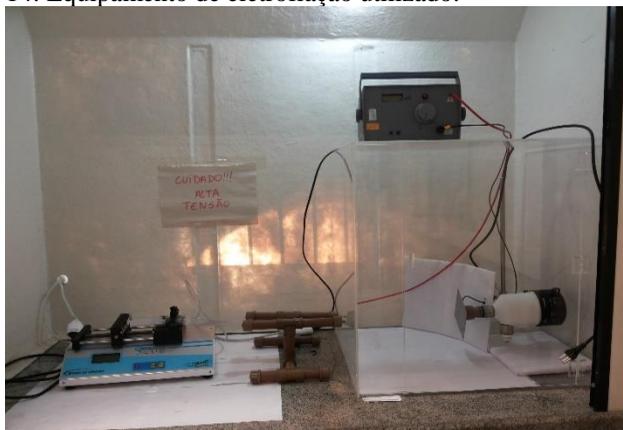


Fonte: Autora.

Para incorporação do óleo às fibras, efetuou-se uma adaptação em agitador mecânico, com ajuste de velocidade, para promover a rotação da placa coletora, criando um sistema de eletrofiação e eletroaspersão (*electrospray*) simultâneos. A Figura 14 apresenta o equipamento de eletrofiação e a disposição dos elementos utilizados para a construção do mesmo.

As condições de operação do equipamento foram estudadas e controladas, a fim de se obter alto rendimento e qualidade na produção dos materiais eletrofiados.

Figura 14: Equipamento de eletrofiação utilizado.



Fonte: Autora

Para produção dos não tecidos, 5 parâmetros foram estudados e otimizados, devido à influência que exercem sobre a morfologia das fibras: tensão aplicada em kV, a vazão da solução em mL/h e a distância da ponta da agulha até o coletor de fibras, concentração de polímero e razão de TFA/DCM.

3.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA ELETROFIAÇÃO

As soluções foram preparadas dissolvendo a massa de PET, proveniente de garrafas descartáveis, previamente lavadas, secas e cortadas em tiras, em uma mistura de TFA:DCM (5:95; 10:90; 15:85; 20:80), sob agitação por 2 h. Após a solubilização completa do polímero, as soluções foram armazenadas em geladeira.

3.4. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO SISTEMA DE ELETROFIAÇÃO

Para a escolha das condições operacionais de eletrofiação, efetuaram-se diferentes ensaios variando a tensão aplicada, a distância agulha-coletor e a vazão de infusão da solução, à fim de estabelecer os parâmetros mínimos em que a eletrofiação aconteça. A partir destes parâmetros, foi realizado um planejamento experimental composto 2^3 com ponto central utilizando o software Statistica 10 (StatSoft), em um total de 16 experimentos (APÊNDICE A) realizados em duplicata, conforme a Tabela 3, obtendo como resposta o diâmetro das fibras.

Tabela 3: Planejamento experimental composto 2^3 com ponto central para otimização dos parâmetros operacionais do sistema.

	Axial inferior	Nível inferior	Ponto central	Nível superior	Axial superior
	- 1,68	- 1	0	+ 1	+ 1,68
Tensão (kV)	18,3	20	22,5	25	26,7
Distância (cm)	10,8	12,5	15	17,5	19,4
Vazão (mL/h)	0,25	0,35	0,5	0,65	0,75

Fonte: Autora

Os ensaios foram realizados a partir de uma solução de PET 10% (m/v) em 20% (v/v) de TFA e 80% (v/v) de DCM.

3.5. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PET E COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE

Definidas as melhores condições de trabalho no equipamento, estudou-se a influência da concentração de polímero e composição do solvente nas fibras de PET. Efetuou-se ensaios em duplicata nas seguintes concentrações apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4: Variação da concentração de PET e TFA na eletrofição.

PET (% m/v)	TFA (% v/v)	DCM (% v/v)
10*	5	95
10	10	90
10	15	85
10	20	80
15*	5	95
15*	10	90
15	15	85
15	20	80
20*	5	95
20*	10	90
20*	15	85
20	20	80

*Concentração de PET acima do limite de solubilidade

Fonte: Autora

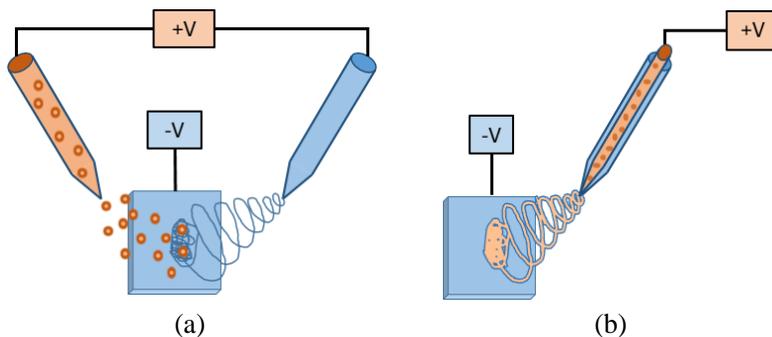
Optou-se por manter a concentração de TFA abaixo de 20% (v/v) em relação ao DCM. A concentração de PET é limitada pela solubilidade dele no TFA, que é de aproximadamente 1:1 PET:TFA (m/v), sendo assim, a máxima concentração de PET utilizada foi de 20% (m/v).

3.6. PRODUÇÃO DE FIBRAS DE PET COM ÓLEO ESSENCIAL

De acordo com as melhores condições definidas nas seções 3.4 e 3.5, foram eletrofiados não tecidos com óleo essencial de hortelã. Devido a incompatibilidade entre os óleos essenciais e o TFA, não é possível fazer a mistura de polímero e óleo para eletrofiar. Desta forma, dois métodos de incorporação do óleo essencial foram estudados: incorporação por eletroaspersão e eletrofição simultâneos (Figura 15 - a), em que o óleo a ser aspergido encontra-se em uma seringa adjacente

à seringa com o polímero a ser eletrofiado e incorporação via agulha coaxial (Figura 15 –b), em que a solução polimérica é infundida pelo orifício externo e o óleo, pelo orifício interno da agulha. Os experimentos foram realizados à temperatura de $20\text{ °C} \pm 1$ e umidade relativa abaixo de 70%.

Figura 15: Esquema dos métodos de incorporação estudados: (a) eletrofição e eletroaspersão em simultâneo e (b) eletrofição com agulha coaxial.



Fonte: Autora

3.7. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de imagem dos não tecidos produzidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento JEOL JSM-6390LV disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da USFC (LCME), utilizou-se tensão de aceleração igual a 10 KV e corrente de feixe igual a 88 pA.

3.7.2. Medidas de Diâmetro das fibras

Utilizando a barra de escala do software do equipamento de microscopia eletrônica de varredura e a ferramenta de calibração de distâncias do ImageJ, foi possível obter as medidas dos diâmetros das fibras em unidades métricas. Para cada não tecido, foram usadas 2 imagens representativas de sua morfologia e medidas um total de 225 fibras em cada imagem, utilizando zoom digital de ampliação.

3.7.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises espectroscópicas no infravermelho foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos, do Departamento de Engenharia Mecânica (Policon/UFSC), em espectrofotômetro marca Bruker, modelo Tensor 27. Os espectros de absorção na região do infravermelho da garrafa de PET, PET eletrofiado com agulha tubular e PET eletrofiado com agulha coaxial contendo óleo de hortelã foram obtidos no intervalo de comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.7.4. Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

Para determinar a massa molar é necessário, primeiro determinar a viscosidade das soluções poliméricas com concentrações conhecidas, uma vez que a viscosidade de uma solução polimérica é dependente da massa molar do polímero. A viscosidade foi determinada através da norma ASTM D2857 – 95, denominada Prática Padrão de Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímeros, com um viscosímetro de Ostwald.

Mergulhou-se o viscosímetro em um banho termostático a 30 °C com 20 mL de solvente puro. Após 10 minutos, tempo necessário para que o solvente atingisse a mesma temperatura que o banho, procedeu-se a tomada de tempo de fluxo do solvente, em quintuplicata. Em seguida, repetiu-se o procedimento para as soluções de PET proveniente de garrafas e com o PET eletrofiado.

A partir da média dos tempos obtidos, pode-se determinar alguns tipos de viscosidade:

- Viscosidade Relativa: mede o quanto a viscosidade da solução é maior do que a viscosidade do solvente puro, e é representada pela Equação 1.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Equação 1}$$

- Viscosidade Específica: indica o ganho de viscosidade causado pela presença do polímero, conforme Equação 2, medindo o quanto a diferença de viscosidade entre a solução e o solvente é maior do que a viscosidade do solvente puro.

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Equação 2}$$

- Viscosidade Específica Reduzida: indica a habilidade que uma unidade de concentração do polímero apresenta em elevar a viscosidade, representada pela Equação 3.

$$\eta_{esp\ red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad \text{Equação 3}$$

- Viscosidade Inerente: permite que tanto variações pequenas quanto variações muito grandes da viscosidade da solução, em relação à do solvente, possam ser expressas em um mesmo eixo, conforme Equação 4.

$$\eta_{iner} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C} \quad \text{Equação 4}$$

-Viscosidade Intrínseca: Indica o ganho de viscosidade promovido por unidade de concentração do polímero, na situação onde não há interação com outras moléculas de polímero, ou seja, situação na qual as moléculas apresentam comportamento independente umas das outras, representada pela Equação 5.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0}(\eta_{iner}) = \lim_{C \rightarrow 0}(\eta_{esp\ red}) \quad \text{Equação 5}$$

A massa molar do PET antes e depois de eletrofiado foi determinada pelo método viscosimétrico, que relaciona a viscosidade de uma solução polimérica com a massa molar do polímero utilizado, através da Equação 6, conhecida como equação de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K(\bar{M}_V)^a \quad \text{Equação 6}$$

em que: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca (dL/g) da solução polimérica; K (mol/g) e a (adimensional) são constantes que dependem do polímero, solvente e temperatura; \bar{M}_V é a massa molar (g/mol) do polímero.

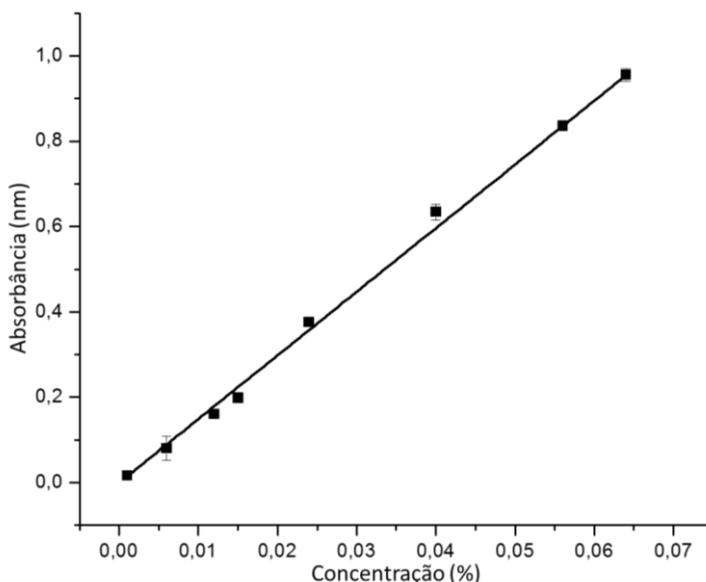
Os parâmetros K e a para o PET, utilizando o TFA como solvente a 30 °C, são $43 \cdot 10^{-3}$ mol/g e 0,68, respectivamente (AMERICAN POLYMER STANDARDS CORPORATION,).

3.8. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO ÓLEO

O estudo da liberação do óleo presente na amostra foi realizado através do equipamento Espectrofotômetro UV-Vis, modelo Cirrus 80 – marca Femto, no comprimento de onda de 248 nm, em temperatura ambiente.

Inicialmente, fez-se uma curva de calibração para determinar a relação linear entre a concentração ($Conc$) de óleo de hortelã em DCM e absorvância (Abs) medida, conforme pode ser observada na Figura 16. Desta forma, obteve-se a Equação 7, equação da reta.

Figura 16: Curva de calibração: relação entre a concentração (%) de óleo de hortelã e a absorvância (nm) medida.



Fonte: Autora

$$Abs = 15,236 \cdot Conc - 0,008$$
$$R^2 = 0,997$$

Equação 7

Foram analisados não tecidos produzidos via eletroaspersão e eletrofiação em simultâneo e não tecidos produzidos com agulha coaxial.

De cada não tecido a ser analisado foram cortadas 3 amostras de 6 cm². Cada amostra foi acondicionada em um frasco com 10 mL de DCM (solução 1). Os frascos contendo as amostras, foram levados ao banho ultrassom por 1 h a temperatura de 40 °C, para que ocorra a liberação do óleo contido nas fibras. Após liberação e resfriamento da solução 1 até temperatura ambiente, é feita uma diluição de 10% da solução 1 em DCM, e então analisado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento de um não tecido eletrofiado com incorporação de óleo essencial de hortelã. Para otimização do processo de eletrofiação, foram estudadas as influências de fatores como vazão da solução polimérica, distância entre agulha e coletor, diferença de potencial, concentração de polímeros e concentração de solventes.

4.1. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

Uma série de parâmetros experimentais podem influenciar o processo de eletrofiação. A escolha destes parâmetros sempre vai depender dos polímeros e solventes envolvidos. Para determinar quais parâmetros seriam avaliados, realizou-se ensaios preliminares baseado na literatura. Desta forma, analisou-se primeiramente, a vazão da solução, a distância entre a agulha e o coletor e a diferença de potencial aplicada.

4.1.1. Influência da tensão

Para a produção dos primeiros não tecidos, utilizou-se uma vazão de 4,8 mL/h, diferença de potencial de 26 kV e distância de 12 cm, baseado nos parâmetros descritos por VELEIRINHO, 2007. A solução eletrofiada foi preparada com 30% (m/v) de PET e uma relação 8:2 de TFA:DCM. Durante a realização do experimento, pôde-se observar, macroscopicamente, a formação de “teias” (Figura 17), provavelmente decorrentes da alta constante dielétrica da solução.

A condutividade e a constante dielétrica do solvente influenciam o modo como a solução se comporta por ação da diferença de potencial. No processo de eletrofiação a formação de fibras ocorre devido ao estiramento da solução polimérica causado pela aplicação de uma elevada diferença de potencial. Quanto maior for a condutividade, maior será a repulsão das cargas superficiais, ou seja, maior será o estiramento e menor será o diâmetro das fibras e o número de contos esféricas. A constante dielétrica da solução tem uma influência semelhante à condutividade. De um modo geral, uma solução com maior constante dielétrica produzirá fibras com menor diâmetro e menor número de contos (RAMAKRISHNA et al., 2005).

Figura 17: “Teias” formadas durante os ensaios de eletrofiação, nas condições de vazão de 4,8 mL/h, diferença de potencial de 26 kV e distância de 12 cm, solução de 30% de PET e relação de solventes de 8:2 de TFA:DCM.



Fonte: Autora

Apesar da instabilidade do sistema, VELEIRINHO, 2007, atribuiu a diminuição do tamanho das fibras obtidas ao aumento da razão TFA:DCM, já que, um solvente com uma maior constante dielétrica, consegue transportar mais cargas, o que origina um maior estiramento da fibra pela aplicação da diferença de potencial, e/ou a produção de um maior número de filamentos por aumento da repulsão eletrostática.

Optou-se por diminuir a quantidade de TFA e minimizar o efeito de “teias”. Desta forma, o planejamento experimental para otimização do sistema, foi realizado utilizando uma solução com 10% (m/v) de PET, e 20% (v/v) de TFA e 80% (v/v) de DCM.

O princípio fundamental da eletrofiação é a diferença de potencial aplicada entre a solução polimérica e a placa coletora. Esta é responsável por causar o estiramento do jato e a formação da fibra. Segundo TAN et al., 2005, existe um valor mínimo de tensão aplicada para cada sistema polímero/solvente. Quando se trabalha com uma diferença de potencial abaixo do mínimo necessário, o jato não é atraído, e conforme a vazão, acontece o gotejamento ou ainda, a solidificação do polímero, causando o entupimento da agulha. Espera-se que com o aumento da tensão, as fibras produzidas sejam mais finas. Em

contrapartida, o aumento da tensão, torna a distribuição de diâmetro das fibras mais larga, ou seja, as fibras se tornam menos uniformes. Este efeito é devido à formação de jatos secundários e é mais observado em soluções com viscosidade baixa. Quando a diferença de potencial se torna excessiva, causa as mesmas instabilidades no sistema que uma tensão baixa.

A literatura relata tensão entre 7 e 26 kV para a eletrofição de PET (MA et al., 2005; CHEN et al., 2008; VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009; KAYACI; UYAR, 2012; VELEIRINHO et al., 2014; STRAIN et al., 2015). Ao realizar testes preliminares, observou-se que a tensão mínima de trabalho no sistema construído para a eletrofição de PET é de 18 kV. Desta forma, construiu-se um planejamento experimental que não contemplasse diferenças de potencial inferiores.

4.1.2. Influência da vazão

Outro parâmetro de grande interferência na formação das fibras é a vazão da solução de polímero, uma vez que este determina a quantidade de polímero disponível. O aumento da vazão da solução promove o aumento do diâmetro da fibra até o ponto em ocorre a evaporação incompleta do solvente, causando a fusão das fibras eletrofiadas (YUAN et al., 2004; RAMAKRISHNA et al., 2005).

O valor da vazão da solução deve corresponder ao valor máximo para o qual se obtém uma matriz com as características fibrosas pretendidas, isto é, com ausência de contas esféricas, de modo a obter uma eficiência máxima do processo (VELEIRINHO, 2007). A literatura apresenta valores entre 0,3 e 12 mL/h (CHEN; SNYDER; ELABD, 2008; VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009; KAYACI; UYAR, 2012; VELEIRINHO et al., 2014; STRAIN et al., 2015). Vazão muito baixa inviabiliza o processo, pela demora para se obter um não tecido com um peso/espessura mínima de manuseio.

Os testes preliminares revelaram que para uma distância de 12 cm entre agulha e coletor, pode-se utilizar uma vazão máxima de 1,5 mL/h. Como a melhor distância entre agulha e coletor será estudada a seguir, optou-se por um planejamento que contemplasse vazões mais baixas. Além disso, conforme estabelecido anteriormente, os parâmetros estudados são interdependentes. Desta forma, o planejamento experimental que combinasse vazão alta, alta tensão e a menor distância, estaria propenso a apresentar os problemas supracitados.

4.1.3. Influência da distância

Por fim, o último parâmetro operacional estudado foi a distância entre a agulha e o coletor. Essa distância deveria ser tal que permitisse a completa evaporação do solvente para que ocorresse a formação da fibra. Uma distância curta, resulta em não tecidos com fusão das fibras e formação de contas. Já uma distância além do necessário, tem grande influência no campo magnético com a redução da força, o que implica na utilização de diferença de potencial superior, além de levar a maiores perdas de material polimérico por deposição fora do coletor. Distâncias muito curtas ou vazão de solução muito altos, também causam a evaporação incompleta do solvente, efeito que pode ser observado na Figura 18. É possível perceber um acúmulo de material no centro do coletor, ao invés de não tecido eletrofiado. Este acúmulo é formado pela coalescência das gotas de PET que chegam até a placa, ainda na forma líquida, e com o acúmulo começam a escorrer, formando um fio de PET.

Figura 18: Evaporação incompleta do solvente. As setas apontam a região em que ocorria a evaporação incompleta do solvente.



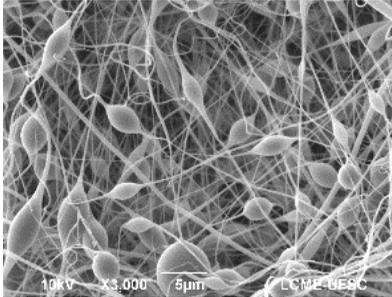
Fonte: Autora

4.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO

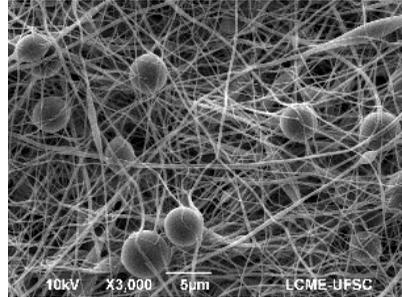
A partir dos estudos anteriormente descritos, utilizou-se o planejamento apresentado no item 3.4, Tabela 3. Os 16 experimentos gerados pelo planejamento (APÊNDICE A) foram realizados em duplicatas. Quase todos os experimentos apresentaram irregularidades nas fibras, caracterizada por diâmetros de fibras irregulares e muitas contas, conforme pode ser visualizado na Figura 19. Este fato impossibilitou a aplicação da análise de variância, já que a presença de

contas impossibilita uma análise quantitativa dos diâmetros das fibras, mostrando que os parâmetros escolhidos são dependentes entre si.

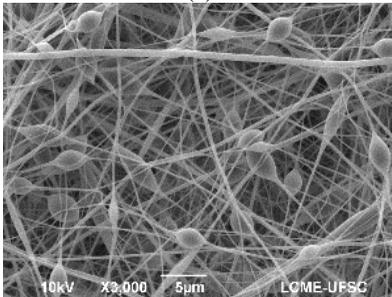
Figura 19: Presença de contas devido à instabilidade do sistema, provocadas pela relação entre tensão (kV), distância entre agulha e coletor (cm) e vazão (mL/h): (a) 20 kV, 17,5 cm, 0,35 mL/h; (b) 20 kV, 12,5 cm, 0,55 mL/h; (c) 25 kV, 17,5 cm, 0,65 mL/h; (d) 22,5 kV, 15 cm, 0,25 mL/h; (e) 22,5 kV, 15 cm, 0,75 mL/h; (f) 18,3 kV, 15 cm, 0,5 mL/h; (g) 26,7 kV, 15 cm, 0,5 mL/h; (h) 22,5 kV, 19,2 cm, 0,5 mL/h; (i) 22,5 kV, 15 cm, 0,5 mL/h.



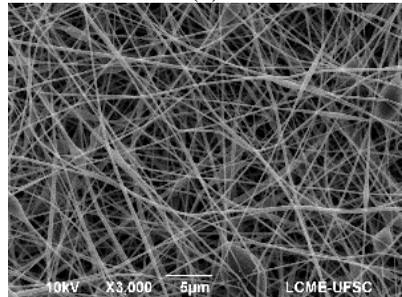
(a)



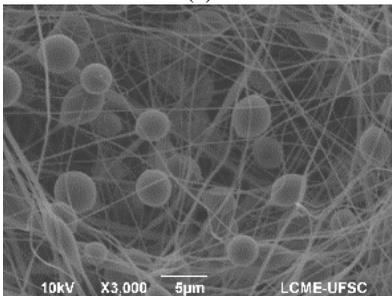
(b)



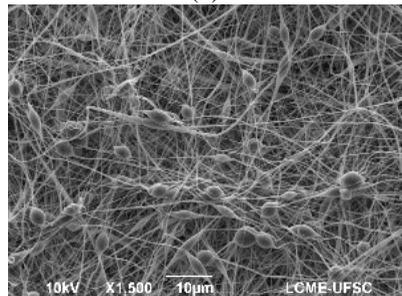
(c)



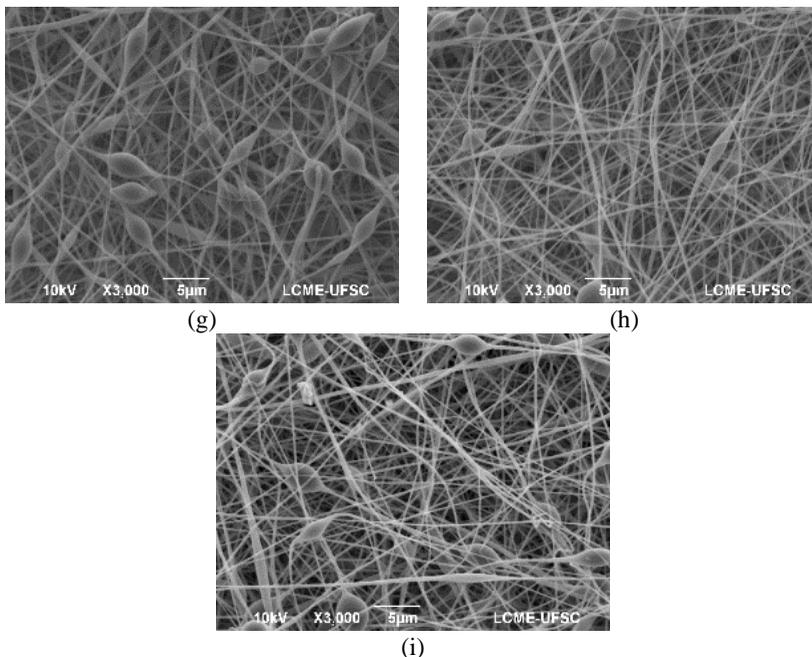
(d)



(e)



(f)



Fonte: Autora

As medidas de diâmetros são realizadas através de imagem de MEV aleatoriamente. Desta forma, medidas de diâmetro quando a amostra apresenta contas podem não representar a amostra de forma satisfatória e as fibras irregulares podem dificultar os estudos posteriores de incorporação e liberação de óleo de hortelã.

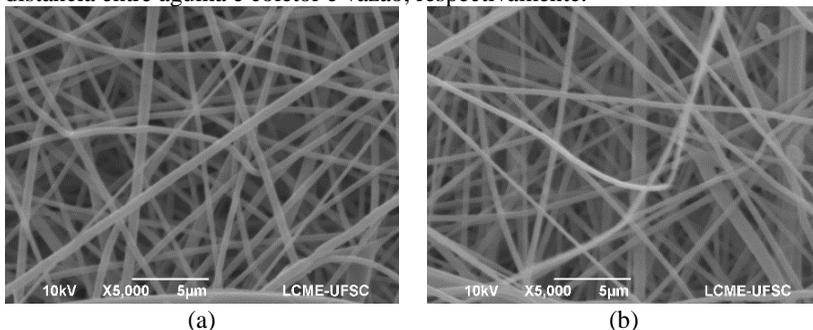
As condições que apresentaram estabilidade suficiente para produzir não tecidos sem a presença de contas podem ser vistas na Tabela 5. Estes não tecidos foram caracterizados quanto ao diâmetro médio das fibras. O experimento realizado sob a condição 1 tem um diâmetro médio de 303 nm. Já o experimento realizado sob a condição 2 tem um diâmetro médio de 282 nm, e as fibras produzidas podem ser vistas na Figura 20.

Tabela 5: Condições operacionais para a produção de não tecidos.

	Vazão (mL/h)	Distância (cm)	Tensão (kV)
Condição 1	0,65	17,5	20
Condição 2	0,5	15	22,5

Fonte: Autora

Figura 20: Não tecidos de PET produzidos sob as seguintes condições: (a) 20 kV, 17,5 cm e 0,65 mL/h; (b) 22,5 kV, 15 cm, 0,5 mL/h; tensão aplicada, distância entre agulha e coletor e vazão, respectivamente.



Fonte: Autora

Esta diferença de diâmetro médio é causada, principalmente, pela menor vazão e maior tensão à que a solução de PET é submetida. Com a vazão menor e maior tensão, a solução de PET sofre maior estiramento, e ainda, a quantidade mássica de PET a ser eletrofiada é menor quando a vazão é menor, contribuindo ainda mais para um maior estiramento do jato de PET.

Após otimização dos parâmetros, verificou-se que as condições 1 e 2, apresentadas na Tabela 5, são as melhores para a eletrofição de PET e foram utilizadas para a produção e avaliação dos efeitos de concentração de PET e composição do solvente sobre os não tecidos eletrofiados.

4.3. ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PET E DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE

Definidas as melhores condições de trabalho no equipamento, estudou-se a influência da concentração de polímero e composição do solvente nas fibras de PET reciclado.

Pretende-se, ao final deste estudo, determinar a condição com maior concentração de PET possível de eletrofiar não tecidos de qualidade (regulares e sem a presença de contas), para que, assim, o aproveitamento de garrafas PET utilizadas seja maior.

Efetuuou-se variações na concentração de PET e de solventes, respeitando a solubilidade do PET no TFA, conforme a Tabela 4, apresentada no item 3.5. Os ensaios foram realizados para as duas

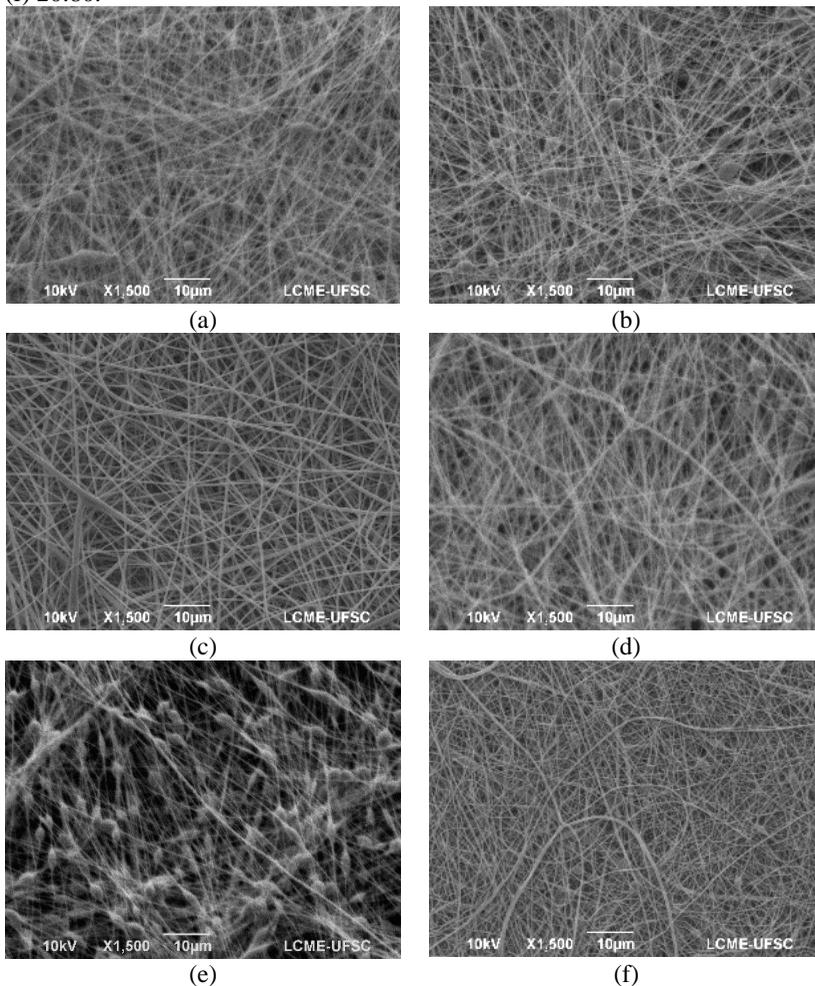
condições favoráveis de eletrofiação, discutidas no item anterior, uma vez que se sabe a dependência dos fatores estudados entre si.

Os estudos anteriores demonstraram que as propriedades do sistema e dos solventes desempenham um papel crucial na capacidade de formação e morfologia das nanofibras obtidas por eletrofiação (RAMAKRISHNA et al., 2005; VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009). Assim, pode haver alterações na morfologia dos não tecidos, quando houver variação da composição do sistema de solventes (razão TFA/DCM) e variação na massa de PET. Para estudar estas possíveis modificações, foi feita uma variação da composição do sistema de solventes, com acompanhamento das mudanças morfológicas sofridas nas 2 condições, que podem ser observadas na Figura 21.

A Figura 21 mostra a irregularidade das fibras quando a fração de DCM é alta, com a presença de contas até uma razão de 20:80 (v/v), tanto para a condição 1 quanto para a condição 2. A diminuição da tensão superficial da solução polimérica promovida pelos solventes (TFA/DCM) é o principal responsável pela capacidade de formação do jato polimérico expelido pelo capilar de eletrofiação. Este efeito também foi estudado por VELEIRINHO, 2007. A formação de contas por sua vez, é devida a uma tensão superficial mais elevada, uma vez que a área superficial da conta é muito inferior. Assim, o aumento da área superficial é mais fácil quanto menor for a tensão superficial do solvente. Outra possível causa das contas é a viscoelasticidade da solução polimérica.

A tensão superficial de uma mistura de solventes não é função direta da tensão superficial dos componentes puros. No caso de uma solução não aquosa, a tensão superficial de uma mistura pode ser aproximada pela fração molar da tensão superficial dos componentes puros (RAMAKRISHNA et al., 2005; VELEIRINHO, 2007). O TFA é muito corrosivo, mesmo em frações pequenas, o que impossibilita o estudo da tensão superficial em função da variação das proporções de TFA:DCM (VELEIRINHO, 2007). As conclusões feitas em relação ao aumento ou diminuição da tensão superficial foram baseadas na concentração de TFA, uma vez que se trata do componente de menor tensão superficial quando puro. Assim, foi considerado que a tensão superficial da mistura será mais baixa quanto maior a proporção de TFA na solução.

Figura 21: Não tecidos produzidos com 10% (m/v) PET em TFA:DCM (v/v); Condição 1: (a) 10:90, (b) 15:85, (c) 20:80; Condição 2: (d) 10:90, (e) 15:85, (f) 20:80.



Fonte: Autora

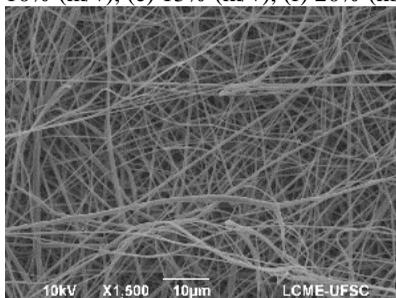
Outro efeito importante é a volatilidade dos solventes, uma vez que a evaporação do solvente é um passo fundamental no processo de eletrofiiação. A evaporação incompleta do solvente durante o trajeto entre a agulha e o coletor também leva à ocorrência da formação de contas poliméricas. O TFA é um solvente menos volátil que o DCM. A presença de DCM na solução promove o aumento da volatilidade do

sistema, contribuindo deste modo para a diminuição do número de contas. Em contrapartida, o DCM apresenta baixa constante dielétrica comparada com a constante dielétrica do TFA, da ordem de 5 vezes menor, o que dificulta a eletrofição quando a proporção de DCM cresce muito. Essa dificuldade de eletrofição, também pode ser causa das contas presentes em não tecidos com concentração de DCM maior que 80% (v/v). Portanto, encontrar a razão perfeita entre DCM e TFA é essencial para viabilizar o processo de eletrofição com obtenção de fibras uniformes e em escalas nanométricas.

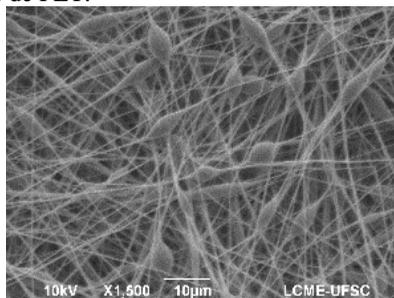
Para uma concentração de polímero inferior a 10% (m/v) verificou-se apenas a deposição de pequenas gotas na superfície do coletor. A partir desta concentração iniciou-se a formação de fibras e observou-se a formação de um não tecido na superfície do coletor. À medida que a concentração de PET aumentou, verificou-se que o não tecido formado se tornou mais uniforme, resistente e com menos falhas, o que demonstrou um melhoramento no processo de eletrofição com o aumento da concentração de polímero de 10% até 20% (m/v), tanto para a condição 1 quanto para a condição 2. Apenas a concentração de 15% (m/v) de PET, para as duas condições testadas apresentou contas provenientes de instabilidades no sistema, conforme pode ser observado na Figura 22.

O diâmetro da fibra também é fortemente influenciado pela concentração do polímero. Quando a concentração de polímero é mais elevada existe um maior número de moléculas alinhadas durante o estiramento e formação da fibra e, conseqüentemente, o seu diâmetro é maior. Este fato foi confirmado por microscopia eletrônica de varredura para diferentes concentrações de PET e razões de TFA/DCM. Na Figura 23 estão representadas, como exemplo, as imagens obtidas por MEV dos não tecidos de PET em TFA/DCM, para as condições 1 e 2.

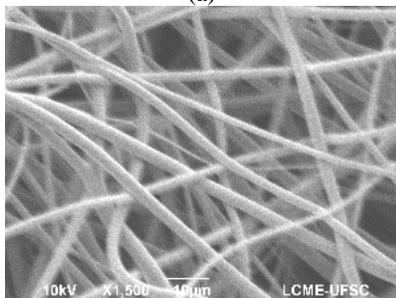
Figura 22: Não tecidos produzidos com 20% (v/v) TFA e 80% (v/v) DCM - Condição 1: (a) 10% (m/v), (b) 15% (m/v), (c) 20% (m/v) - Condição 2: (d) 10% (m/v), (e) 15% (m/v), (f) 20% (m/v) de PET.



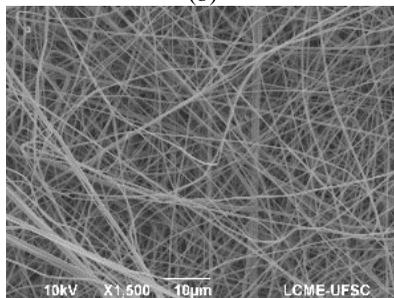
(a)



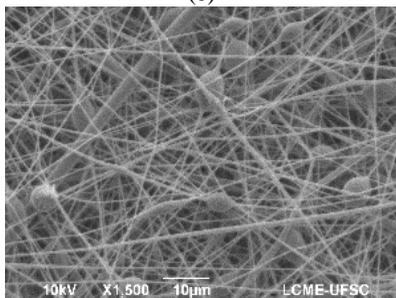
(b)



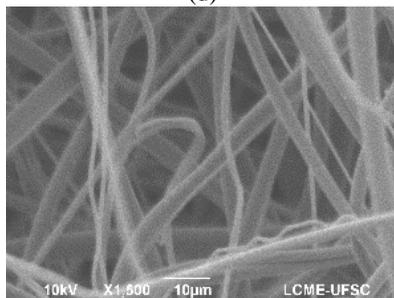
(c)



(d)



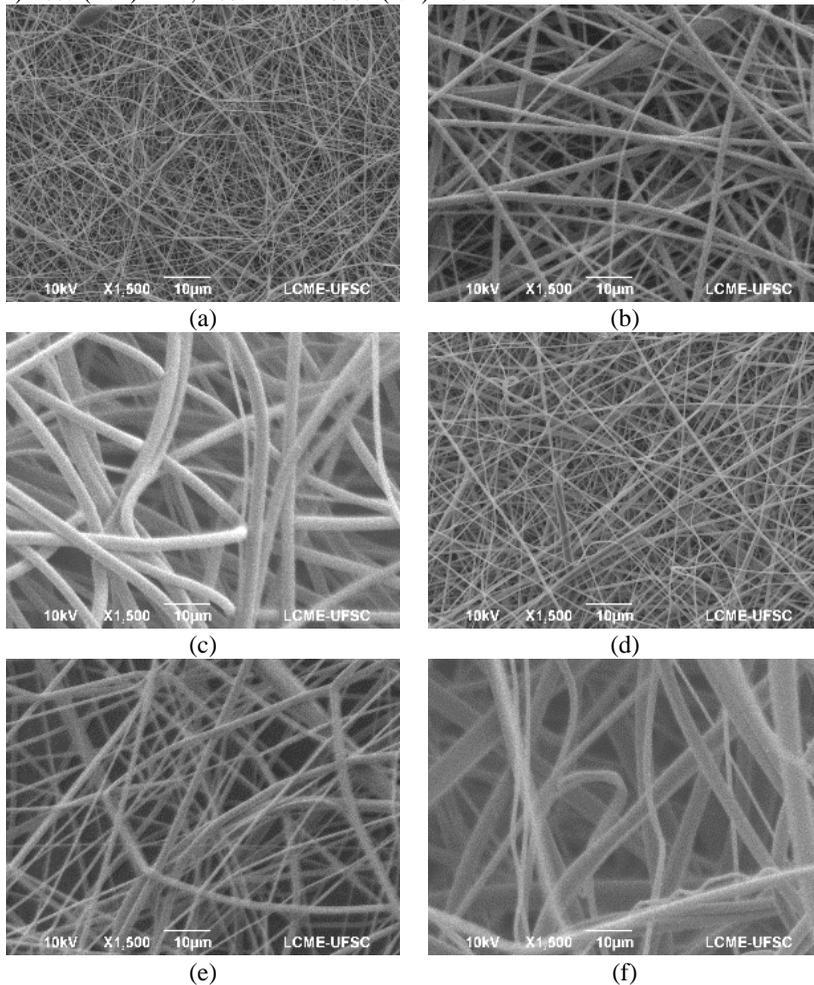
(e)



(f)

Fonte: Autora

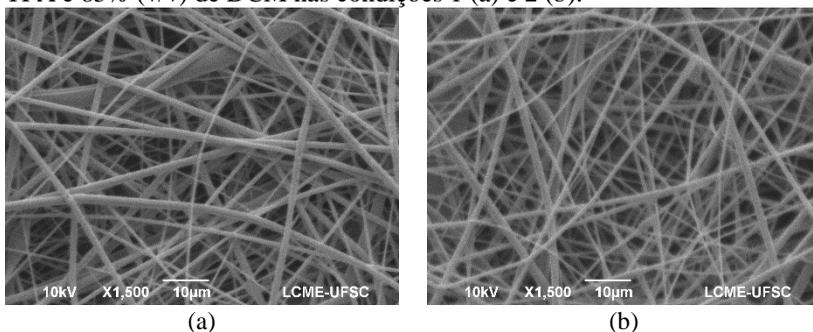
Figura 23: Não tecidos produzidos – Condição 1: (a) 10% (M/V) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM; b) 15% (m/v) PET, 15% TFA e 85% (v/v) DCM; c) 20% (m/v) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM – Condição 2: d) 10% (m/v) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM; e) 15%(m/v) PET, 15% TFA e 85% (v/v) DCM; f) 20% (m/v) PET, 20% TFA e 80% (v/v) DCM.



Fonte: Autora

A concentração de 15% (m/v) de PET, 15% (v/v) de TFA e 85% (v/v) de DCM, testada nas 2 condições, apresentou uma produção de fibras regulares tanto para a condição 1 quanto para a condição 2, e as fibras são mais grossas quando comparadas com as fibras produzidas com 10% (m/v) de PET, 20% (v/v) de TFA e 80% (v/v) de DCM (Figura 24). Este fato, corrobora a tese de que quando se tem mais massa polimérica disponível para a eletrofição, são produzidas fibras mais grossas.

Figura 24: Não tecidos produzidos com 15% (m/v) de PET, 15% (v/v) de TFA e 85% (v/v) de DCM nas condições 1 (a) e 2 (b).



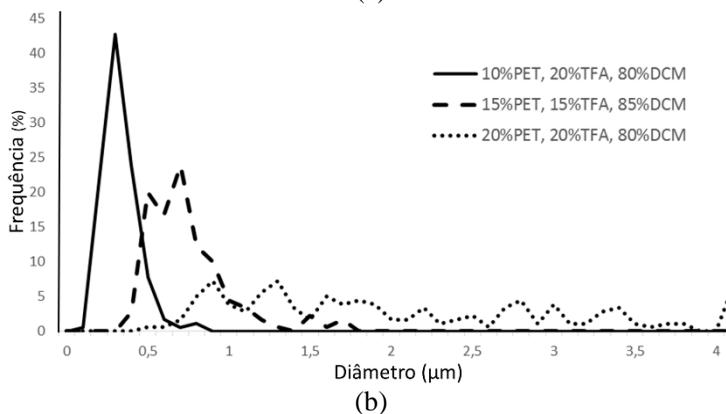
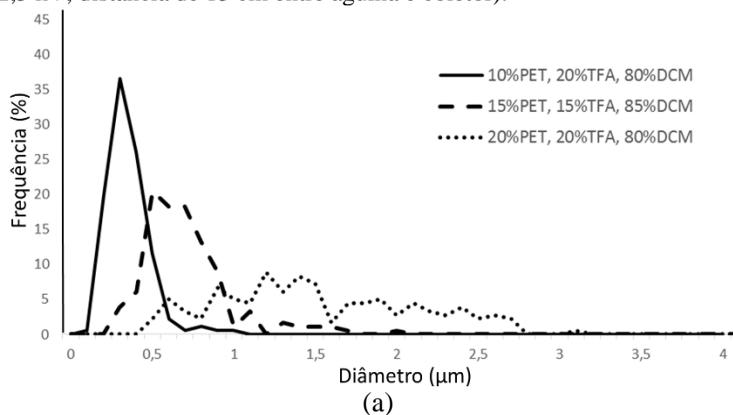
Fonte: Autora

Uma maior homogeneidade de diâmetros foi verificada nos não tecidos de PET 10% (m/v), que também apresentou uma fibra mais fina, com diâmetro médio de 303 nm para a condição 1 e de 282 nm para a condição 2 de eletrofição. As fibras com 15% (m/v) de PET apresentaram diâmetro médio de 658 e 696 nm para as condições 1 e 2, respectivamente, enquanto que as fibras com 20% (m/v) de PET apresentam diâmetro médio de 1,46 e 2 μm para as condições 1 e 2, respectivamente.

Este aumento de diâmetro pode ser traduzido graficamente após medidas dos diâmetros das fibras (Figura 25). A análise da distribuição de diâmetros permite concluir que, para todas as misturas de solvente analisadas que produziram fibras sem contos, o aumento da concentração PET provoca:

- 1) Aumento do diâmetro médio das fibras;
- 2) Alargamento da distribuição de diâmetros, ou seja, uma menor uniformidade de diâmetros na matriz de nanofibras.

Figura 25: Distribuição dos diâmetros das fibras para diferentes concentrações de PET para: (a) condição 1 (vazão de 0,65 mL/h, tensão de 20 kV, distância de 17,5 cm entre agulha e coletor) e (b) condição 2 (vazão de 0,5 mL, tensão de 22,5 kV, distância de 15 cm entre agulha e coletor).



Fonte: Autora

O alargamento da distribuição de diâmetros não é um efeito desejado, visto que promove heterogeneidade do não tecido, nomeadamente ao nível do diâmetro dos poros.

Apesar da distribuição mais larga e do diâmetro médio um pouco maior, a condição 1 tem uma vazão maior, ou seja, para produzir a mesma massa de não tecido, a condição 1 é mais rápida.

Considerando todos esses fatores, determinou-se que o valor ótimo para a concentração de PET na solução sujeita a eletrofição corresponde a 10% (m/v) de PET, 20% (v/v) de TFA e 80% (v/v) de DCM, sob as seguintes condições do sistema de eletrofição: vazão de

0,65 mL/h, distância entre agulha e coletor de 17,5 cm e tensão de 20 kV. Esta condição será utilizada para a produção dos não tecidos no estudo da incorporação e liberação do óleo de hortelã.

4.4. PRODUÇÃO DAS FIBRAS DE PET COM INCORPORAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE HORTELÃ

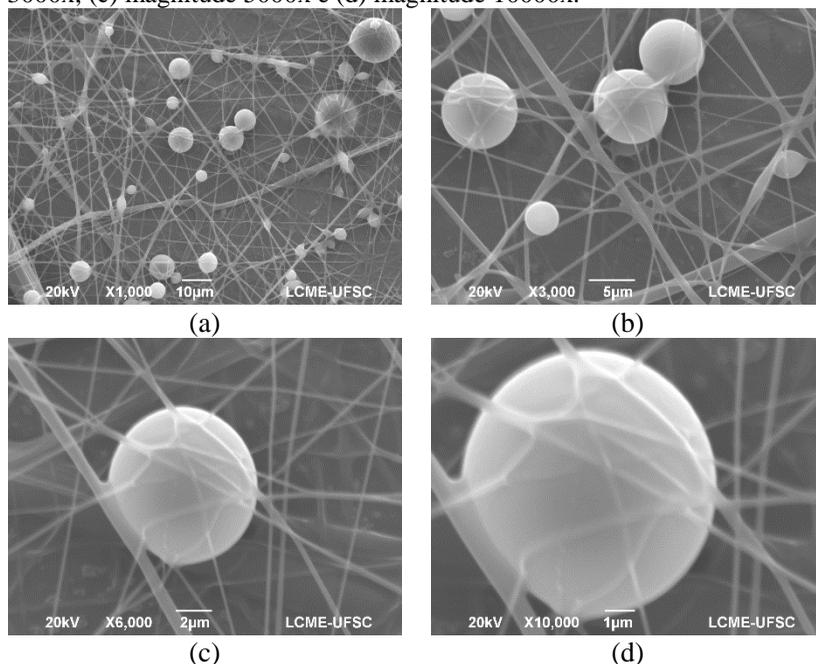
Definidos os melhores parâmetros, bem como a melhor concentração de PET e do sistema de solventes (TFA/DCM) para eletrofiação, estudou-se o comportamento das fibras na incorporação do óleo de hortelã.

Duas formas de incorporação foram estudadas: a eletrofiação de PET e eletroaspersão de óleo de hortelã simultaneamente, e a eletrofiação com agulha coaxial em que a solução de PET é infundida pelo orifício externo enquanto que o óleo é infundido pelo orifício interno da agulha, produzindo uma estrutura do tipo bainha-núcleo.

Para a produção do não tecido de eletrofiação e eletroaspersão simultâneos, foi necessária a adição de 10% (v/v) de dimetilformamida, pois o óleo de hortelã puro apresenta pouca ou nenhuma condutividade elétrica, não sendo atraído para o coletor. Este fato foi corroborado nos estudos de FANUN, 2010, no qual verificou-se o aumento da condutividade do óleo de hortelã na presença de variadas concentrações de surfactante não-iônico.

Com a imagem de MEV (Figura 26) é possível detectar as gotículas de óleo que são formadas durante a eletroaspersão. Ao ser submetida a uma elevada diferença de potencial elétrico, a solução de óleo é atraída ao coletor na forma de micropulverização. Desta forma as gotículas de óleo ficam presas entre as fibras de PET.

Figura 26: Não tecido produzido por eletrofição de PET e eletroaspersão de óleo de hortelã simultaneamente: (a) magnitude 1000x; (b) magnitude 3000x; (c) magnitude 5000x e (d) magnitude 10000x.



Fonte: Autora

A quantidade de gotículas de óleo presente no não tecido é função do volume e da vazão de infusão ao qual o óleo é submetido. Para a produção do não tecido da Figura 26, foi utilizado uma vazão de 0,65 mL/h para a solução de PET e de 0,065 mL/h para a solução de óleo de hortelã.

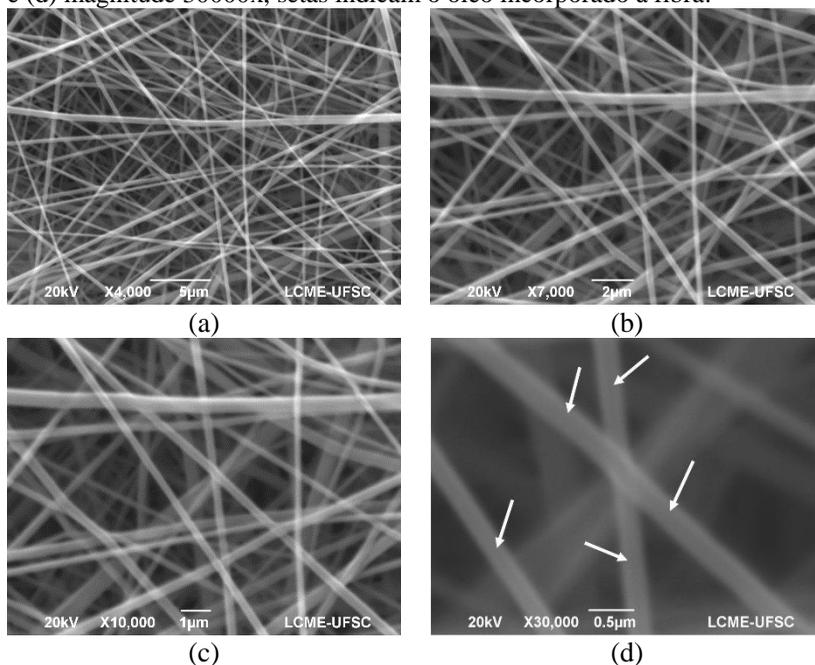
Observou-se, ainda, que a presença do óleo causa uma ligeira instabilidade no sistema causando a formação de contos. Sendo os parâmetros físicos da eletrofição os mesmos que foram utilizados anteriormente (vazão de 0,65 mL/h, distância entre agulha e coletor de 17,5 cm e diferença de potencial de 20kV), o aparecimento de contos pode ser atribuído às mudanças das condições atmosféricas. Apesar da umidade relativa ser a mesma (aproximadamente 70%), a presença de vapores de álcool e/ou óleo de hortelã pode ter influenciado na formação das contos fibras, ainda que estas alterações não sejam expressivas.

O diâmetro médio das fibras eletrofiadas com óleo aspergido é de 289 nm \pm 99. Este diâmetro é perto do diâmetro médio obtido na produção de fibras de PET através do método convencional, sem óleo, o qual produziu fibras com diâmetro de 303 nm \pm 127. Esta pequena diferença entre os diâmetros pode ser atribuída às poucas contas existentes nos não tecidos com óleo. Não tecidos com contas apresentam diâmetros menores nos fios que precedem as contas. VELEIRINHO et al., 2014, produziram fibras de PET com diâmetro médio de 310 nm \pm 20. STRAIN et al., 2015, obteve diâmetros entre 0,41 μ m \pm 0,12 e 4,3 mm \pm 0,34 ao produzir fibras de PET utilizando soluções entre 10 e 20% (m/m).

Na produção de não tecidos com a agulha coaxial, primeiramente testou-se a produção de não tecido utilizando a mesma vazão (0,65 mL/h) para a solução de PET e para o óleo. Porém, ocorria um gotejamento e a formação de um acumulado de polímero na ponta da agulha. Isto se deve ao fato de, provavelmente, a massa de óleo disponível para preenchimento do núcleo ser muito pesada para a massa da bainha de PET. Este fato foi solucionado, ao reduzir a vazão de óleo em 10 vezes. Desta forma, foi possível obter uma fibra na forma núcleo-bainha, utilizando uma vazão de 0,65 mL/h de PET e 0,065 mL/h de óleo de hortelã puro.

A Figura 27 apresenta as imagens de MEV do não tecido de PET com núcleo de óleo de hortelã puro, produzida com agulha coaxial. O não tecido apresenta fibras homogêneas e sem a presença de contas. Também não foi observada a presença de óleo entre as fibras. Na Figura 27 (d), é possível notar uma diferença de contraste no centro das fibras, provavelmente, advinda da presença de óleo no interior, fato que será comprovado posteriormente, com as análises espectroscópicas.

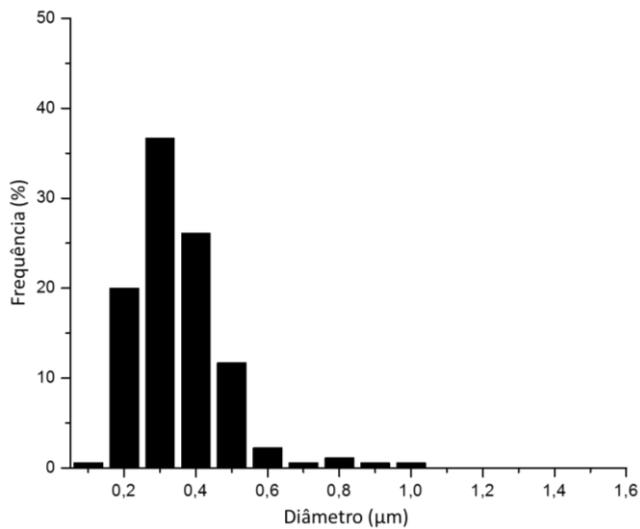
Figura 27: Não tecido de PET e óleo de hortelã produzida por agulha coaxial: (a) magnitude 4000x; (b) magnitude 7000x; (c) magnitude 10000x e (d) magnitude 30000x, setas indicam o óleo incorporado à fibra.



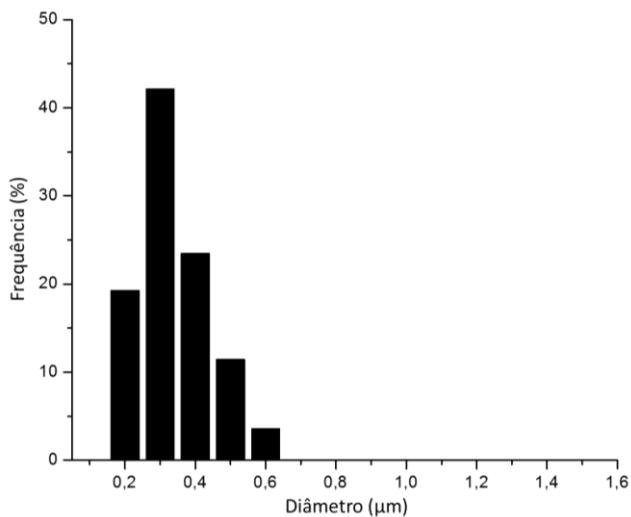
Fonte: Autora

O diâmetro médio das fibras produzidas com agulha coaxial e óleo de hortelã incorporado é $229 \text{ nm} \pm 70$. A distribuição unimodal dos diâmetros pode ser vista na Figura 28. O diâmetro médio das fibras está inclinado para a esquerda. Isto também foi relatado por SUKIGARA et al., 2003, e segundo os autores, a assimetria estava sob limites aceitáveis e, portanto, a distribuição foi assumida como normal para realizar a análise estatística dos dados.

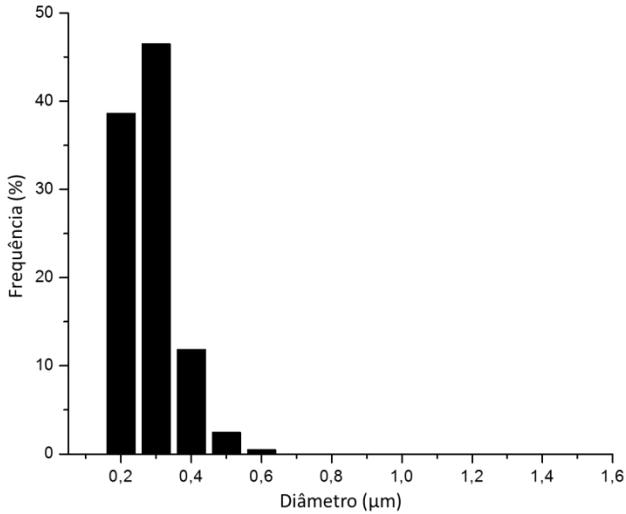
Figura 28: Distribuição unimodal dos diâmetros dos não tecidos: (a) PET eletrofiado; (b) Eletrofiiação de PET e eletroaspersão de óleo de hortelã em simultâneo; (c) Eletrofiiação com agulha coaxial de PET e óleo de hortelã.



(a)



(b)



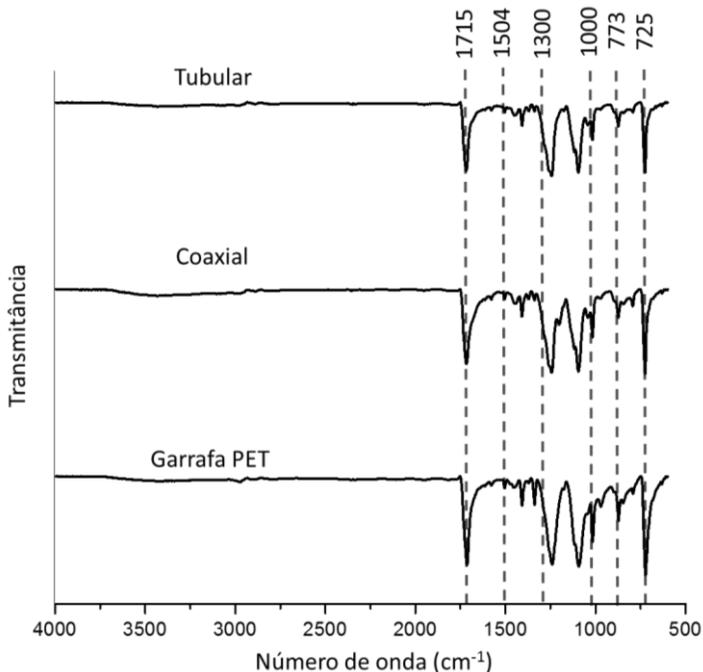
(c)

Fonte: Autora

4.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi uma das técnicas utilizadas para a caracterização do PET e dos não tecidos produzidos. No espectro do PET não houve mudanças relevantes entre a garrafa PET, não tecidos de PET produzidos com agulha coaxial com óleo de hortelã e não tecidos de PET produzidos com agulha tubular sem óleo, conforme pode ser observado na Figura 29.

Figura 29: Espectro de FTIR da garrafa PET, não tecidos produzidos com agulha coaxial e não tecidos produzidos com agulha tubular.



Fonte: Autora

Conforme pode ser visto na Figura 29, para todas as amostras, a banda vibracional característica da deformação axial da ligação $C=O$, em 1715 cm^{-1} , é compatível com o descrito na literatura para o PET (BURROWS et al., 2012; STRAIN et al., 2015). Não foram detectadas as bandas características de deformações axiais dos grupos CH_2 do etileno, simétrica, em regiões próximas a 2848 cm^{-1} , e assimétrica, em regiões próximas a 2926 cm^{-1} .

A presença do grupo $C=C$ do anel aromático pode ser identificada pela vibração de deformação a 1504 cm^{-1} (STRAIN et al., 2015). Observa-se vibrações de estiramento $C-O$ de grupos ésteres entre as bandas de 1300 e 1000 cm^{-1} .

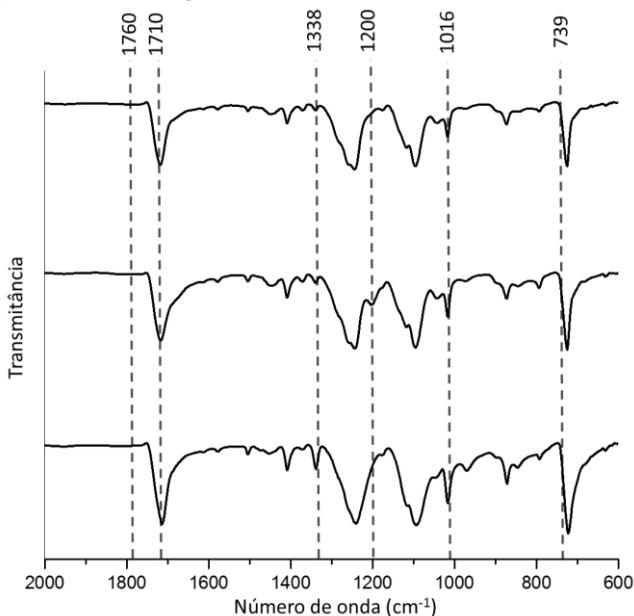
A variação na intensidade da banda de absorção de 773 cm^{-1} , relativa a deformações $C-H$ de carbonos adjacentes em anéis aromáticos, indica uma mudança estrutural da posição 1,4 para 1,3,

como encontrado em produtos de decomposição do polietileno isoftálico (SINFRÔNIO, 2006).

A banda de deformação $C-H$ fora do plano (725 cm^{-1}) é característica de anéis fenílicos e compostos aromáticos, tais como poliaromáticos (SINFRÔNIO, 2006).

Uma ampliação dos espectros na região de 2000 a 600 cm^{-1} pode ser vista na Figura 30. Pela comparação entre os espectros da garrafa PET e dos não tecidos, não é possível detectar vestígio de TFA, uma vez que ácido carboxílico sofre vibração de estiramento entre 1760 e 1710 cm^{-1} . Resíduos de DCM também não são visíveis, já que apareceria uma banda intensa próximo a 739 cm^{-1} .

Figura 30: Ampliação da faixa de 2000 a 600 cm^{-1} dos espectros de garrafa PET, não tecidos produzidos com agulha coaxial e óleo de hortelã e não tecidos produzidos com agulha tubular.



Fonte: Autora

Observou-se uma diminuição na intensidade do pico em 1338 e 1016 cm^{-1} nas amostras de PET eletrofiado com agulha tubular e coaxial, quando comparados às amostras de garrafas PET. Para o

espectro da agulha coaxial com óleo de hortelã, existe a formação de um pico fraco na região de 1200 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída ao óleo de hortelã, uma vez que picos de dobramento $C - O$ de álcoois e fenóis aparecem na faixa de 1440 a 1000, e são frequentemente mascarados pelos dobramentos CH_3 , grupo também presente no mentol, principal composto do óleo de hortelã.

4.7. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA

Para determinar a massa molar do PET proveniente de garrafas e do PET depois de eletrofiado, foi utilizado a equação de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona a massa molar de um polímero com a sua viscosidade.

De acordo com as equações descritas na seção 3.7.5, a partir da média dos tempos de vazão das soluções é possível determinar alguns tipos de viscosidades como: relativa, específica, específica reduzida e inerente. Estes dados são apresentados na Tabela 6.

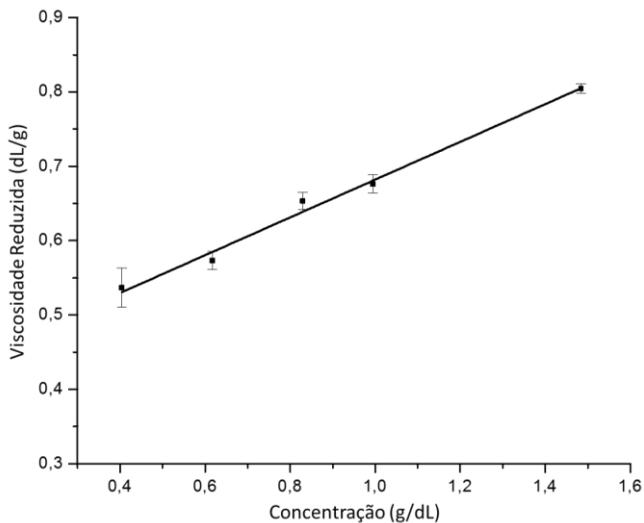
A Figura 31 apresenta o gráfico da viscosidade específica reduzida (Figura 31 – a) e da viscosidade inerente (Figura 31 – b) como função da concentração de PET proveniente de garrafa. Da mesma forma, a Figura 32 apresenta o gráfico da viscosidade específica reduzida (Figura 32 – a) e da viscosidade inerente (Figura 32 – b) como função de concentração de PET após a eletrofiação. Na Tabela 7 e Tabela 8, encontram-se os ajustes lineares das referidas funções.

Tabela 6: Dados de viscosidade para cálculo da massa molar, obtidos com viscosímetro de Ostwald.

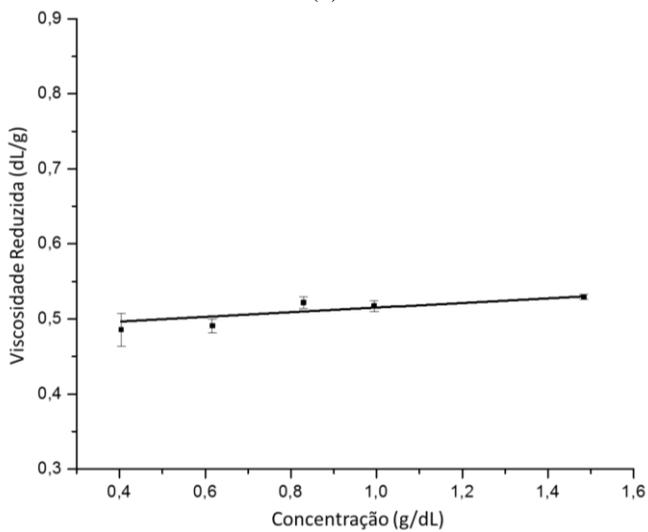
Concentração (g/dL)	Tempo Médio (s)	Viscosidade Relativa	Viscosidade Específica	Viscosidade Específica Reduzida (dL/g)	Viscosidade Inerente (dL/g)
TFA puro					
	13,43				
0,21	14,358	1,0691	0,0691	0,3217	0,3111
0,40	16,342	1,2168	0,2168	0,5367	0,4858
0,62	18,178	1,3535	0,3535	0,5732	0,4908
0,83	20,704	1,5416	0,5416	0,6532	0,5220
0,99	22,458	1,6722	0,6722	0,6760	0,5171
0,21	14,348	1,0684	0,0684	0,3230	0,3125
0,42	15,504	1,1544	0,1544	0,3695	0,3436
0,59	16,618	1,2374	0,2374	0,4045	0,3630
0,82	18,486	1,3765	0,3765	0,4616	0,3918
1,00	20,746	1,5448	0,5448	0,5448	0,4349

Fonte: Autora

Figura 31: Gráficos de viscosidade (dL/g) x concentração (g/dL) do PET proveniente de garrafas: (a) Viscosidade Específica Reduzida, (b) Viscosidade Inerente.



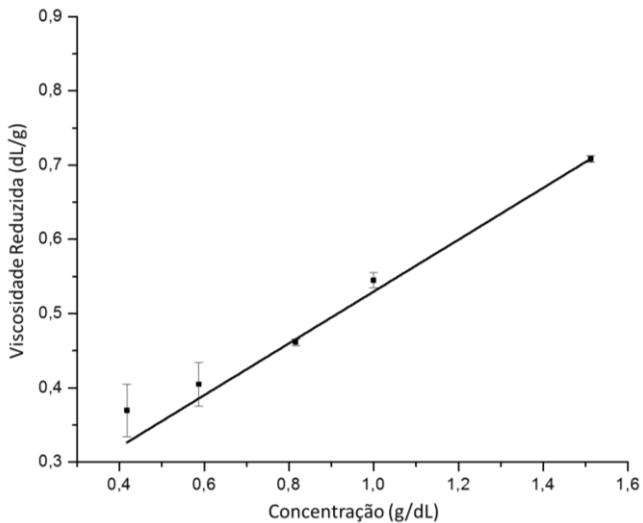
(a)



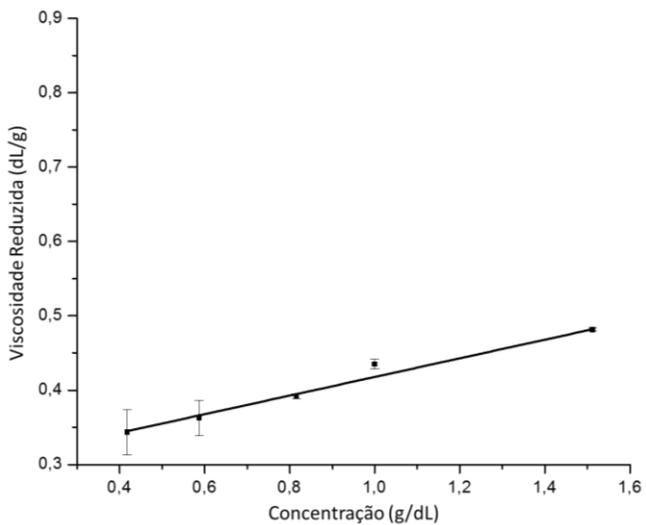
(b)

Fonte: Autora

Figura 32: Gráficos de viscosidade (dL/g) x concentração (g/dL) do PET eletrofiado: (a) Viscosidade Específica Reduzida, (b) Viscosidade Inerente.



(a)



(b)

Fonte: Autora

Tabela 7: Ajuste linear das curvas de viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente do PET proveniente de garrafas.

Viscosidade	Inclinação	Interceptação	Ajuste (R^2)
Reduzida	0,2491	0,4325	0,9906
Inerente	0,0407	0,4735	0,7667

Fonte: Autora

Tabela 8: Ajuste linear das curvas de viscosidade específica reduzida e viscosidade inerente do PET eletrofiado.

Viscosidade	Inclinação	Interceptação	Ajuste (R^2)
Reduzida	0,3166	0,2232	0,991
Inerente	0,1296	0,2905	0,977

Fonte: Autora

De acordo com a Equação 5, ao extrapolar as retas da viscosidade específica reduzida e da viscosidade inerente para a concentração zero, obtém-se a viscosidade intrínseca.

Apesar de serem próximos, os valores de interceptação não foram iguais. Isto é esperado, uma vez que, apesar da solução estar diluída, ela ainda não se encontra completamente no regime de escoamento de soluções ideais. O desvio da idealidade para a viscosidade intrínseca de PET proveniente de garrafas foi de aproximadamente 9% e de 23% para a viscosidade intrínseca de PET eletrofiado.

Desta forma, para o cálculo da massa molar do PET proveniente de garrafas e do PET após a eletrofição, utilizou-se a média dos valores de interceptação. Os valores de massa molar calculados conforme a Equação 6, juntamente com as viscosidades intrínsecas médias de cada tipo de PET é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Viscosidade intrínseca média e massa molar viscosimétrica do PET proveniente de garrafas e do PET eletrofiado.

PET	Viscosidade Intrínseca Média (dL/g)	Massa Molar Viscosimétrica (g/mol)
Garrafas	0,4530	27860,86
Eletrofiado	0,2568	12094,71

Fonte: Autora

A massa molar viscosimétrica das garrafas de PET é de, aproximadamente, 28000 g/mol enquanto que a massa molar viscosimétrica do PET eletrofiado é de, aproximadamente, 12000 g/mol. O decréscimo de 56% da massa molar pode ser justificado pelo estiramento que as moléculas sofrem ao serem eletrofiada. A diferença de potencial aplicada ao processo pode ser responsável pelo fracionamento do polímero, diminuindo o entrelaçamento entre as moléculas e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade e a massa molar.

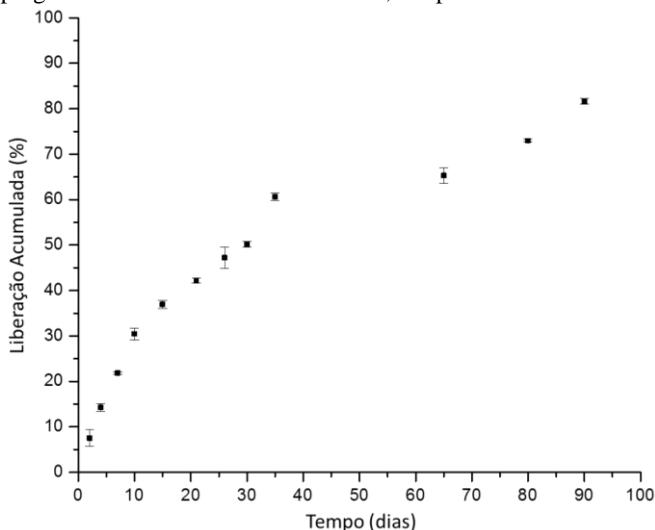
4.8. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO ÓLEO

Os não tecidos produzidos com a incorporação do óleo de hortelã foram avaliadas quanto a liberação, ao longo do tempo, através de espectroscopia UV-Vis. Duas formas de incorporação foram estudadas: incorporação via eletroaspersão e eletrofição simultâneos e incorporação via agulha coaxial.

A isoterma de liberação do óleo essencial de hortelã pode ser observada na Figura 33. Primeiramente, foram realizadas medidas de não tecidos diferentes para a quantificação do óleo que foi efetivamente atraído ao coletor. O volume inicial médio de óleo presente no não tecido produzido por eletroaspersão e eletrofição em simultâneo é de 0,139 mL. Isto significa que houve uma perda de aproximadamente 8% do volume teórico de óleo essencial (0,150 mL), atribuída a volatilização antes de atingir o coletor ou ainda, a não deposição do óleo no coletor e sim em áreas adjacentes.

A curva mostra uma liberação inicialmente mais rápida com tendência de estabilização com o passar do tempo. Após 30 dias, a liberação acumulada alcançou um montante de, aproximadamente, 56%.

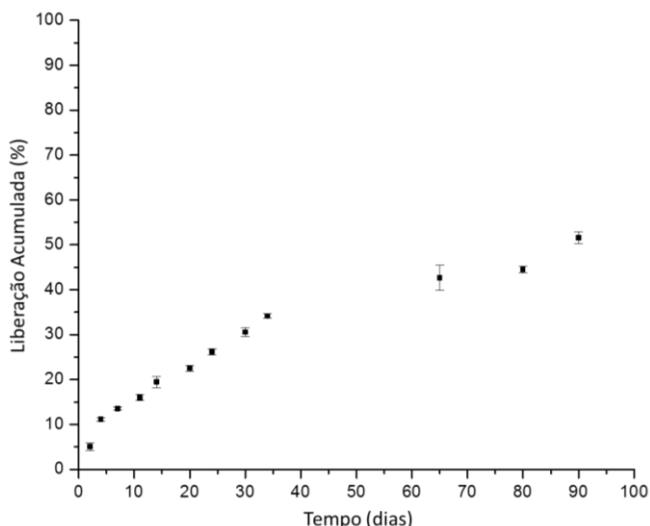
Figura 33: Isoterma de liberação acumulada de óleo essencial de hortelã eletroaspergido em fibras eletrofiadas de PET, temperatura ambiente ~22 °C.



Fonte: Autora

A Figura 34 apresenta a isoterma de liberação acumulada das fibras produzidas com agulha coaxial. Da mesma forma que para os não tecidos anteriores, foi determinada a quantidade de óleo de hortelã que efetivamente ficou armazenado nos não tecidos, sendo o volume de 0,129 mL. Este valor é 86% do volume infundido e esta perda pode ser atribuída à limpeza da ponta da agulha coaxial durante o processo. No decorrer da eletrofiação com a agulha coaxial, existiu a formação de aglomerados na ponta da agulha, que conforme iam se formando, eram removidos, sem que o processo fosse paralisado.

Figura 34: Isoterma de liberação acumulada de óleo essencial de hortelã em fibras eletrofiadas de PET produzidas com agulha coaxial, temperatura ambiente ~22 °C.



Fonte: Autora

Da mesma forma que o ocorrido com eletroasperção em fibras eletrofiadas com agulha tubular, a liberação do óleo de hortelã incorporado com a agulha coaxial, apresentou uma liberação mais rápida inicialmente (primeiros 5 dias). Porém a curva não apresenta indícios de estabilização, ou seja, apresenta uma liberação contínua, com uma taxa praticamente constante.

Após 30 dias, a quantidade de óleo liberada pelos não tecidos produzidos com agulha coaxial é de 33% da média do volume inicialmente incorporado. Ou seja, a volatilização do óleo presente no não tecido produzido com a agulha tubular e eletroasperção é aproximadamente, 2 vezes mais rápida que a volatilização do óleo presente no não tecido produzido com a agulha coaxial.

O não tecido produzido com agulha coaxial é representado pelo sistema bainha-núcleo. Neste sistema, o óleo está no interior da fibra e para a volatilização é necessária a difusão através da camada de PET que constitui o exterior da fibra. Como observado nas análises de MEV anteriormente apresentadas, as fibras de PET produzidas, seja com agulha tubular (com e sem óleo) ou agulha coaxial (com óleo), são lisas, sem poros, o que favorece uma transferência de massa mais lenta.

KRIEGEL et al., 2009, avaliaram a liberação de eugenol de nanofibras de PVA. A liberação foi realizada em solução tampão 0,05 mol/L de Tris-HCl, em temperatura de 25 °C com agitação de 80 rpm por 300 min. O eugenol, foi incorporado através de emulsão com a solução aquosa de PVA utilizando agentes tensoativos. Os autores relataram que além de alterar o tamanho das fibras, a presença do óleo e dos tensoativos, também influenciavam na liberação. Dentre todos os ensaios realizados, apenas os não tecidos produzidos com 5% (m/m) do agente tensoativo Surfinol e 0,75% (m/m) de Eugenol atingiu a liberação completa, sendo que as demais estabilizavam entre 65 - 85% (m/m) de liberação acumulada de eugenol.

CAMERLO et al., 2013, propuseram trabalho semelhante ao produzir fibras à partir de emulsão de PVA e limoneno. Os autores variaram a temperatura de liberação mantendo a umidade relativa em 65% por até 15 dias. Em temperatura mais elevada, 37 °C, o óleo foi completamente liberado em apenas 1 dia. Já, nas temperaturas mais baixas, após 15 dias, cerca de 40% do óleo foi liberado dos não tecidos armazenados a 20 °C, ao passo que 20% do óleo foi liberado nos não tecidos armazenados a 25 °C no mesmo período. Os autores comparam seu trabalho ao de KAYACI; UYAR, 2012, em que foi eletrofiado uma emulsão de PVA com óleo essencial de baunilha. Segundo relatam, o óleo de baunilha teria volatilizado 81% após 8 dias. Esta diferença na liberação de óleos essenciais em não tecidos produzidos da mesma forma, foi atribuída à solubilidade dos óleos essenciais em água, favorecendo a difusão.

Cabe ressaltar que a incompatibilidade entre algumas soluções poliméricas e o material que se deseja incorporar às fibras, tem sido um empecilho para o desenvolvimento de novos materiais. Da mesma forma, utilizar polímeros solúveis em água para determinadas aplicações, exigiria tratamentos posteriores para que o não tecido produzido se mantenha intacto, ainda que por um tempo curto.

Especificamente, na fabricação de têxteis técnicos, os tecidos que possuem propriedades de liberação de substâncias cosméticas quando em contato com a pele, devem ser capazes de fazê-lo de forma constante e permanente.

Desta forma, os não tecidos de PET mostram-se viáveis para a produção de um não tecido sintético, com diâmetro de fibras na ordem submicrométrica, com funcionalidade incorporada, o óleo essencial de hortelã. Esta rota apresenta-se promissora para a fabricação de têxteis técnicos com propriedades que estimulem o sistema olfativo de maneira a proporcionar sensação de conforto.

5. CONCLUSÕES

A etapa de otimização do processo de eletrofiação de PET teve como foco a definição dos parâmetros envolvidos e as condições de operação do sistema experimental.

Com os estudos realizados, pode-se concluir que a constante dielétrica e a condutividade são fatores que influenciam fortemente a eletrofiação, podendo até mesmo, inviabilizar o processo. Comprovou-se que quanto maior a constante dielétrica da solução, menor o diâmetro da fibra produzida, porém, quanto maior a concentração de TFA, maior a instabilidade do sistema, devido à alta condutividade deste solvente.

Sob algumas condições de operação testadas ocorreu a formação de contas no processo de eletrofiação de PET. Esta condição indesejada decorre da produção de não tecidos com jatos instáveis, resultando em fragilidades nas fibras. Verificou-se que a formação de contas é influenciada pela concentração de polímero na solução, tensão superficial, viscoelasticidade da solução polimérica, constante dielétrica e volatilidade dos solventes.

Foi determinada a tensão mínima, a ser aplicada para a eletrofiação da solução de PET, de 18 kV. Foi constatado que para valores de tensão abaixo deste, o sistema fica instável e ocorre o gotejamento da solução, e conseqüentemente, não ocorrerá a formação das fibras. Por outro lado, para tensões demasiadamente altas, a presença indesejável de contas foi observada. Também ficou comprovado que o aumento da diferença de potencial produz fibras com diâmetro médio menor.

A vazão da solução polimérica também foi um parâmetro estudado. Percebeu-se que, quando a massa de polímero é baixa, ocorre a quebra do fio estirado. Esta quebra pode chegar a tal ponto, de não haver a formação de fibras. Quando a vazão é muito alta, pode ocorrer a fusão das fibras pela evaporação incompleta do solvente, bem como o aumento dos diâmetros das fibras.

Por fim, o estudo da distância entre ponta da agulha e coletor foi de grande importância para a determinação das melhores condições de eletrofiação. Uma distância curta, o solvente não evapora até atingir o coletor, causando não apenas a fusão, mas também, a coalescência das fibras, formando um acúmulo de polímero que, dependendo da massa, pode formar fio e escorrer. Distâncias mais longas, causam a perda de potência do campo elétrico e perda de material por deposição fora do coletor, dificultando a eletrofiação.

A melhor condição de eletrofiação obtida foi de vazão de 0,65 mL/h, distância entre agulha e coletor de 17,5 cm e tensão de 20 kV, para soluções com 10% (m/v) PET, 20% (v/v) de TFA e 80% (v/v) de DCM. A determinação desta condição, com reduzida concentração de TFA, é uma importante contribuição deste trabalho, uma vez que a literatura apresenta valores a partir de 50% (v/v) de TFA, que é um ácido muito corrosivo. Desta forma, encontrou-se uma condição mais favorável para o trabalho, tornando o processo mais viável e servindo como uma alternativa de reprocesso de garrafas de PET.

Os ensaios de eletrofiação e eletroaspersão simultâneos mostraram que as fibras produzidas apresentam a existência de contas, embora não de maneira expressiva. Essas contas podem ser justificadas pela presença de vapores de óleo e álcool na atmosfera em que está ocorrendo a eletrofiação. Através de imagens de MEV é possível identificar a presença das gotas de óleo que foram atraídas ao coletor e ficaram retidas no não tecido.

Já os ensaios de eletrofiação com agulha coaxial, produziram uma estrutura do tipo bainha-núcleo. As imagens de MEV apresentam o não tecido sem contas e sem a presença de óleo no exterior das fibras.

Na caracterização dos não tecidos por FTIR, não houve mudanças relevantes entre a garrafa PET, não tecidos de PET produzidos com agulha coaxial com óleo de hortelã e não tecidos de PET produzidas com agulha tubular sem óleo. Não foi possível detectar vestígio de TFA e de DCM.

A massa molar viscosimétrica das garrafas de PET foi de, aproximadamente, 28000 g/mol enquanto que a massa molar viscosimétrica do PET eletrofiado foi de, aproximadamente, 12000 g/mol. O estiramento sofrido pelas moléculas durante o processo de eletrofiação devido à diferença de potencial aplicada ao processo pode ser responsável pelo fracionamento do polímero, diminuindo o entrelaçamento entre as moléculas e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade e a massa molar.

Houve uma perda de aproximadamente 8% do volume teórico de óleo essencial na produção dos não tecidos via eletroaspersão e eletrofiação simultâneos. Após 30 dias, a liberação acumulada alcançou um montante de 56%.

Já os não tecidos produzidos com agulha coaxial, 14% do volume de óleo infundido pela bomba não foi incorporado às fibras. Após 30 dias, a quantidade de óleo liberada pelos não tecidos produzidos com agulha coaxial é de 33% da média do volume inicialmente incorporado.

A volatilização do óleo presente no não tecido produzido com a agulha tubular foi, aproximadamente, 2 vezes mais rápida que a volatilização do óleo presente no não tecido produzido com a agulha coaxial.

Conclui-se portanto, que a produção de não tecidos de PET provenientes de garrafas com óleo essencial incorporado é uma rota promissora na fabricação de têxteis técnicos. As fibras podem proteger o óleo de oxidação rápida e evitar outras reações, proporcionando uma transferência de massa difusiva, lenta e gradual.

A produção de um não tecido sintético, com diâmetro de fibras na ordem submicrométrica, com funcionalidade incorporada, o óleo essencial de hortelã, estimula o sistema olfativo de maneira a proporcionar sensação de conforto, elevando o valor agregado a este artigo têxtil.

Para trabalhos futuros, é sugerido o estudo da ampliação de escala do processo de eletrofição bem como, o estudo de um sistema de recuperação e separação dos solventes. Também é necessário ampliar os estudos cinéticos de liberação do óleo essencial, utilizando modelos de transferência de massa que envolvam o processo. Por fim, é necessário ainda, o estudo da aplicação das fibras produzidas no substrato textil para a comercialização.

REFERÊNCIAS

ABIPET. 9º CENSO da Reciclagem de PET – Brasil O Ano 2012 PET no Brasil. 2013.

AMERICAN POLYMER STANDARDS CORPORATION. **Mark-Houwink Parameters for Polymer**. Disponível em: <<http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>>. Acesso em: 4 mar. 2016.

BALLARD, C. G.; O'BRIEN, J. T.; REICHEL, K.; PERRY, E. K. Aromatherapy as a safe and effective treatment for the management of agitation in severe dementia: the results of a double-blind, placebo-controlled trial with Melissa. **J Clin Psychiatry**, v. 63, n. 7, p. 553–558, 2002.

BARNES, C. P.; SELL, S. A.; BOLAND, E. D.; SIMPSON, D. G.; BOWLIN, G. L. Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 59, n. 14, p. 1413–1433, 2007.

BOGNITZKI, M.; BECKER, M.; GRAESER, M.; MASSA, W.; WENDORFF, J. H.; SCHAPER, A.; WEBER, D.; BEYER, A.; GÖLZHÄUSER, A.; GREINER, A. Preparation of sub-micrometer copper fibers via electrospinning. **Advanced Materials**, v. 18, n. 18, p. 2384–2386, 2006.

BOGNITZKI, M.; CZADO, W.; FRESE, T.; SCHAPER, A.; HELLWIG, M.; STEINHART, M.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Nanostructured Fibers via Electrospinning. **Advanced Materials**, v. 4095, n. October 2015, p. 44–47, 2001.

BURROWS, M. C.; ZAMARION, V. M.; FILIPPIN-MONTEIRO, F. B.; SCHUCK, D. C.; TOMA, H. E.; CAMPA, A.; GARCIA, C. R. S.; CATALANI, L. H. Hybrid Scaffolds Built From PET and Collagen as a Model For Vascular Graft Architecture. **Macromolecular Bioscience**, v. 12, n. 12, p. 1660–1670, 2012.

BUSCHMANN, H.-J.; DEHABADI, V. A.; WIEGAND, C. Medical, cosmetic and odour resistant finishes for textiles. In: PAUL, R. (Ed.). **Functional Finishes for Textiles**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 303–330.

CAMERLO, A.; VEBERT-NARDIN, C.; ROSSI, R. M.; POPA, A. M.

Fragrance encapsulation in polymeric matrices by emulsion electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 12, p. 3806–3813, 2013.

CASPER, C. L.; STEPHENS, J. S.; TASSI, N. G.; BRUCE CHASE, D.; RABOLT, J. F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polyesterene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in Electrospinning Process. **Macromolecules**, v. 37, p. 573–578, 2004.

CHEN, C.; WANG, L.; HUANG, Y. Morphology and thermal properties of electrospun fatty acids/polyethylene terephthalate composite fibers as novel form-stable phase change materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 11, p. 1382–1387, 2008.

CHEN, H.; SNYDER, J. D.; ELABD, Y. A. Electrospinning and solution properties of Nafion and poly(acrylic acid). **Macromolecules**, v. 41, n. 1, p. 128–135, 2008.

CHEN, J.; LI, Z.; CHAO, D.; ZHANG, W.; WANG, C. Synthesis of size-tunable metal nanoparticles based on polyacrylonitrile nanofibers enabled by electrospinning and microwave irradiation. **Materials Letters**, v. 62, n. 4-5, p. 692–694, 2008.

CHEW, S. Y.; WEN, J.; YIM, E. K. F.; LEONG, K. W. Sustained release of proteins from electrospun biodegradable fibers. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 2017–2024, 2005.

CHOI, J. S.; LEE, S. J.; CHRIST, G. J.; ATALA, A.; YOO, J. J. The influence of electrospun aligned poly(ε-caprolactone)/collagen nanofiber meshes on the formation of self-aligned skeletal muscle myotubes. **Biomaterials**, v. 29, n. 19, p. 2899–2906, 2008.

CHOI, J. S.; LEONG, K. W.; YOO, H. S. In vivo wound healing of diabetic ulcers using electrospun nanofibers immobilized with human epidermal growth factor (EGF). **Biomaterials**, v. 29, n. 5, p. 587–596, 2008.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E. De; PAULA, G. F. De; MEDEIROS, E. S. De; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.; INSTRUMENTAÇÃO, E.; CARLOS, S. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170–177, 2012.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, v. 16, p. 224–228, 1993.

DAI, N. T.; WILLIAMSON, M. R.; KHAMMO, N.; ADAMS, E. F.; COOMBES, A. G. A. Composite cell support membranes based on collagen and polycaprolactone for tissue engineering of skin. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4263–4271, 2004.

DALTON, P. D.; KLEE, D.; MÖLLER, M. Electrospinning with dual collection rings. **Polymer**, v. 46, n. 3, p. 611–614, 2005.

DESAI, K.; KIT, K.; LI, J.; MICHAEL DAVIDSON, P.; ZIVANOVIC, S.; MEYER, H. Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications. **Polymer**, v. 50, n. 15, p. 3661–3669, 2009.

DONG, F.; LI, Z.; HUANG, H.; YANG, F.; ZHENG, W.; WANG, C. Fabrication of semiconductor nanostructures on the outer surfaces of polyacrylonitrile nanofibers by in-situ electrospinning. **Materials Letters**, v. 61, n. 11-12, p. 2556–2559, 2007.

DUTT, K.; SONI, R. K. A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste. **Polymer Science Series B**, v. 55, p. 430–452, 2013.

FANUN, M. Microemulsions with Nonionic Surfactants and Mint Oil. **Science**, p. 9–14, 2010.

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

GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; MATSUURA, T. Electrospun nanofibrous filtration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1-2, p. 581–586, 2006.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. De. Eletrofiacção do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros**, v. 16, n. 4, p. 286–293, 2006.

HSU, C. M.; SHIVKUMAR, S. Nano-sized beads and porous fiber constructs of Poly(ε-caprolactone) produced by electrospinning. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 9, p. 3003–3013, 2004.

IMMICH, A. P. S.; ARIAS, M. L.; CARRERAS, N.; BOEMO, R. L.; TORNERO, J. A. Drug delivery systems using sandwich configurations of electrospun poly(lactic acid) nanofiber membranes and ibuprofen.

Materials Science and Engineering C, v. 33, n. 7, p. 4002–4008, 2013.

JACOBS, V.; ANANDJIWALA, R. D.; MAAZA, M. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 5, p. 3130–3136, 5 mar. 2010.

JEONG, E. H.; IM, S. S.; YOUK, J. H. Electrospinning and structural characterization of ultrafine poly(butylene succinate) fibers. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 9538–9543, 2005.

JIN, W.-J.; JEON, H. J.; KIM, J. H.; YOUK, J. H. A study on the preparation of poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 10-12, p. 454–459, 2007.

KARAGÖZLÜ, N.; ERGÖNÜL, B.; ÖZCAN, D. Determination of antimicrobial effect of mint and basil essential oils on survival of *E. coli* O157:H7 and *S. typhimurium* in fresh-cut lettuce and purslane. **Food Control**, v. 22, n. 12, p. 1851–1855, 2011.

KAYACI, F.; UYAR, T. Encapsulation of vanillin/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanowebs: Prolonged shelf-life and high temperature stability of vanillin. **Food Chemistry**, v. 133, n. 3, p. 641–649, 2012.

KHIL, M.-S.; CHA, D.-I.; KIM, H.-Y.; KIM, I.-S.; BHATTARAI, N. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. **Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials**, v. 67, p. 675–679, 2003.

KIM, B. C.; NAIR, S.; KIM, J.; KWAK, J. H.; GRATE, J. W.; KIM, S. H.; GU, M. B. Preparation of biocatalytic nanofibres with high activity and stability via enzyme aggregate coating on polymer nanofibres. **Nanotechnology**, v. 16, n. 7, p. S382–S388, 2005.

KIM, E.-Y.; KONG, J.-S.; AN, S.-K.; KIM, H.-D. Surface modification of polymers and improvement of the adhesion between evaporated copper metal film and a polymer. I. Chemical modification of PET. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 14, n. 9, p. 1119–1130, 2012.

KOOMBHONGSE, S.; LIU, W.; RENEKER, D. H. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 21, p. 2598–2606, 1 nov. 2001.

KOSKI, A.; YIM, K.; SHIVKUMAR, S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. **Materials Letters**, v. 58, n. 3-4, p. 493–497, 2004.

KRIEGEL, C.; KIT, K. M.; MCCLEMENTS, D. J.; WEISS, J. Electrospinning of chitosan – poly (ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions. **Polymer**, v. 50, n. 1, p. 189–200, 2009.

KRISHNAN, P. S. G.; KULKARNI, S. T. Polyesters and Polyamides. In: DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSAMY, R.; JOSHI, M.; GUPTA, B. (Ed.). **Polyesters and Polyamides**. 71. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008. p. 1–592.

KWANKHAO, B. Microfiltration Membranes via Electrospinning of Polyethersulfone Solutions Microfiltration Membranes via Electrospinning of Polyethersulfone Solutions. **Universitat Duisburg-Essen**, 2013.

LEE, K. H.; KIM, H. Y.; BANG, H. J.; JUNG, Y. H.; LEE, S. G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. **Polymer**, v. 44, n. 14, p. 4029–4034, 2003.

LEE, K. H.; KIM, H. Y.; LA, Y. M.; LEE, D. R.; SUNG, N. H. Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 19, p. 2259–2268, 2002.

LEE, S.; OBENDORF, S. K. Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration. **Textile Research Journal**, v. 77, n. 9, p. 696–702, 2007.

LEMO, T. L. G.; MATOS, F. J. A.; ALENCAR, J. W.; CRAVEIRO, A. A.; CLARK, A. M.; MCCHESENEY, J. D. Antimicrobial activity of essential oils of Brazilian plants. **Phytotherapy Research**, v. 4, n. 2, p. 82–84, abr. 1990.

LI, D.; WANG, Y.; XIA, Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. **Nano Letters**, v. 3, n. 8, p. 1167–1171, 2003.

LI, D.; XIA, Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. **Nano Letters**, v. 4, n. 5, p. 933–938, 2004.

LIN, Z.; WOODROOF, M. D.; JI, L.; LIANG, Y.; KRAUSE, W.; ZHANG, X. Effect of platinum salt concentration on the electrospinning of polyacrylonitrile/platinum acetylacetonate solution. **Journal of Applied Polymer Science**, p. n/a–n/a, 2009.

LIU, H.; KAMEOKA, J.; CZAPLEWSKI, D. A.; CRAIGHEAD, H. G. Polymeric nanowire chemical sensor. **Nano Letters**, v. 4, n. 4, p. 671–675, 2004.

LU, Q.; SIMIONESCU, A.; VYAVAHARE, N. Novel capillary channel fiber scaffolds for guided tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 1, n. 6, p. 607–614, 2005.

MA, Z.; KOTAKI, M.; YONG, T.; HE, W.; RAMAKRISHNA, S. Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering. **Biomaterials**, v. 26, n. 15, p. 2527–2536, 2005.

MCCANN, J. T.; LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 735, 2005.

MCKEE, M. G.; WILKES, G. L.; COLBY, R. H.; LONG, T. E. Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters. **Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 1760–1767, 2004.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 590–599, 2008.

MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; BRUCE CHASE, D.; RABOLT, J. F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. **Macromolecules**, v. 35, n. 22, p. 8456–8466, 2002.

MOGHE, A. K.; HUFENUS, R.; HUDSON, S. M.; GUPTA, B. S. Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 50, n. 14, p. 3311–3318, 2009.

MOUKWA, M. The Development of Polymer - Based Biomaterials Since the 1920s. **Journal of the Minerals Metals and Materials Society**, n.

February, p. 46 – 50, 1997.

NAJAFIAN, S. Storage conditions affect the essential oil composition of cultivated Balm Mint Herb (Lamiaceae) in Iran. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 575–581, 2014.

OHGO, K.; ZHAO, C.; KOBAYASHI, M.; ASAKURA, T. Preparation of non-woven nanofibers of Bombyx mori silk, Samia cynthia ricini silk and recombinant hybrid silk with electrospinning method. **Polymer**, v. 44, n. 3, p. 841–846, 2002.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue engineering**, v. 12, n. 5, p. 1197–211, 2006.

PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; PAN, Z.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C.; SOARES, B. G. Structural, Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of Electrospun Poly(lactic acid)/Polyaniline Blend Fibers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 7, p. 618–627, 2010.

PICCIANI, P. H. S.; SOARES, B. G.; MEDEIROS, E. S.; DE SOUZA, F. G.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Electrospinning of polyaniline/poly(lactic acid) ultrathin fibers: Process and statistical modeling using a non-Gaussian approach. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 18, n. 9, p. 528–536, 2009.

POWELL, H. M.; BOYCE, S. T. Fiber density of electrospun gelatin scaffolds regulates morphogenesis of dermal-epidermal skin substitutes. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 84, n. 4, p. 1078–1086, 2008.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC, 2005.

SARKAR, S.; GUPTA, S.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A.; SINGHAL, R. S. Hydrophobic derivatives of guar gum hydrolyzate and gum Arabic as matrices for microencapsulation of mint oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 177–182, 2013.

SHIN, C.; CHASE, G. G.; RENEKER, D. H. Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media. **Colloids and Surfaces A**:

Physicochemical and Engineering Aspects, v. 262, n. 1-3, p. 211–215, 2005.

SIKAREEPAISAN, P.; SUKSAMRARN, A.; SUPAPHOL, P. Electrospun gelatin fiber mats containing a herbal-Centella asiatica-extract and release characteristic of asiaticoside. **Nanotechnology**, v. 19, n. 1, p. 015102, 2008.

SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989–2006, 2008.

SINFRÔNIO, F. S. M. **Avaliação termoanalítica da reciclagem de polietileno e polietileno tereftalato usando materiais micro e mesoporosos**. 2006. Universidade Federal da Paraíba, 2006.

SINGH, N. L.; SHAH, N.; DESAI, C. F.; SINGH, K. P.; ARORA, S. K. Modification of polyethylene terephthalate by proton irradiation. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 159, n. 8-9, p. 475–482, 2004.

SMIT, E.; BUTTNER, U.; SANDERSON, R. D. Continuous yarns from electrospun fibers. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2419–2423, 2005.

SOUZA, M. A. A.; LEMOS, M. J.; BRITO, D. M. C.; FERNANDES, M. S.; CASTRO, R. N.; SOUZA, S. R. Production and Quality of Menthol Mint Essential Oil and Antifungal and Antigerminative Activity. **American Journal of Plant Sciences**, v. 05, n. 21, p. 3311–3318, 2014.

SRIVASTAVA, R. K.; SINGH, A. K.; KALRA, A.; TOMAR, V. K. S.; BANSAL, R. P.; PATRA, D. D.; CHAND, S.; NAQVI, A. A.; SHARMA, S.; KUMAR, S. Characteristics of menthol mint *Mentha arvensis* cultivated on industrial scale in the Indo-Gangetic plains. **Industrial Crops and Products**, v. 15, n. 3, p. 189–198, 2002.

STRAIN, I. N.; WU, Q.; POURRAHIMI, A. M.; HEDENQVIST, M. S.; OLSSON, R. T.; ANDERSSON, R. L. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 4, p. 1632–1640, 2015.

SUBRAMANIAN, A.; VU, D.; LARSEN, G. F.; LIN, H.-Y. Preparation and evaluation of the electrospun chitosan/PEO fibers for potential applications in cartilage tissue engineering. **Journal of biomaterials science. Polymer edition**, v. 16, n. 7, p. 861–73, 2005.

SUKIGARA, S.; GANDHI, M.; AYUTSEDE, J.; MICKLUS, M.; KO, F. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning - Part 1: Processing parameters and geometric properties. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5721–5727, 2003.

SUN, Z.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Compound Core-Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. **Advanced Materials**, v. 15, n. 22, p. 1929–1932, 2003.

TAEPAIBOON, P.; RUNGSARDTHONG, U.; SUPAPHOL, P. Vitamin-loaded electrospun cellulose acetate nanofiber mats as transdermal and dermal therapeutic agents of vitamin A acid and vitamin E. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 67, n. 2, p. 387–397, 2007.

TAN, S. H.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 6128–6134, 2005.

TASSOU, C.; KOUTSOUMANIS, K.; NYCHAS, G.-J. E. Inhibition of Salmonella enteritidis and Staphylococcus aureus in nutrient broth by mint essential oil. **Food Research International**, v. 33, n. 3, p. 273–280, 2000.

THERON, S. A.; YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E.; KROLL, E. Multiple jets in electrospinning: Experiment and modeling. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 2889–2899, 2005.

THOMPSON, C. J.; CHASE, G. G.; YARIN, A. L.; RENEKER, D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. **Polymer**, v. 48, n. 23, p. 6913–6922, 2007.

TIWARI, M. K.; YARIN, A. L.; MEGARIDIS, C. M. Electrospun fibrous nanocomposites as permeable, flexible strain sensors. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 4, 2008.

TORRES-GINER, S.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Characterization of the morphology and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 4, p. 601–614, 2008.

UCHKO, C. J.; CHEN, L. C.; SHEN, Y.; MARTINA, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, p. 7397–7407, 1999.

VEGA-LUGO, A. C.; LIM, L. T. Controlled release of allyl isothiocyanate using soy protein and poly(lactic acid) electrospun fibers. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 933–940, 2009.

VELEIRINHO, B.; COELHO, D. S.; DIAS, P. F.; MARASCHIN, M.; PINTO, R.; CARGNIN-FERREIRA, E.; PEIXOTO, A.; SOUZA, J. a; RIBEIRO-DO-VALLE, R. M.; LOPES-DA-SILVA, J. a. Foreign body reaction associated with PET and PET/chitosan electrospun nanofibrous abdominal meshes. **PloS one**, v. 9, n. 4, p. e95293, 2014.

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, 2009.

VELEIRINHO, M. B. da R. **Desenvolvimento de membranas nanofibradas por electrospinning: potencial aplicação na clarificação de sumos**. 2007. Universidade de Aveiro, 2007.

VENUGOPAL, J.; RAMAKRISHNA, S. Applications of Polymer Nanofibers in Biomedicine and Biotechnology. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 125, n. 3, p. 147–158, 2005.

WANG, C.; CHIEN, H. S.; YAN, K. W.; HUNG, C. L.; HUNG, K. L.; TSAI, S. J.; JHANG, H. J. Correlation between processing parameters and microstructure of electrospun poly(D,L-lactic acid) nanofibers. **Polymer**, v. 50, n. 25, p. 6100–6110, 2009.

WANG, J.; LANGHE, D.; PONTING, M.; WNEK, G. E.; KORLEY, L. T. J.; BAER, E. Manufacturing of polymer continuous nanofibers using a novel co-extrusion and multiplication technique. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 2, p. 673–685, 2014.

WANG, X. Y.; DREW, C.; LEE, S. H.; SENECA, K. J.; KUMAR, J.; SARNUELSON, L. A. Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors. **Nano Letters**, v. 2, n. 11, p. 1273–1275, 2002.

WANG, Z.; LIU, L. Synthesis and ethanol sensing properties of Fe-doped SnO₂ nanofibers. **Materials Letters**, v. 63, n. 11, p. 917–919, 2009.

WU, H.; ZHANG, R.; LIU, X.; LIN, D.; PAN, W. Electrospinning of Fe, Co, and Ni nanofibers: Synthesis, assembly, and magnetic properties. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3506–3511, 2007.

WU, L.; YUAN, X.; SHENG, J. Immobilization of cellulase in nanofibrous PVA membranes by electrospinning. **Journal of Membrane Science**, v. 250, n. 1-2, p. 167–173, 2005.

YANG, Y.; JIA, Z.; LI, Q.; GUAN, Z. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polyethylene oxide solution. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, n. 3, p. 580–584, 2006.

YOSHIMOTO, H.; SHIN, Y. M.; TERAJ, H.; VACANTI, J. P. A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 24, n. 12, p. 2077–2082, 2003.

YUAN, X. Y.; ZHANG, Y. Y.; DONG, C.; SHENG, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1704–1710, 2004.

ZHONG, F.; YU, M.; LUO, C.; SHOEMAKER, C. F.; LI, Y.; XIA, S.; MA, J. Formation and characterisation of mint oil/S and CS/water microemulsions. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 539–544, 2009.

ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. **Polymer**, v. 43, n. 16, p. 4403–4412, 2002.

ZUO, W.; ZHU, M.; YANG, W.; YU, H.; CHEN, Y.; ZHANG, Y. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, n. 5, p. 704–709, 2005.

APÊNDICE A

Planejamento Experimental composto 2^3 com ponto central.

Experimento	Tensão (kV)	Distância (cm)	Vazão (mL/h)
1	20,00	12,50	0,35
2	20,00	12,50	0,65
3	20,00	17,50	0,35
4	20,00	17,50	0,65
5	25,00	12,50	0,35
6	25,00	12,50	0,65
7	25,00	17,50	0,35
8	25,00	17,50	0,65
9	18,30	15,00	0,50
10	26,70	15,00	0,50
11	22,50	10,80	0,50
12	22,50	19,20	0,50
13	22,50	15,00	0,25
14	22,50	15,00	0,75
15	22,50	15,00	0,50
16	22,50	15,00	0,50