

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIANNE SILVA SCHAEFFER

**FOTOMODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE PBAT PRODUZIDAS VIA
*SOLUTION BLOW SPINNING***

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIANNE SILVA SCHAEFFER

**FOTOMODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE PBAT PRODUZIDAS VIA
*SOLUTION BLOW SPINNING***

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Orientador

Porto Alegre

2019

*Dedico esse trabalho às grandes mulheres da minha vida: minha mãe Roselane e
minha “vó Dinda” Elma.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Roselane e Eduardo, por moverem todos os obstáculos necessários para que eu pudesse me dedicar aos estudos. Mãe, obrigada por todas as vezes que tu me acolheste quando eu não acreditava mais em mim. Cada vez que em que tu disseste: “se eu pudesse eu faria a prova por ti.”, fizeram toda a diferença. Pai, obrigada por todas as caronas e ensinamentos.

Aos meus avós, Elma e Elmar, por sempre terem auxiliado na minha educação. Além disso, a toda minha família que aprendeu a lidar com a minha ausência devido aos incansáveis fins de semanas estudando, mas que nunca hesitou em me receber com abraços apertados e sorrisos carinhosos.

Ao meu orientador, Daniel Weibel, pela oportunidade e condições para realizar esse trabalho.

Ao João Paulo por ter sido o melhor bolsista *premium* do laboratório e por todo o paciente auxílio nas análises. A todos os amigos do LAFOS que sempre me apoiaram e me ajudaram nas tarefas diárias.

Ao Guilherme Belmonte, por me mostrar outro lado da pesquisa e me ensinar que todos os questionamentos são válidos.

Ao Cláudio Backes, pelas incontáveis horas que passou me ajudando principalmente no tão temido XPS. Além disso, obrigada por toda amizade e parceria para os cafés um pouco fortes.

À Camila Reginatto e Flávia Sonaglio por todas as vezes que me ampararam, me disseram palavras amigas e me fizeram sorrir. Sem vocês, metade das decisões que eu tomei não teriam existido. Obrigada pela companhia, cafés da tarde e carinho.

À Ana Paula Vollrath por ter sido tão companheira e amiga ao longo dos anos de graduação. Eu não chegaria até o fim se tu não estivesses do meu lado puxando minha orelha e me apoiando em todos os aspectos da vida. À Danielle Rosa pelas longas conversas trocando experiências e ensinamentos.

Aos meus amigos que sempre acreditaram na minha capacidade e entenderam toda minha ausência durante alguns períodos dos anos.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram para eu chegar até aqui.

RESUMO

As fibras sintéticas na escala nano ou micrométrica possuem uma ampla gama de aplicações na engenharia de tecidos, em sistemas de *drug delivery* e na área de membranas. Existem técnicas tradicionais para produção de fibras, mas a técnica *solution blow spinning* vem sendo estudada devido a sua versatilidade experimental e baixos custos. Neste trabalho foi estudada a influência dos parâmetros concentração e temperatura da solução, distância de trabalho e pressão do ar comprimido na produção de fibras de PBAT a partir da técnica *solution blow spinning*. Além disso, as fibras foram posteriormente funcionalizadas com radiação UV a fim de alterar a característica de molhabilidade da superfície polimérica. As fibras foram caracterizadas a partir das técnicas de ângulo de contato em água, perfilometria óptica, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia de fotoelétrons de raio-x e microscopia eletrônica de varredura. As melhores fibras de PBAT foram obtidas utilizando concentração de 12 % (m/m) de PBAT em solução a 35 °C, distância de trabalho de 20 cm e pressão de ar comprimido de 1,4 atm. Em relação a funcionalização com radiação UV, a molhabilidade da superfície foi alterada de hidrofóbica para hidrofílica. Ao utilizar um filtro para reduzir o tratamento por radiação térmica, a molhabilidade também foi alterada, mas as fibras não apresentaram pontos de ruptura. Apesar da técnica *solution blow spinning* necessitar de melhorias para produzir fibras organizadas como as produzidas por eletrospinning, o resultado foi satisfatório indicando grande possibilidade de emprego da técnica em escala industrial.

Palavras-chave: *solution blow spinning*; fibras; modificação superficial; hidrofilicidade.

ABSTRACT

Sintetic fibers in the scale nano or micrometric have a range of applications in the tissue engineering, in drug delivery systems and in the membrane's field. There are traditional techniques to fiber production, but the solution blow spinning technique has been studied due to its experimental versality and low costs. In this present work, were studied the influence of the parameters of concentration and temperature of the solution, the work distance and the pressure of compressed air in the production of fibers by solution blow spinning technique. Furthermore, the fibers were functionalized with UV radiation in order to change the wettability of the polymeric surface. The fibers were characterized by water contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Scanning electron microscope. The best fibers of PBAT were obtained using the concentration of 12 % (w/w) of PBAT in 35 °C solution, work distance of 20 cm and compressed air pressure of 1,4 atm. The functionalization with UV radiation was great because the surface wettability changed from hydrophobic to hydrophilic. By using a filter to reduce heat radiation treatment, the wettability was also changed, but the fibers showed no breaking points. Although the solution blow spinning technique needs improvements to produce organized fibers such as those produced by electrospinning, the result was satisfactory indicating a great possibility of using the technique in industrial scale.

Key-words: *solution blow spinning*; fibers; surface treatment; hydrophilicity.

LISTA DE ABREVIATURAS

FTIR-ATR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier no Modo Refletância Total Atenuada

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PBAT – Poli(butileno adipato co-tereftalato)

PHA – Poli(hidroxiacanoato)

PLA – Poli(ácido láctico)

Ra – Rugosidade média

Rq – Rugosidade média quadrática

SBS – *Solution Blow Spinning*

UV – Ultravioleta

WCA – Ângulo de contato com água

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de um sistema de sopro por derretimento em configuração horizontal.....	15
Figura 2: Representação de um sistema de eletrofiação.	16
Figura 3: Representação de um sistema de SBS.....	17
Figura 4: Aerógrafo comercial.	18
Figura 5: Seringa com bocais concêntricos.....	19
Figura 6: Representação do equilíbrio de forças de um líquido em contato com um sólido.....	22
Figura 7: Classificação dos polímeros biodegradáveis.	24
Figura 8: Gráficos do número de publicações das técnicas: eletrofiação (à esquerda) e <i>solution blow spinning</i> (à direita).	26
Figura 9: Imagens de MEV das superfícies das fibras (a) e (b) distância de trabalho, 10 cm; (c) e (d), 15 cm; (e) e (f), 20 cm.....	33
Figura 10: Histogramas (a), (b), (c) diâmetro das pérolas para distância de trabalho de 10, 15 e 20 cm, respectivamente medidos a partir das imagens de MEV. (d), (e), (f) diâmetro das fibras para distância de trabalho de 10, 15 e 20 cm, respectivamente.	34
Figura 11: Histogramas a) diâmetro pérolas e b) diâmetro fibras para concentração de 10 % PBAT e c) diâmetro pérolas e d) diâmetro fibras para concentração 12 % em PBAT.....	36
Figura 12: Imagens de MEV (a) e (b) concentração de 10 % de PBAT e (c) e (d) concentração de 12 % de PBAT.	36
Figura 13: Imagens de MEV (a) e (b) temperatura de 35°C.....	37
Figura 14: Histogramas dos diâmetros médios (a) das pérolas e (b) das fibras produzidas com temperatura de 35°C.....	38
Figura 15: Imagens de MEV (a) e (b) pressão de 1,4 atm.	39
Figura 16: Histogramas do diâmetro médio (a) das pérolas e (b) das fibras.....	39
Figura 17: Variação do WCA em função do tempo de irradiação UV: a) quando a gota foi depositada na superfície e b) no instante antes de se impregnar entre as fibras.	40
Figura 18: Gráfico do tempo de absorção da gota d'água versus tempo de irradiação UV.	41

Figura 19: Espectros de FTIR-ATR de PBAT sem tratamento e irradiadas com UV.	42
Figura 20: Espectro de varredura de XPS de PBAT, sem tratamento e irradiadas-UV por 30 e 60 minutos.....	43
Figura 21: Espectros de XPS de alta resolução do C 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV por (b) 30 min e (c) 60 min.....	45
Figura 22: Espectros de XPS de alta resolução do O 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV por (b) 30 min e (c) 60 min.....	46
Figura 23: Imagens de perfilometria óptica 2D à esquerda e 3D à direita das amostras de PBAT a) sem tratamento, b) 30 min, c) 60 min, d) 120 min e e) 180 min.	48
Figura 24: A e b) imagens de MEV das fibras de PBAT após 30 min de tratamento UV. c) e d) histograma do diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.	50
Figura 25: Imagens de MEV das fibras de PBAT após 60 minutos de tratamento c) e d) histograma do diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.....	51
Figura 26: Gráfico do tempo de absorção da gota d'água versus tempo de irradiação UV com filtro.....	52
Figura 27: Variação do WCA em função do tempo de irradiação UV: a) quando a gota foi depositada na superfície e b) no instante antes de se impregnar entre as fibras.	52
Figura 28: Espectros FTIR-ATR de PBAT sem tratamento e com irradiação-UV com filtro.	53
Figura 29: Espectro de varredura de XPS de PBAT, sem tratamento e irradiadas-UV com filtro por 30 e 60 minutos.	54
Figura 30: Espectros de XPS de alta resolução do C 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV com filtro por (b) 30 min e (c) 60 min.	55
Figura 31: Espectros de XPS de alta resolução do O 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV com filtro por (b) 30 min e (c) 60 min.	56
Figura 32: Imagens de perfilometria óptica 2D à esquerda e 3D à direita das amostras de PBAT a) 30 min, b) 60 min, c) 120 min e d) 180 min.	58
Figura 33: A) e b) imagens de MEV do PBAT irradiado por 30 minutos com filtro c) e d) histograma diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.....	59
Figura 34: A) e b) Imagens de MEV de PBAT irradiado com filtro por 60 minutos c) e d) histograma do diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.....	60

Figura 35: Comparação entre fibras produzidas por a) eletrofiação e b) SBS.	61
Figura 36: Fibras de PBAT produzidas por eletrofiação.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Razão [O]/[C] das amostras de PBAT sem tratamento e tratadas durante 30 e 60 minutos.....	44
Tabela 2: Medidas de rugosidade do PBAT antes do tratamento e em diversos tempos de tratamento-UV.	47
Tabela 3: Razão [O]/[C] das amostras de PBAT sem tratamento e tratadas com filtro durante 30 e 60 minutos.....	54
Tabela 4: Medidas de rugosidade do PBAT antes do tratamento e em diversos tempos de tratamento-UV utilizando filtro.	57
Tabela 5: Valores dos equipamentos necessários para produção de fibras por SBS.	63
Tabela 6: Valores dos materiais necessários para produzir a solução utilizada em eletrofiação.....	63
Tabela 7: Materiais necessários para a produção da solução utilizada em SBS.	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. ESTADO DA ARTE.....	15
2.1 TÉCNICAS DE PREPARO DE FIBRAS SINTÉTICAS.....	15
2.1.1 Sopros por Derretimento.....	15
2.1.2 Eletrofiação	16
2.1.3 <i>Solution Blow Spinning</i>	17
2.2 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS.....	19
2.2.1 Tratamento com Chama.....	20
2.2.2 Tratamento com Plasma	20
2.2.3 Tratamento de Descarga de Corona	21
2.2.4 Tratamento por via Química	21
2.2.5 Tratamento por Radiação Eletromagnética Ultravioleta	21
2.2.5 Parâmetro de superfície: ângulo de contato (WCA)	22
3. SITUAÇÃO ATUAL	26
4. OBJETIVOS	28
4.1 OBJETIVO PRINCIPAL	28
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	29
6. METODOLOGIA.....	30
6.1 PREPARO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS.....	30
6.2 IRRADIAÇÃO DAS FIBRAS COM RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	30
6.3 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO MATERIAL.....	31
6.3.1 Ângulo de Contato em Água (WCA – <i>Water Contact Angle</i>)	31
6.3.2 Perfilometria Óptica	31
6.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	31

6.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS – <i>X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY</i>).....	31
6.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
7.1 PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DAS FIBRAS	33
7.1.1 Distância de trabalho.....	33
7.1.2 Influência da concentração.....	35
7.1.3 Influência da temperatura.....	37
7.1.4 Influência da pressão de ar	38
7.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL UV.....	40
7.2.1 Ângulo de contato em água (WCA).....	40
7.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	42
7.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X	43
7.2.4 Perfilometria Óptica	47
7.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
7.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL UV COM USO DE FILTRO D'ÁGUA	51
8. ANÁLISE DE CUSTOS.....	63
9. CONCLUSÕES.....	65
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

As fibras sintéticas produzidas por técnicas como a eletrofiação são alvos da pesquisa científica há anos. A técnica é largamente difundida, pois diversos polímeros podem ser utilizados na produção de fibras com características interessantes como menores poros e maior área superficial. Essas características possibilitam a aplicação das fibras na construção de *scaffolds*, que são estruturas 3D, passíveis de utilização em engenharia de tecidos. Todavia, a técnica de eletrofiação necessita de alta voltagem, possui taxas de produção baixas e alto custo de materiais e reagentes o que instiga o estudo de outras técnicas a fim de obter resultados semelhantes.

Uma das alternativas é a técnica *Solution Blow Spinning* (SBS) que permite o uso de um aerógrafo comercial e, ao invés de necessitar de uma fonte de alta voltagem, precisa apenas de uma fonte de gás para a produção das fibras. Ademais, o processo de produção é simples, prático e econômico indicando que, futuramente, a técnica pode ser aplicada em um processo de larga escala. As fibras produzidas via SBS possuem aplicabilidade para ser utilizadas como membranas, na área de engenharia de tecidos ou medicina regenerativa. Seja na forma de *scaffolds* ou na forma de curativos. O grande atrativo do SBS é a possibilidade de produção de fibras *in situ*, ou seja, diretamente no alvo de interesse. Se as fibras possuírem alguma substância anti-inflamatória ou antibacteriana podem ser aplicadas na pele inflamada.

Entretanto, a característica de hidrofobicidade de polímeros biodegradáveis sintéticos pode dificultar o uso de fibras sintéticas já que diminui a interação com o ambiente biológico. Portanto, a alternativa para melhorar a interação é modificar a superfície polimérica. O tratamento com radiação UV é uma das maneiras mais simples de modificar a superfície, pois apresenta aparato experimental simples e com o uso de lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio não há necessidade de a modificação ser realizada em um sistema realizado à vácuo. Através de diversas reações, grupos oxigenados são adicionados à superfície tornando-a hidrofílica ou superhidrofílica.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 TÉCNICAS DE PREPARO DE FIBRAS SINTÉTICAS

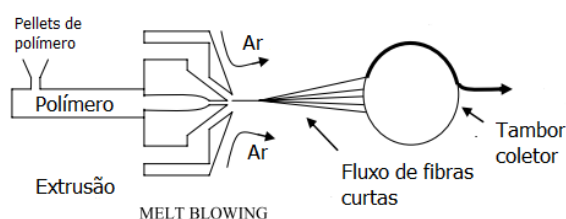
O desenvolvimento de materiais avançados ascendeu com o estudo de nanofibras uma vez que possuem alta área superficial, poros pequenos e ainda possibilitam a construção de estruturas tridimensionais. Essas características aliadas à polímeros com propriedades químicas, mecânicas e elétricas possibilitam a aplicação desses materiais nas mais diferentes áreas e com ótimos benefícios.¹

2.1.1 Sopros por Derretimento

A técnica de sopro por derretimento produz fibras sintéticas na escala micrométrica, mas usualmente possuem diâmetro maior que 10 μm . Devido a solidificação do polímero durante o processo, as cadeias produzidas são extremamente organizadas formando fibras fortes e, como consequência, permitem elevadas taxas de produção.²

O processo, representado na Figura 1, consiste em quatro componentes principais: a extrusora, a bomba dosadora, formação das fibras e enrolamento das fibras. Na extrusora, o polímero termoplástico é inserido, aquecido e derretido até que a viscosidade e a temperatura desejáveis para o processo sejam atingidas. Após esse estágio, o polímero no estado fundido alimenta a bomba dosadora. Ao deixar a bomba, o polímero é atingido por uma corrente de ar quente em alta velocidade e, desse modo, as microfibras são formadas e coletadas em um tambor ou em uma tela móvel. No coletor, as fibras adquirem formato de teia e são posteriormente enroladas.

Figura 1: Representação de um sistema de sopro por derretimento em configuração horizontal.



Fonte: Adaptado de ELLISON, 2007²

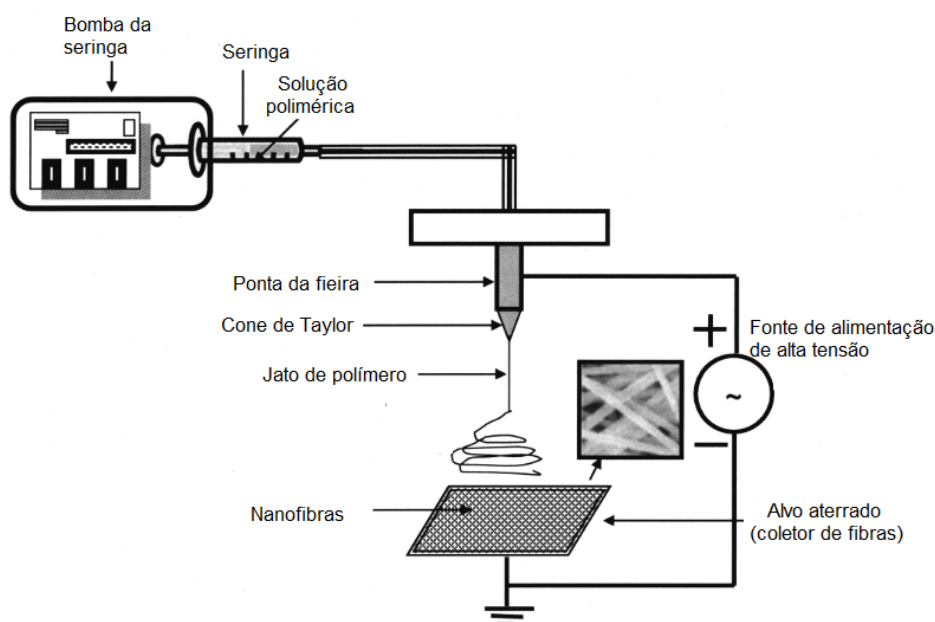
Ainda que as fibras micrométricas sejam resistentes, o tipo de polímero, a massa molar, a distribuição de massa molar, a viscosidade do polímero no estado fundido, os aditivos poliméricos, a degradação e a forma dos polímeros são exemplos

de variáveis que influenciam na forma final da fibra e, por conseguinte, tornam o processo complexo.³

2.1.2 Eletrofiação

A técnica de eletrofiação (*electrospinning*) usualmente produz fibras poliméricas com diâmetros na faixa de 40 nm a 2 μ m. O diâmetro das fibras pode ser variado e controlado dependendo do polímero e do solvente escolhidos.⁴ A Figura 2 apresenta um sistema de eletrofiação onde o aparato experimental possui três componentes principais: a fonte de alta voltagem, o coletor para as fibras e a bomba, conectada com uma seringa, que permite controlar o fluxo da solução polimérica.⁵

Figura 2: Representação de um sistema de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de MURUGAN, 2006.

Ao aplicar alta voltagem no sistema, há formação de um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor. Na gota formada na ponta da agulha, ocorre a indução de um acúmulo de carga que gera uma força eletrostática. Devido a esse acúmulo e ao campo elétrico formado, a gota assume um formato cônico denominado Cone de Taylor. Quando a força eletrostática ultrapassa a tensão superficial da solução, ocorre a formação de um jato finamente carregado. Enquanto o jato é alongado ocorre simultaneamente a evaporação das moléculas de solvente formando fibras que se depositam no coletor.^{5,6}

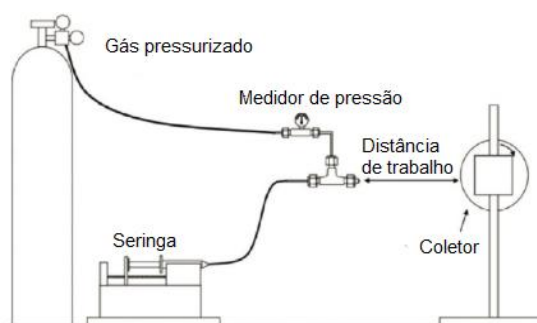
Apesar da facilidade de implementação da técnica em escala laboratorial, da produção de uma massa de fibras contínuas e com diâmetro nanométricos existem alguns empecilhos inerentes à técnica.⁷ Uma vez que é utilizada uma solução polimérica, as taxas de produção são lentas, cerca de $5 \mu\text{L min}^{-1}$ ⁸, quando comparadas às taxas obtidas em sopro por derretimento onde o polímero está no estado fundido. Alguns polímeros com propriedades mecânicas e físicas desejáveis não dissolvem facilmente à temperatura ambiente nos solventes comumente utilizados sendo necessários solventes altamente tóxicos como diclorometano e trifluoretanol. Além do fato de ser utilizada alta voltagem a fim de favorecer a formação das fibras. Esses fatores limitam, de certa forma, a implementação comercial de fibras produzidas por eletrofiação e a capacidade de aplicação de fibras *in situ*.^{2,9}

2.1.3 Solution Blow Spinning

Devido ao interesse de aumentar as taxas de produção das nanofibras poliméricas, diversas técnicas são estudadas. Dentre elas, a técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS), também conhecida como *solution spraying* e *airbrushing*. O processo de SBS é simples e desenvolvido em um único passo, uma vez que é usado gás pressurizado tanto para direcionar a extrusão da solução polimérica quanto para evaporar o solvente. Além disso, o processo é semelhante ao usado industrialmente para obter fibras, representando uma grande possibilidade de o processo ser aplicado em larga escala na indústria.⁹

O aparato experimental básico, Figura 3, sem a necessidade de utilizar campo elétrico é constituído por uma fonte de gás comprimido e uma bomba conectada com a seringa que possui um sistema de bocais concêntricos, podendo ser substituída por um aerógrafo disponível comercialmente, Figura 4, e um coletor.⁹

Figura 3: Representação de um sistema de SBS.



Fonte: Adaptado de DARISTOTLE, 2016.

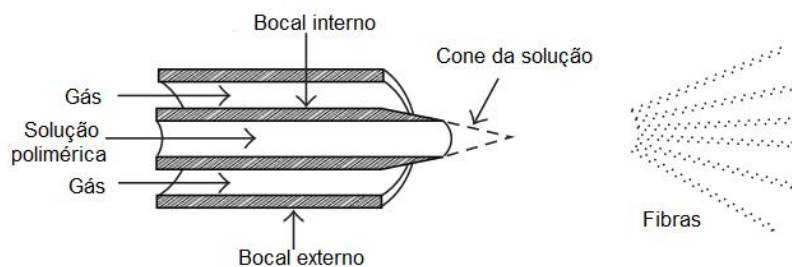
Figura 4: Aerógrafo comercial.



Fonte: Autoria própria.

A formação das fibras é decorrente do bombeamento da solução polimérica através do bocal interno da seringa (Figura 5) e, simultaneamente, o gás em alta pressão transita pelo bico externo. Na extremidade do bocal interno, há a formação de uma gota de solução polimérica que, ao entrar em contato com o gás, é esticada ocasionando a distorção da superfície para uma forma cônica. Quando a pressão de ar crítica é excedida, há a produção de jatos de solução que se projetam a longo da distância de trabalho até o coletor. Ao longo do caminho, os jatos são esticados devido à queda de pressão e, ao mesmo tempo, o solvente evapora rapidamente resultando na formação das fibras.¹⁰ Em alguns casos, as fibras apresentam em sua estrutura formas semelhantes à esferas que são denominadas pérolas (*beads*). A formação de pérolas está diretamente relacionada com as condições de formação das fibras poliméricas. As pérolas são formadas porque não houve emaranhamento suficiente entre as cadeias poliméricas, ou seja, o jato de solução não foi suficientemente estabilizado não superando as forças inerciais e capilares. Essas forças são responsáveis por conduzir à formação das pérolas.⁹

Figura 5: Seringa com bocais concêntricos.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2013.

O método é eficiente na produção de micro e nanofibras com os diâmetros variando de décimos de nanômetros até vários micrômetros.¹⁰ Além disso, há a possibilidade de produzir as nanofibras em massa, ou seja, há elevada produtividade uma vez que através do SBS as taxas de produção podem alcançar o valor de $20 \mu\text{L min}^{-1}$.⁸ O aparato experimental é simples e barato quando comparado ao eletrospinning e também não há necessidade da utilização de alta voltagem.¹¹ Além disso existe a possibilidade de produzir fibras com grandes áreas superficiais ao variar alguns parâmetros experimentais como: o polímero, a viscosidade e concentração de polímero na solução, a pressão de vapor do solvente, a pressão do gás pressurizado, a distância de trabalho e a temperatura.⁸

2.2 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS

As propriedades superficiais de um material são fundamentais para a performance e aplicabilidade nas mais diversas áreas por isso estão sendo amplamente estudadas por diferentes campos científicos.¹² A superfície externa dos sólidos tem a capacidade de interagir quimicamente e/ou fisicamente com o ambiente e, por isso, é interessante modificá-la através de tratamentos para ter um material com propriedades superficiais desejáveis para aplicações específicas.

A modificação superficial é vantajosa porque otimiza as propriedades superficiais sem alterar as características estruturas de todo o polímero. Por intermédio dos diferentes tratamentos superficiais, os seguintes objetivos podem ser alcançados: aumento da hidrofobicidade, aumento da hidrofiliabilidade, inserção de diferentes grupos funcionais específicos na superfície, modificação da morfologia superficial podendo aumentar ou diminuir a rugosidade, modificação da energia livre da superfície, aumentar a eficiência de separação em membranas, entre outros.¹³ A seguir as principais técnicas de modificação serão brevemente discutidas.

2.2.1 Tratamento com Chama

A técnica consiste em oxidar a superfície polimérica através de uma série de reações de combustão. Para que essas reações ocorram, são necessários um combustível e um oxidante que produzam calor na forma de uma chama. É utilizada para modificar a superfície de filmes poliméricos, especialmente aqueles que são hidrofóbicos como as poliolefinas, e de objetos tridimensionais.¹²

Devido ao elevado número de parâmetros que influenciam na formação da chama, como a proporção de combustível/oxidante, a taxa do fluxo dessa mistura, a temperatura e a umidade do ambiente, é relativamente complexo controlar a configuração da chama para que ela se mantenha constante, nas mesmas condições. Por causa disso, a técnica é considerada muito sensível, uma vez que qualquer mínima oscilação da chama pode gerar resultados diferentes. Além disso, a aplicação do tratamento industrialmente é limitada devido a sua sensibilidade e aos riscos de segurança ocasionados pelo uso de chamas expostas ao ambiente.¹²

2.2.2 Tratamento com Plasma

O plasma pode ser considerado uma mistura gasosa que, ao ser submetido a um campo elétrico, a radiação de alta energia ou a grande quantidade de calor, produz elétrons, espécies iônicas e espécies neutras. A mistura gasosa contém transportadores de carga livres, sendo considerada como condutora elétrica. Mas de um modo macroscópico, o plasma é eletricamente neutro. A energia aplicada ao gás, fornece energia aos elétrons gasosos que transmitem energia para espécies neutras através de colisões elásticas e inelásticas. As colisões elásticas apenas aumentam a energia cinética das espécies neutras, sem modificar a energia interna e as colisões inelásticas que modificam a estrutura eletrônica das espécies neutras desde que a energia aplicada seja elevada. Como consequência, espécies e íons excitados são formados.¹⁴

Quando essa cascata de reações ocorre em uma câmara de vácuo, as espécies reativas do plasma colidem com a superfície do material metálico, cerâmico ou polimérico e enxertam grupos reativos na superfície inerte do material.¹⁵ Entretanto, a técnica é considerada cara e complexa, uma vez que necessita de operação sob

vácuo e em cada etapa existe dificuldade de controlar as variações experimentais que podem alterar o resultado final.¹⁶

2.2.3 Tratamento de Descarga de Corona

O plasma produzido em condição de pressão atmosférica ou próximo dessa, é chamado de corona. São utilizados campos elétricos intensos associados a agulhas ou bordas afiadas em um eletrodo a fim de produzir a corona. Quando a diferença de potencial é aplicada, ocorre a ionização do ar produzindo a corona que irradia para fora do eletrodo.¹⁷ A corona consegue oxidar a superfície de polímeros uma vez que forma radicais livres que reagem com outros radicais ou com oxigênio atmosférico. A técnica é viável industrialmente, pois apresenta baixo custo para processos contínuos e semi-contínuos. Porém, o processo ocorre em sistema aberto o que pode acarretar contaminação e não permitir controle das espécies químicas inseridas na superfície através da oxidação da superfície polimérica.¹⁸

2.2.4 Tratamento por via Química

O tratamento via química consiste em um enxerto de grupos funcionais específicos na superfície do material. A introdução dos grupos funcionais é realizada por imersão do material em um líquido/solvente químico. Apesar da simplicidade experimental, o processo ocorre pela penetração dos reagentes nos poros e defeitos do material e, portanto, ao invés de modificar apenas a superfície pode também alterar o interior do material.¹⁹

2.2.5 Tratamento por Radiação Eletromagnética Ultravioleta

Há uma alternativa frente aos outros tratamentos para modificar a superfície de um material que utiliza radiação ultravioleta (UV). O rompimento das ligações moleculares é induzido quando as moléculas são excitadas. Essa quebra pode gerar radicais que, na presença de um monômero ou outro composto, tem a capacidade de formar ligações covalentes. Através das novas ligações formadas, ocorre o enxerto de novos grupos funcionais nas moléculas.

A funcionalização ocorre na interface polímero/reagente e, ao utilizar um reagente gasoso, são eliminados problemas relacionados ao uso de reagentes líquidos que, geralmente, ocasionam contaminações superficiais e principalmente inchamento com absorção do solvente. Para que ocorra a funcionalização, além de

selecionar apropriadamente os polímeros e os reagentes utilizados alguns requisitos devem ser seguidos:

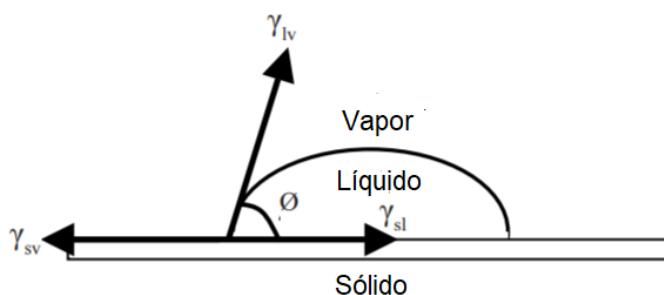
- O polímero deve conter um grupo cromóforo em sua cadeia, ou seja, grupos que absorvem a radiação UV e, dessa maneira, são ativados a um estado metaestável (radical ou íon). Para formar as novas ligações químicas, são colocados em contato com o grupo a ser enxertado.
- Se o polímero não possuir nenhum cromóforo, a espécie a ser enxertada deve possuí-lo.
- Ainda há a possibilidade de utilizar foto-sensibilizadores ou foto-iniciadores se nem o polímero e a espécie a ser enxertada possuir ao menos um grupo cromóforo.

O uso de reagentes gasosos acarreta tempos mais longos de irradiação, na ordem de minutos a horas. Entretanto, o enxerto em fase gás/polímero sob radiação UV mostra-se vantajosa frente à outras técnicas, uma vez que não necessita de sistemas operados à vácuo e possibilita o uso de maior gama de polímeros e grupos a serem enxertados. ¹⁹

2.2.5 Parâmetro de superfície: ângulo de contato (WCA)

A molhabilidade da superfície do sólido pode ser determinada através da técnica de ângulo de contato com água (WCA). Quando a gota de água entra em contato com a superfície, ela interage com três diferentes interfaces: vapor, líquido e sólido originando três diferentes tensões (γ). O ângulo de contato, θ , representado na Figura 6, é determinado pelo balanço das tensões na região trifásica.

Figura 6: Representação do equilíbrio de forças de um líquido em contato com um sólido.



Fonte: Adaptado de SUBEDI, 2011²⁰.

O ângulo de contato é determinado matematicamente pela equação de Young:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

Onde γ_{SV} é a tensão entre as interfaces sólido-vapor; γ_{SL} a tensão entre as interfaces sólido-líquido e γ_{LV} a tensão entre as interfaces líquido-vapor.

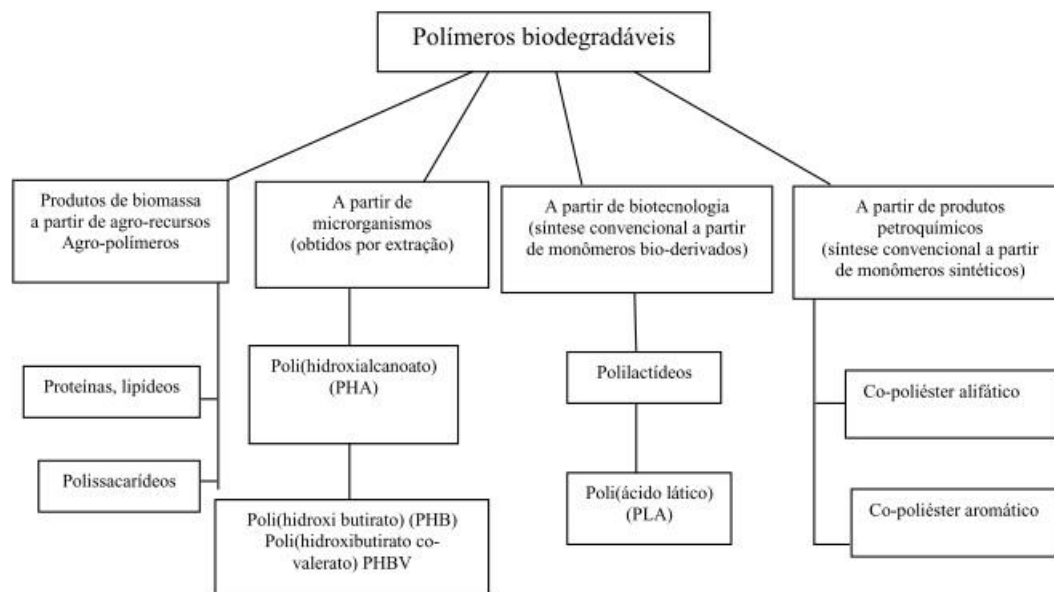
Através do resultado do ângulo, pode-se prever se a superfície é hidrofóbica ou hidrofílica. Como o líquido utilizado na medida é água, existem quatro regimes definidos: se $\theta < 10^\circ$ a superfície é superhidrofílica, ou seja, possui alta afinidade por água; se o ângulo estiver na região de $10^\circ < \theta < 90^\circ$ a superfície possui moderada afinidade pela água, mas ainda é considerada hidrofílica; se estiver entre $90^\circ < \theta < 150^\circ$ a superfície possui baixa afinidade pela água, ou seja, é hidrofóbica. O último caso é que se $\theta > 150^\circ$ a superfície é altamente repelente à água sendo considerada superhidrofóbica.¹³

2.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O uso de polímeros de origem petroquímica é cada vez mais recorrente devido as suas propriedades mecânicas, a aplicabilidade em diversas áreas e custo baixo. Porém, promovem grandes desvantagens ao meio ambiente, já que exigem no mínimo 100 anos para a sua degradação total. O tempo de degradação é elevado porque polímeros, em geral, possuem alta massa molar média e alta hidrofobicidade dificultando a ação dos microrganismos que promovem a degradação.^{21,22}

Os polímeros biodegradáveis são considerados como alternativas aos polímeros convencionais já que a maioria é obtida através de fontes renováveis como a biomassa. Os polissacarídeos são obtidos por fracionamento da biomassa enquanto polímeros como os poli(hidroxicarboxilatos), PHA, são obtidos através da fermentação da biomassa ou de plantas modificadas geneticamente. Já polímeros como o poli(ácido lático), PLA, são obtidos através da síntese de monômeros derivados da biomassa. Entretanto, alguns poliésteres alifáticos ou aromáticos são sintetizados por processos petroquímicos. A classificação dos polímeros biodegradáveis está apresentada na Figura 7.²³ Para o polímero ser considerado biodegradável, ele deve possuir grupos funcionais na cadeia polimérica que permitam a ação de agentes biológicos que fragmentam ou desintegram as ligações químicas da molécula.²¹

Figura 7: Classificação dos polímeros biodegradáveis.



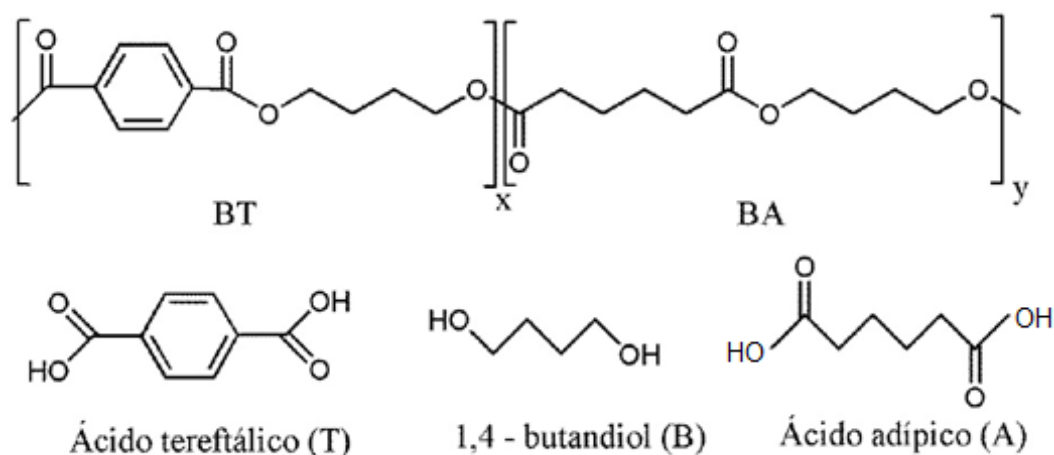
Fonte: Adaptado de AVEROUS e BOQUILLON, 2004.

Devido a crescente preocupação ambiental, o mercado de polímeros biodegradáveis cresceu rapidamente com uma taxa de crescimento anual de 30%. A principal vantagem desse tipo de polímero, é evitar a poluição ambiental. A atual tendência é que cada vez mais esses materiais sejam utilizados na área biomédica e agroalimentar. ²⁴

2.4 POLI(BUTILENOADIPATO-CO-TEREFTALATO)

O poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT, é um poliéster sintético que apesar de ser produzido a partir de recursos fósseis, é biodegradável. Comercialmente é conhecido por Ecoflex® e produzido pela BASF. A produção do PBAT, Figura 8, ocorre através de reações de policondensation com os monômeros ácido adípico (A), 1,4-butandiol (B) e ácido tereftálico (T). A reação requer longo tempo, alto vácuo e temperaturas geralmente maiores que 190 °C, favorecendo as reações de condensação e a remoção de moléculas de água. ²⁴

Figura 8: Estrutura do PBAT.



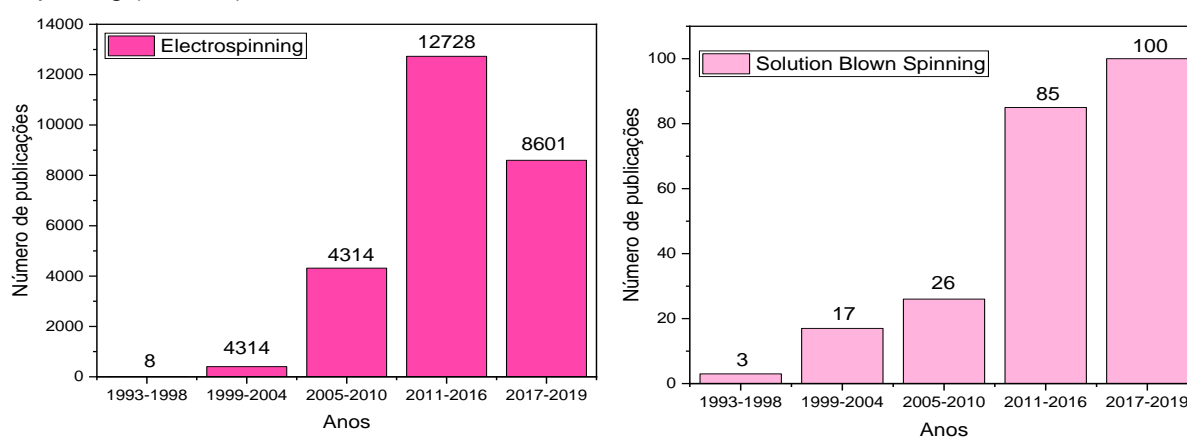
Fonte: Adaptado de BELMONTE,2015.

O PBAT possui como propriedades ser muito flexível, possuir elevada resistência à ruptura, à umidade, à gordura e à mudança de temperatura e possui excelente propriedade de barreira de gases. Além da vantagem de ser biodegradável, o PBAT pode ser processado pelas mesmas técnicas que os polímeros convencionais. Dentre as aplicações possíveis, pode ser utilizado em materiais de embalagens, produtos de higiene e no campo biomédico onde pode ser utilizado para o desenvolvimento de próteses, implantes, suturas e liberação controlada de fármacos.^{21,24,25}

3. SITUAÇÃO ATUAL

Fibras poliméricas podem ser utilizadas em diversos campos, sendo um deles, a engenharia de tecidos. Para desenvolver estruturas 3D, *scaffolds*, aplicáveis na engenharia de tecidos, como reparo ou curativo, preferencialmente existe uma busca pelas nanofibras. Existem diversas técnicas de preparo de fibras, entre elas a eletrofiação (*electrospinning*).²⁶ Essa técnica é amplamente utilizada para a produção de fibras e, em pesquisa no banco de dados da *Web of Science* através do termo *electrospinning* no período de 1993 a 2019, existem 26056 publicações sobre o tema até o momento da pesquisa (Figura 8).

Figura 8: Gráficos do número de publicações das técnicas: eletrofiação (à esquerda) e *solution blow spinning* (à direita).



Fonte: Web of Science acesso em 02/10/2019.

Devido às limitações da técnica de eletrofiação como, por exemplo, a necessidade do uso de alta voltagem e as baixas taxas de produção, alternativas vem sendo estudadas para a produção de fibras de modo mais rápido e fácil. Em busca realizada no *Web of Science*, utilizando o termo *Solution Blown Spinning*, no período de 1993 – 2019, pode-se observar (Figura 8) que a técnica possui um número baixo de publicações, 231, quando comparadas as publicações por eletrofiação.

Ao refinar a busca para os termos *electrospinning + fiber* há um total de 22944 publicações e refinando para os termos *solution + blow + spinning + fiber* há 112 publicações. Na parte de patentes, existem 6609 patentes com o termo *electrospinning* e 111 patentes registradas com os termos *electrospinning + fiber*. Entretanto, ao procurar o termo *solution blow spinning* somente 7 patentes são encontradas e, ao refinar a busca inserindo o termo *fiber*, não existem patentes registradas.

Devido as poucas patentes depositadas, é interessante o estudo da técnica. Uma vez que é pouco difundida e existe a possibilidade de aplicar as fibras produzidas *in situ*, ter redução de custos e taxas de produção mais rápidas.^{2,9}

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Otimizar os parâmetros de produção necessários para produzir fibras de PBAT através da técnica de *Solution Blow Spinning*.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar as fibras poliméricas produzidas por SBS com fibras produzidas através da eletrofiação (*electrospinning*).
- Modificar superficial as fibras poliméricas de PBAT por radiação UV.
- Comparar as modificações superficiais com e sem radiação infravermelha através da utilização de filtro de água.
- Caracterizar as propriedades morfológicas e físico-químicas superficiais do material sem e com tratamento.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Devido às recorrentes preocupações com o meio ambiente, há a necessidade de utilizar processos mais limpos e com menos reagentes tóxicos, como diclorometano e trifluoretanol. Além disso, industrialmente é sempre interessante reduzir custos de processo. Por isso, o estudo de uma nova técnica em que o processo apresenta custos operacionais baixos e alta produtividade é vantajoso e lucrativo.

Além disso, a área de nanofibras é extremamente relevante no meio da engenharia de tecidos e medicina regenerativa. Portanto, obter fibras com características desejáveis para essas aplicações vem sendo motivo de estudo. Aliada à modificação superficial com radiação UV através de uma técnica simples, o resultado são fibras extremamente vantajosas para as aplicações. Ademais, a possibilidade de aplicações *in situ* estimula o caminho para a produção de soluções com substâncias anti-inflamatórias ou antibacterianas para que curativos sejam produzidos de modo mais prático e fácil e que as soluções possam ser vendidas já preparadas.

A proposta do trabalho foi de otimizar parâmetros experimentais que possuem influência no preparo de fibras com o propósito de utilizar uma técnica que promove menos impactos ambientais, menores custos e com possibilidade de aplicação em larga escala industrial. O outro propósito foi obter um material modificado superficialmente com uma gama de possíveis aplicações, incluindo a futura produção de soluções anti-inflamatória ou antibacteriana para comercialização a fim de possibilitar a produção de fibras *in situ* diretamente sobre a pele.

6. METODOLOGIA

6.1 PREPARO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

As fibras poliméricas foram obtidas através de duas técnicas: eletrofiação e *Solution Blow Spinning*. Na eletrofiação, há necessidade de utilizar um solvente com alta constante dielétrica para auxiliar na formação das fibras.²⁷ As fibras de PBAT obtidas através de eletrofiação foram preparadas em solução de trifluoroetanol na proporção de 1,2 g de polímero para 5 mL de solvente. A solução foi mantida sob agitação constante e temperatura controlada de 40 °C durante toda a noite. Após o preparo, a solução foi inserida em uma seringa com agulha a uma distância de 16 cm do coletor estático das fibras. Um eletrodo foi adicionado à seringa com tensão de 16 kV e outro foi fixado em uma base metálica coletora de fibras com tensão de -1,5 kV. O fluxo de saída da solução polimérica na ponta da agulha foi de 58 mL h⁻¹. As análises das fibras de PBAT produzidas por eletrofiação foram gentilmente cedidas pelo Me. Guilherme Kretzmann Belmonte.

As fibras de PBAT obtidas por SBS foram preparadas a partir de soluções do polímero com um aerógrafo comercial da marca Winpel, modelo MP-1001 0,35 mm. Foram preparadas soluções poliméricas com concentrações de 8, 10 e 12% (m/m) de PBAT no solvente clorofórmio. As soluções permaneceram em banho ultrassônico até a completa solubilização do PBAT. O gás de arraste utilizado para a produção foi ar comprimido e a pressão manométrica foi variada entre 1,06; 1,4 e 1,9 atm. A distância entre o coletor das fibras e o bocal do aerógrafo também foi testada em 10, 15 e 20 cm. Além disso, para analisar a influência da temperatura a solução foi aquecida até atingir 35 °C. Para fins de comparação, as fibras foram produzidas por meio da solução a temperatura ambiente e da solução aquecida a 35 °C.

6.2 IRRADIAÇÃO DAS FIBRAS COM RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

As fibras de PBAT foram irradiadas com radiação UV com o auxílio de uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio de 250 W sem o bulbo externo e em ambiente aberto. A lâmpada emite fótons nos comprimentos de onda: 237, 239, 248, 254, 265, 275, 280, 289, 296, 303 e 313. A escolha dessa lâmpada foi realizada com base no estudo de Belmonte²⁸ que afirma que as transições eletrônicas do PBAT ocorrem tipicamente no intervalo compreendido entre 245 e 320 nm.

A fim de estudar a modificação UV sem a presença de radiação infravermelha, foi utilizado um filtro de água em frente a lâmpada. As amostras foram posicionadas à 18 cm da lâmpada e o tempo de fotólise segue 0, 5, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos nas amostras com e sem filtro de água. Após o tratamento, as amostras foram armazenadas em dessecador até sua análise e caracterização da superfície.

6.3 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO MATERIAL

6.3.1 Ângulo de Contato em Água (WCA – *Water Contact Angle*)

Os ângulos de contato das amostras foram medidos via método da gota séssil utilizando o equipamento Krüss DSA30 no modo vídeo. Uma gota de água deionizada de 5 μL foi depositada na superfície e a variação do WCA foi capturada pelo modo vídeo. Nesse modo, ocorreu a captação de 12,5 frames por segundo. A análise dos ângulos foi realizada através do *software* DSA4 – *Drop Shape Analysis System*.

6.3.2 Perfilometria Óptica

A topografia da superfície do material foi analisada pela técnica de perfilometria óptica. O equipamento utilizado para a análise foi o perfilômetro óptico Contour GT-K e o *software* para o processamento das imagens foi o Vision 64.

6.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada foi realizada a fim de acompanhar a modificação da superfície dos filmes de PBAT.

O equipamento usado na análise foi um Alpha-P (Brüker) com prisma de diamante, a 45 graus e resolução espectral de 4 cm^{-1} e 24 varreduras por amostra.

6.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS – *X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*)

Através da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) pode-se determinar a composição atômica da superfície do material e possíveis mudanças realizadas por meio de diferentes tratamentos.

As medidas de XPS foram realizadas no equipamento *Omicron* com fonte de excitação de Al K α ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Para obter os espectros totais (*survey*) foi utilizada energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV. Para as regiões de

interesse, C 1s e O 1s, foram obtidos espectros de alta resolução com energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. A calibração dos espectros foi realizada com o sinal de C 1s em 285 eV. Para analisar e deconvoluir os espectros, foi utilizada a forma Gaussiana-Lorenziana obtidas através do *software* CasaXPS®.

6.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das amostras foi realizada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo elétrons retroespalhados. O microscópio utilizado foi o JEOL JSM 6060 em uma tensão de 10 e 15 kv no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS. As amostras foram colocadas sobre um porta amostra com auxílio de fita de carbono para metalização.

A partir das imagens de MEV foram realizadas medidas de diâmetro médio tanto das fibras quanto das pérolas com o auxílio do *software ImageJ*. Para a escolha dos parâmetros de produção de fibras foram realizadas 100 medidas nas imagens com ampliações x300 e x2000 para os pérolas e as fibras, respectivamente. E, para as medidas das pérolas e fibras, foram realizadas medidas aleatórias nas imagens de MEV com ampliação x1000.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DAS FIBRAS

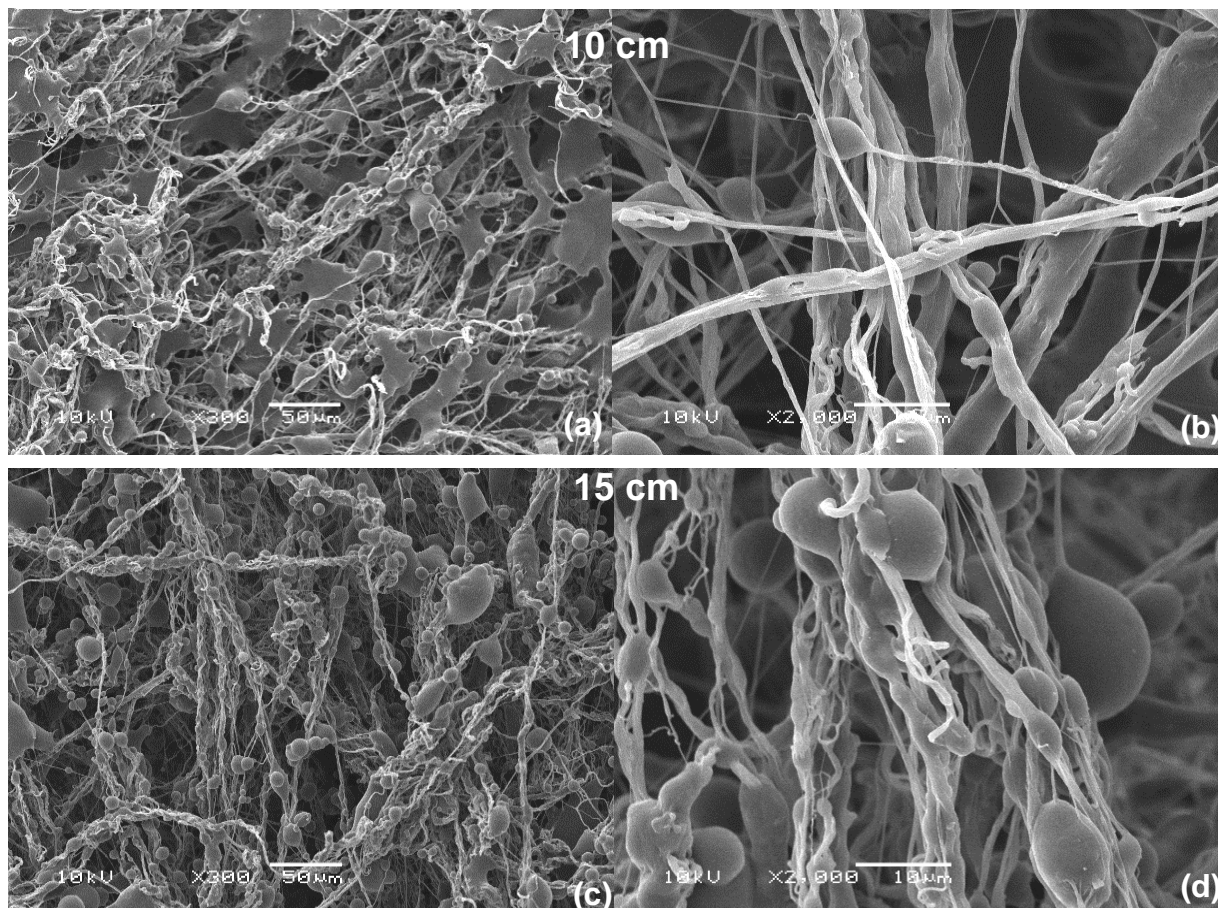
As variações nos parâmetros são importantes uma vez que podem afetar o diâmetro e a morfologia da fibra. Além disso, otimizar os parâmetros pode facilitar o processo produtivo ao agilizar a formação das fibras, pois evita paradas no processo relacionadas aos resíduos da solução. Esses resíduos se formam em torno do bocal do aerógrafo que entope e não permite a saída do jato impedindo a fiação.²⁹

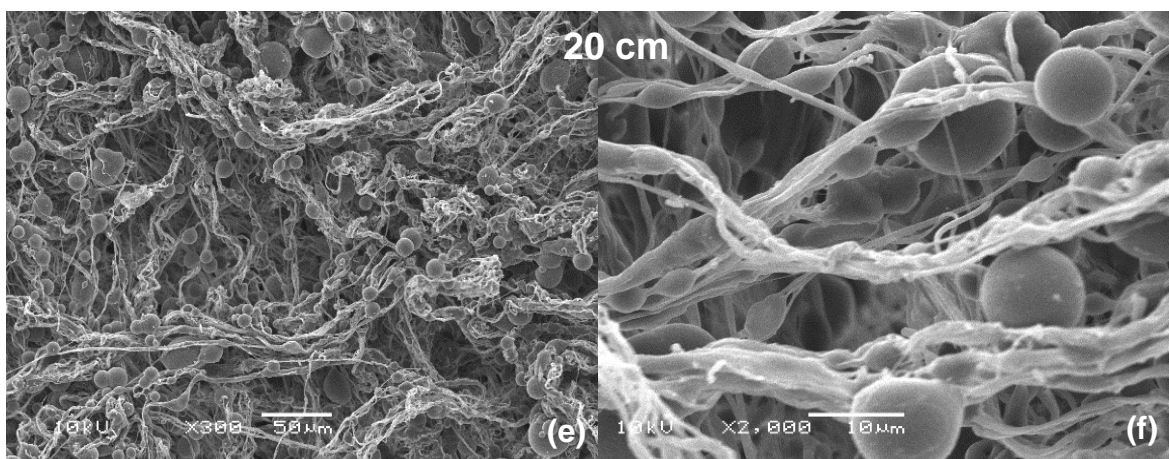
7.1.1 Distância de trabalho

A fim de determinar a distância de trabalho necessária entre o bocal do aerógrafo e o coletor, as fibras foram produzidas a partir de uma solução de 8 % de PBAT em solução, pressão de 1,06 atm, temperatura ambiente e a distância foi variada entre 10, 15, 20 e 25 cm. As amostras foram submetidas à análise de MEV.

Nas imagens de MEV, Figura 9, podem ser observadas a presença de pérolas nas fibras. Portanto, um dos critérios para a escolha da distância de trabalho, foi obter fibras com menores diâmetros, menor quantidade de pérolas e, se possível, menor diâmetro de pérolas.

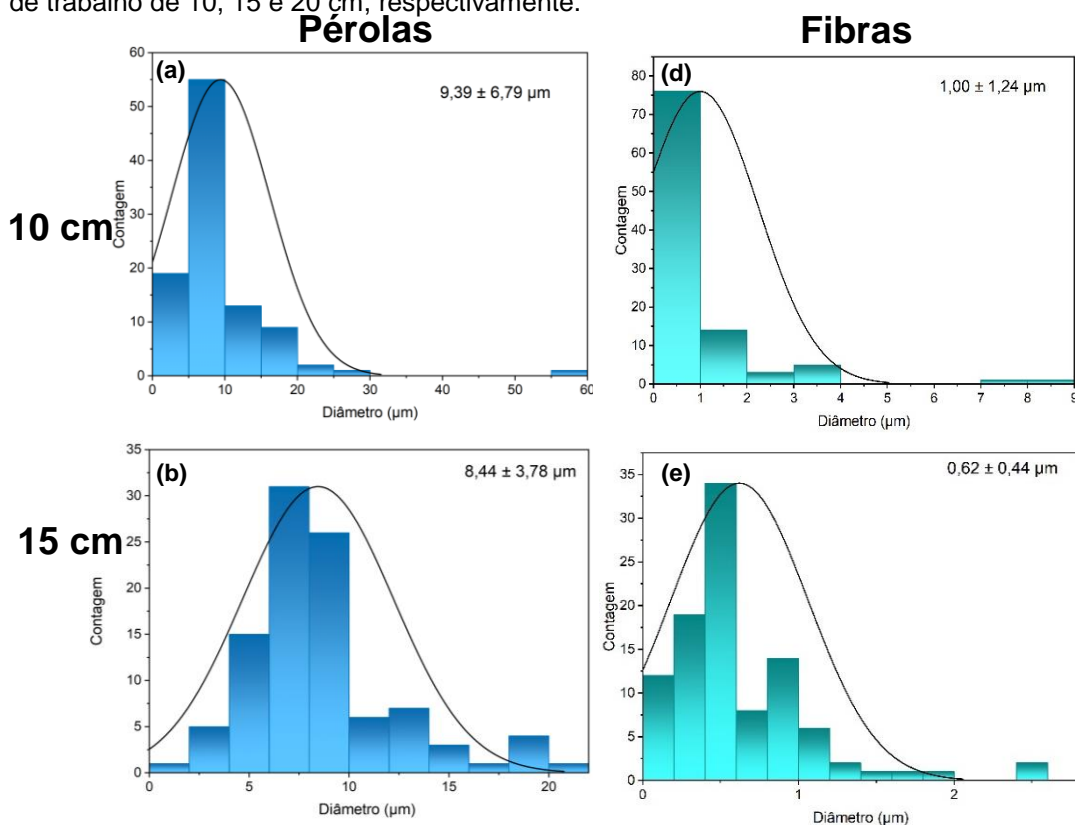
Figura 9: Imagens de MEV das superfícies das fibras (a) e (b) distância de trabalho, 10 cm; (c) e (d), 15 cm; (e) e (f), 20 cm.

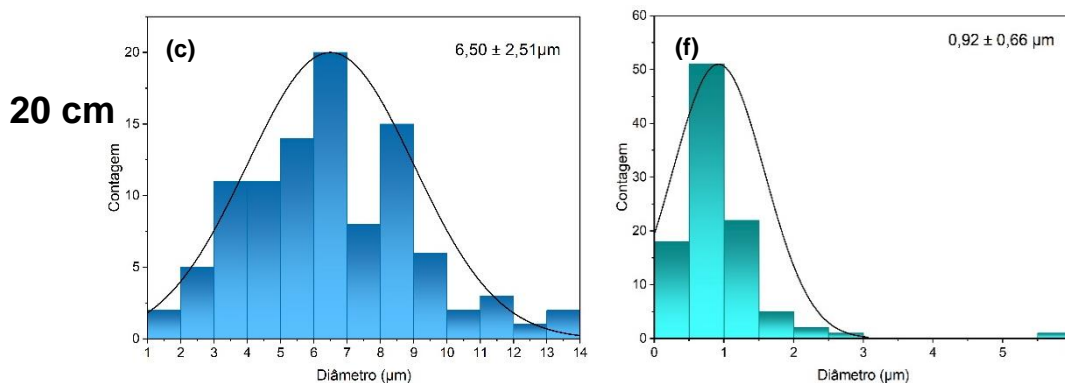




Conforme Medeiros *et al.*²⁹, a distância de trabalho influencia na morfologia da fibra, pois se a distância é pequena, o solvente não evapora completamente. Como consequência, a fibra não seca totalmente antes de atingir o coletor e, em casos extremo, coalescem formando uma espécie de filme. Os efeitos de uma distância de trabalho insuficiente podem ser observados na Figura 9-a e b. Quando a distância era 10 cm, observam-se algumas regiões com grandes manchas devido a coalescência de fibras. Além disso, conforme observado no histograma na Figura 10– a, o diâmetro médio das pérolas foi $9,4 \pm 6,8 \mu\text{m}$ e o tamanho médio das fibras, figura 11-d, foi $1,0 \pm 1,2 \mu\text{m}$.

Figura 10: Histogramas (a), (b), (c) diâmetro das pérolas para distância de trabalho de 10, 15 e 20 cm, respectivamente medidos a partir das imagens de MEV. (d), (e), (f) diâmetro das fibras para distância de trabalho de 10, 15 e 20 cm, respectivamente.





Na Figura 9-c, pode-se observar o aumento da distância de trabalho para 15 cm, acarretou em uma menor quantidade de regiões com manchas. Além de que ocorreu uma redução no diâmetro médio das pérolas e das fibras, Figura 10-b e Figura 10-e, respectivamente. O diâmetro médio das pérolas foi de $8,4 \pm 3,8 \mu\text{m}$ e das fibras de $0,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$.

A quantidade de fibras formadas aumentou quando a distância utilizada foi 20 cm, Figura 9– d e e, pois as fibras percorrem uma distância maior e puderam secar durante maior tempo devido a maior distância quando comparadas com as fibras produzidas com distância de trabalho de 10 e 15 cm. Apesar disso, o diâmetro médio das fibras, Figura 10-f, foi de $0,9 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Entretanto, o diâmetro médio das pérolas, Figura 11-c, foi de $6,5 \pm 2,5 \mu\text{m}$.

Portanto, a distância de trabalho escolhida foi 20 cm, pois apesar de apresentar o segundo menor diâmetro médio de fibras, apresentou o menor diâmetro médio de pérolas. Entretanto, durante o processo de produção das fibras, gotas de solução respingaram a partir do aerógrafo. Esse comportamento é correlacionado com a concentração do polímero, ou seja, soluções com baixas concentrações de polímero apresentam baixa viscosidade.³⁰

7.1.2 Influência da concentração

Com o intuito de evitar o gotejamento de solução e avaliar a concentração foram produzidas soluções 1,06 atm, distância de trabalho de 20 cm e temperatura ambiente.

Apesar das fibras serem produzidas por meio de duas soluções com concentrações diferentes, os diâmetros médios das pérolas são similares. Para a concentração de 10 %, o diâmetro médio foi de $11,2 \pm 5,8 \mu\text{m}$, Figura 11-a. Já para a concentração de 12 %, o diâmetro médio foi de $11,4 \pm 6,0 \mu\text{m}$, Figura 11-b. Entretanto,

ao analisar as imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados, observa-se que nas fibras preparadas pela solução de 10 %, Figura 12-a e b, há maior presença de pérolas do que nas fibras produzidas pela solução de 12 %, Figura 12-c e d.

Figura 11: Histogramas a) diâmetro pérolas e b) diâmetro fibras para concentração de 10 % PBAT e c) diâmetro pérolas e d) diâmetro fibras para concentração 12 % em PBAT.

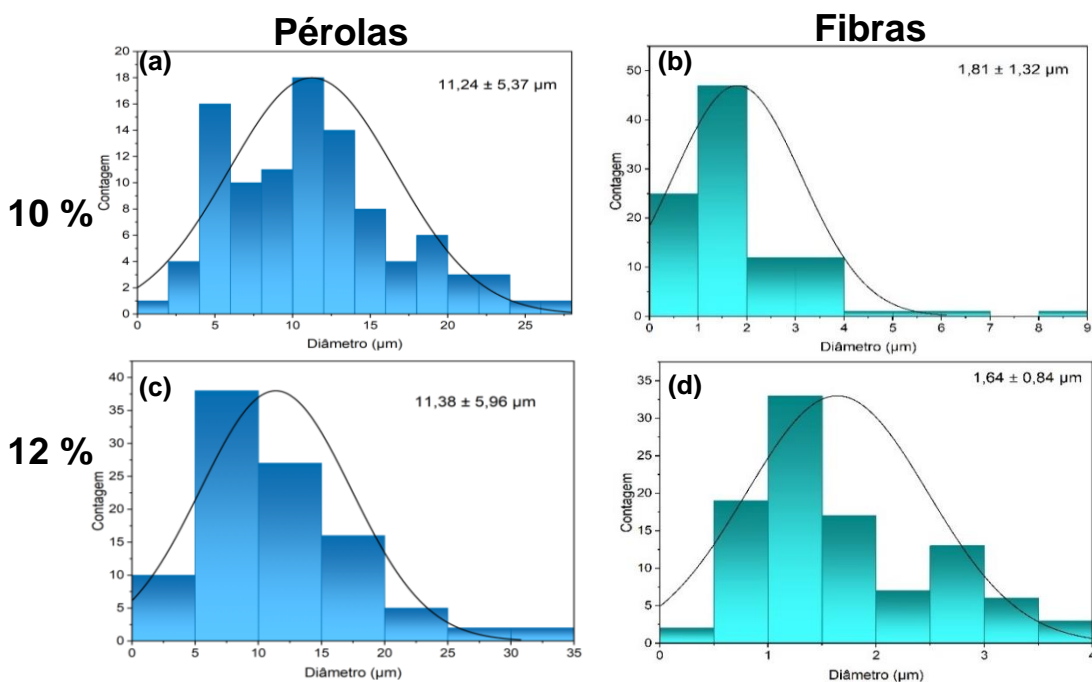
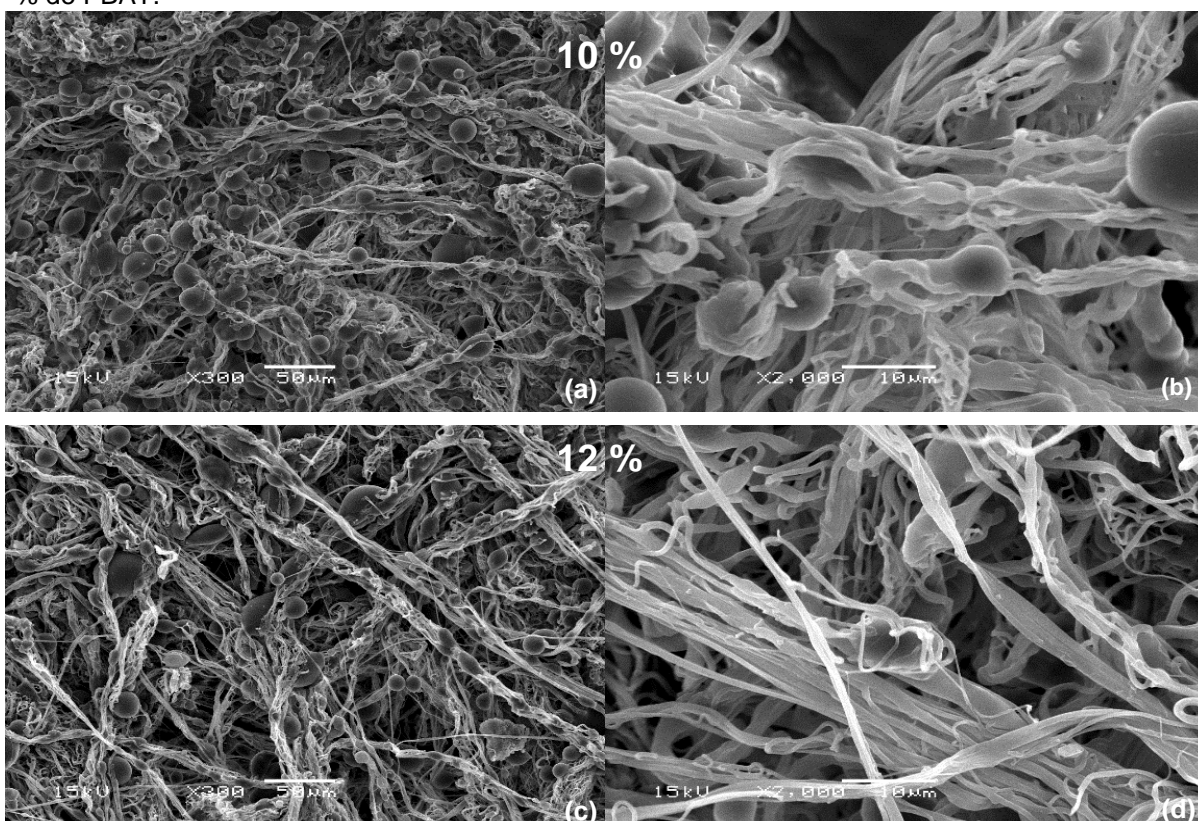


Figura 12: Imagens de MEV (a) e (b) concentração de 10 % de PBAT e (c) e (d) concentração de 12 % de PBAT.



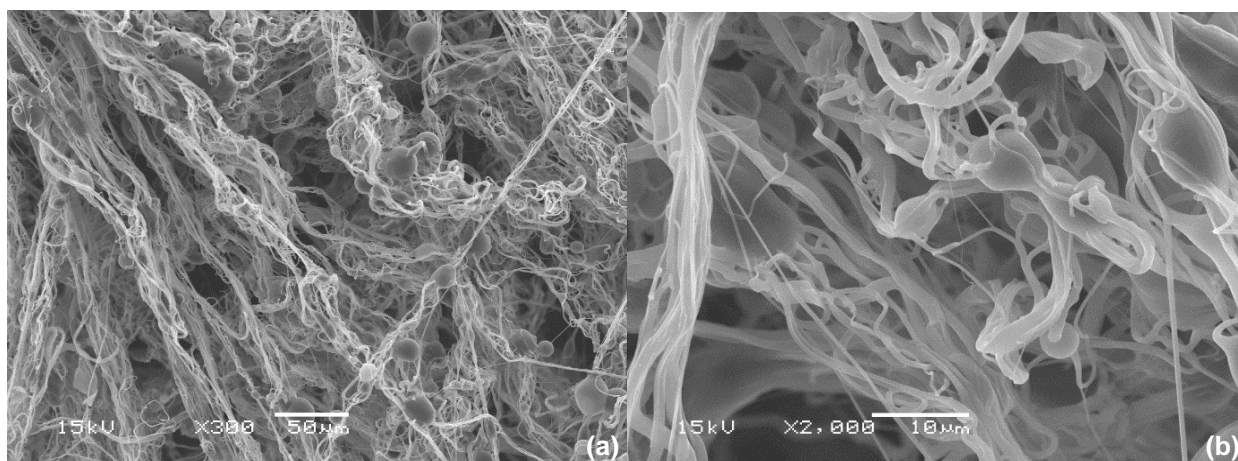
Lou *et al.*³¹ investigaram sistematicamente os parâmetros do SBS e afirma que o aumento da concentração do polímero em solução promove um pequeno aumento no diâmetro médio das fibras. Em relação à concentração de 8 %, Figura 10-f, esse comportamento é observado tanto para a concentração de 10 %, Figura 11-b, produziu fibras com diâmetro médio de $1,8 \pm 1,3 \mu\text{m}$ quanto para a concentração de 12 %, Figura 12-c, que produziu fibras de $1,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$. A concentração selecionada para a produção das fibras foi a de 12 % já que apresentou menor quantidade de pérolas.

7.1.3 Influência da temperatura

O aumento da concentração de um polímero em solução ocasiona um aumento da viscosidade. Mas, segundo Daristotle *et al.*⁹, elevar e controlar a temperatura da solução é interessante uma vez que o aumento da temperatura pode auxiliar a reduzir o diâmetro das fibras. A temperatura pode contribuir em três diferentes fatores: aumentar a taxa de evaporação do solvente, reduzir a viscosidade da solução e aumentar a solubilidade do polímero no solvente.

As fibras foram preparadas a partir da solução de 12 % de PBAT, aquecida até 35 °C, pressão de 1,06 atm, distância de trabalho de 20 cm para avaliar a influência da temperatura na produção de fibras.

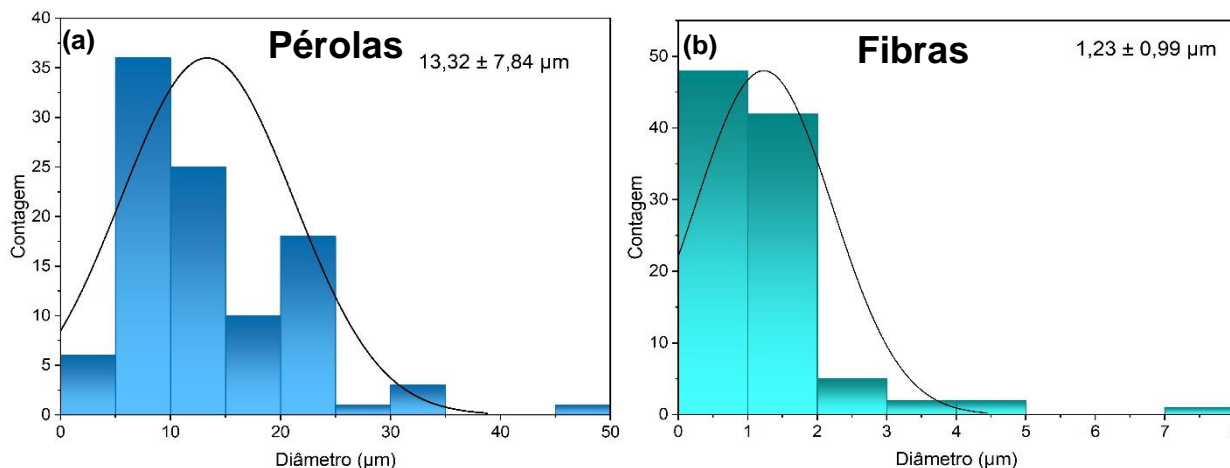
Figura 13: Imagens de MEV (a) e (b) temperatura de 35°C.



Ao comparar as fibras produzidas à temperatura ambiente, Figura 12-c e d, com as fibras que a solução foi aquecida antes de ser inserida no aerógrafo, Figura 13-a e b ainda há presença de pérolas, mas em menor quantidade. O diâmetro médio das pérolas, Figura 14-a, foi de $13,3 \pm 7,8 \mu\text{m}$.

Com relação a produção de fibras ocorre aumento na quantidade de fibras produzidas. Entretanto, há similaridade no diâmetro médio das fibras de $1,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$, temperatura ambiente, para $1,2 \pm 1,0 \mu\text{m}$, ao aquecer a solução, Figura 14-b.

Figura 14: Histogramas dos diâmetros médios (a) das pérolas e (b) das fibras produzidas com temperatura de 35°C .



A temperatura de 35°C não influenciou na redução do diâmetro médio das fibras, mas também nas condições experimentais. Além da maior produção de fibras, evitou paradas sucessivas na produção para remover resíduos que congestionam o bocal do aerógrafo.

7.1.4 Influência da pressão de ar

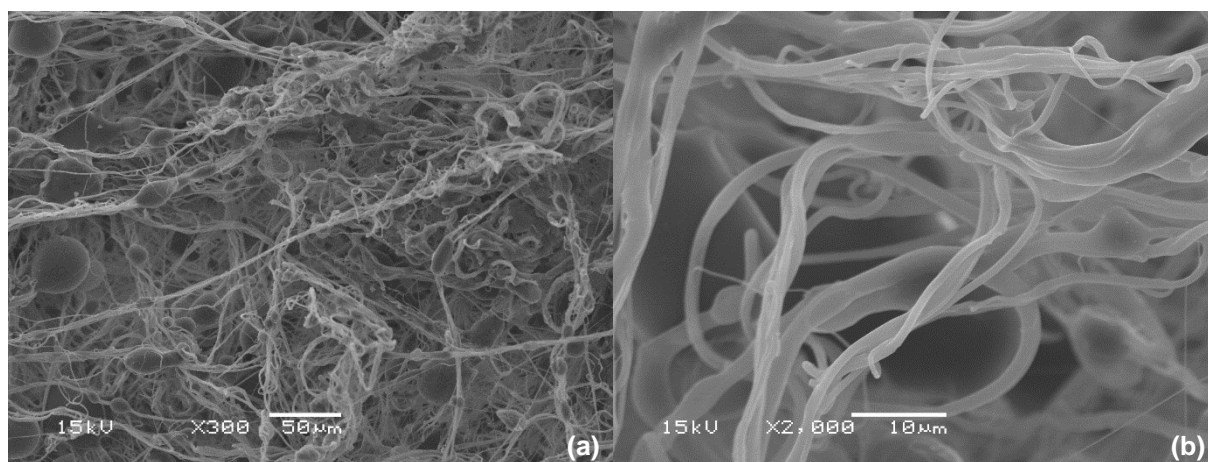
Lou *et al.*³¹ assegura que em soluções entre 8 e 9 % de polímero, a pressão do ar é insignificante. Mas em soluções com concentrações mais elevadas, a partir de 10 %, o diâmetro da fibra começa a ser reduzido com o aumento da pressão. As fibras ficam mais finas, pois o aumento da pressão atenua o jato da solução. Com isso, o jato é estabilizado e, aliado ao conjunto de parâmetros, produz fibras mais finas.³²

As fibras foram preparadas a partir da solução de 12 % de PBAT aquecida até 35°C , e com uma distância de trabalho 20 cm. Para avaliar a influência da pressão na produção de fibras, ocorreu variação entre 0,48 a 1,9 atm. Em pressões abaixo de 1,06 atm, o solvente evapora muito pouco e manchas de solvente foram observadas no coletor. Acima de 1,4 atm, houve grande dispersão de fibras para fora do coletor o que reduziu a eficiência da coleta. Além disto, há dissipação de fibras curtas e finas.³⁰

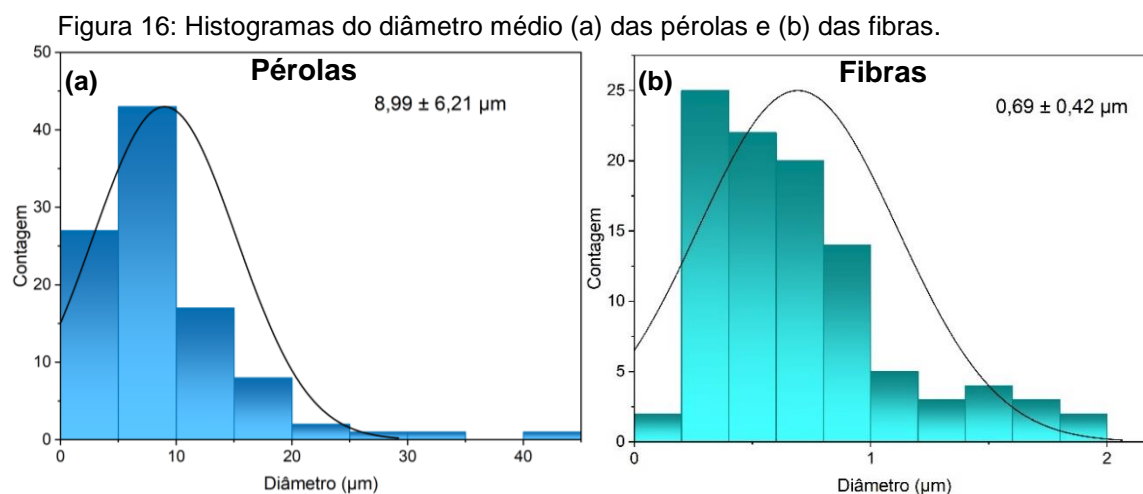
As amostras preparadas com pressão de 1,4 atm, Figura 15-a, visivelmente apresentam a mesma quantidade de pérolas do que as amostras produzidas com

pressão de 1,06, Figura 12-a. Todavia, com o auxílio do aumento da pressão, o diâmetro das pérolas (Figura 16-a) diminuiu para $9,0 \pm 6,2 \mu\text{m}$.

Figura 15: Imagens de MEV (a) e (b) pressão de 1,4 atm.



Conforme o previsto, o aumento da pressão para 1,4 atm conduziu à redução do diâmetro médio das fibras. O valor baixou para $0,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Ao observar o histograma obtido, Figura 16-b, constata-se que a dispersão era composta por fibras com o diâmetro médio menor que $1,0 \mu\text{m}$.



Rempel *et al.*³³, afirma que fibras mais resistentes são aquelas que são mais suaves e com menores diâmetros de pérolas. Entretanto, a presença de pérolas pode ser vantajosa quando há interesse em incorporar agentes ativos nas fibras poliméricas. As pérolas têm tendência a agir como depósitos e prolongar o tempo de liberação do agente. O diâmetro médio final das fibras de 690 nm é coerente com a

faixa de diâmetros obtidas por Medeiros *et al.*²⁹, produziram fibras de poliestireno usando tolueno como solvente e obteve fibras com diâmetro entre 220-4400 nm.

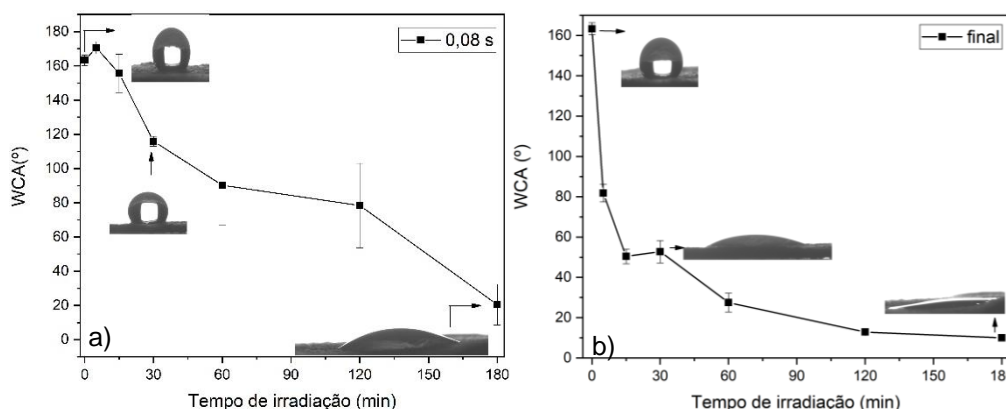
Nesse estudo, a otimização do processo conduziu a definição dos seguintes parâmetros experimentais: distância de trabalho de 20 cm, concentração de 12 % de PBAT em clorofórmio, temperatura da solução 35 °C e pressão do ar comprimido 1,4 atm. E, a partir dessas condições, foram produzidas as fibras para realizar a modificação superficial. A espessura dos filmes de fibras produzidos é, em média, $1,7 \pm 0,6$ mm.

7.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL UV

7.2.1 Ângulo de contato em água (WCA)

Os filmes de PBAT, constituído pelas fibras, indicam um comportamento superhidrofóbico visto que apresentam WCA de $163 \pm 3^\circ$ (Figura 17-a). Lim *et al.*³⁴ sugerem que a hidrofobicidade e/ou superhidrofobicidade de fibras seja originado devido à características topológicas como a orientação aleatória, a forma e textura da superfície. Além disso, a presença de pérolas confere maior hidrofobicidade à superfície quando comparada à superfície de fibras sem pérolas porque altera a topografia da fibra.³⁵

Figura 17: Variação do WCA em função do tempo de irradiação UV: a) quando a gota foi depositada na superfície e b) no instante antes de se impregnar entre as fibras.

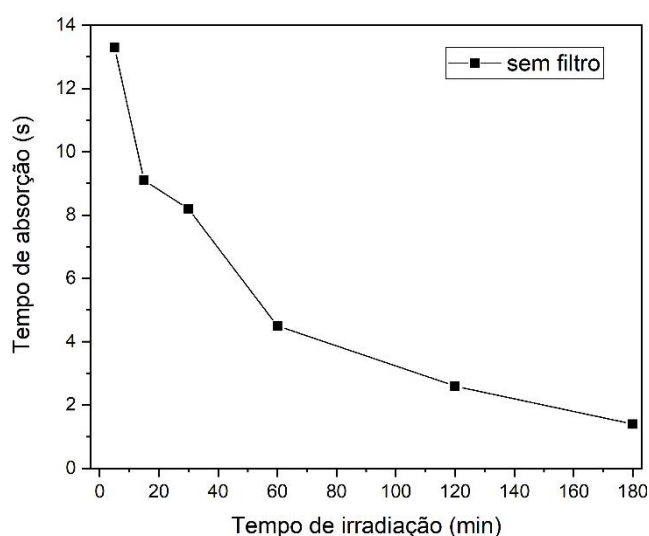


A fim de observar o comportamento do PBAT com a modificação superficial, foram construídos dois gráficos a partir dos vídeos gravados. Na Figura 17-a, está representado o WCA do instante inicial em que a gota é depositada na superfície e, na Figura 17-b, o instante final antes da gota ser absorvida pelo material. O filme apresenta um comportamento anômalo, que pode estar relacionado quando irradiado

durante 5 minutos dado que há um aumento no WCA inicial enquanto nos demais tempos de tratamento, o WCA diminui.

O instante final quando comparado com o instante inicial, indica redução no WCA para todos os tempos de irradiação. Há uma brusca redução de WCA nos tempos de 5, 15 e 30 minutos indicando que o tratamento promove a hidrofiliidade da superfície. Em 120 minutos, o WCA final foi de aproximadamente 12° e, em 180 minutos, foi menor que 10° atingindo um comportamento superhidrofílico. Portanto, maiores tempos de irradiação tornam a superfície hidrofílica.

Figura 18: Gráfico do tempo de absorção da gota d'água versus tempo de irradiação UV.

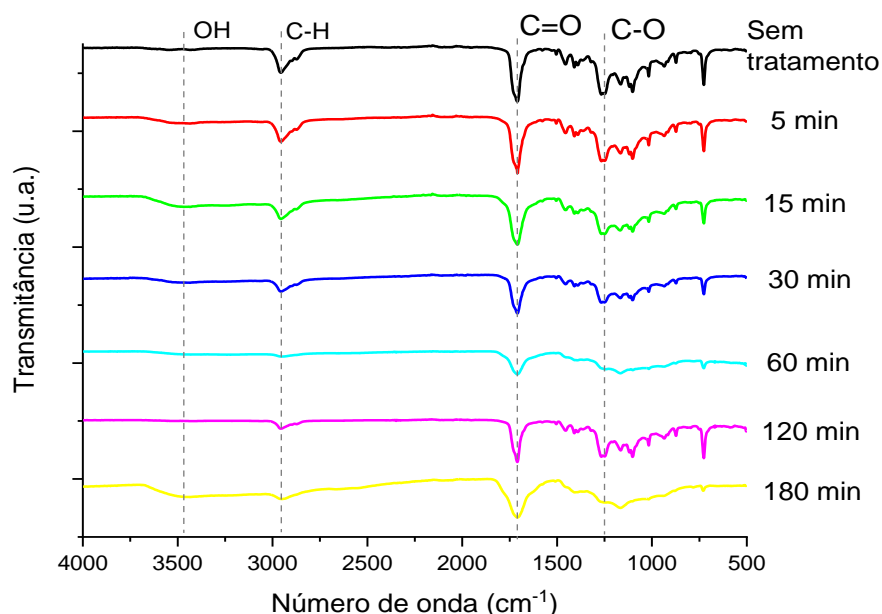


Os filmes modificados com radiação UV possuem uma característica que o filme sem tratamento não possui: são capazes de absorver a gota d'água. Correia³⁶ relaciona esse comportamento com o aumento da tensão superficial do PBAT que promove a penetração da gota no filme devido aos efeitos de capilaridade. No filme irradiado por 5 minutos, a absorção da gota d'água ocorre em aproximadamente 13 segundos e, conforme ocorre o aumento do tempo de irradiação (Figura 18), o tempo de absorção diminui. No máximo tempo de irradiação, 180 minutos, a absorção da gota d'água ocorre em menos de 2 segundos.

7.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

O PBAT apresenta alguns números de onda característicos em seu espectro de FTIR-ATR, Figura 19, que representam os grupos funcionais presentes na estrutura do polímero. Em torno de 3000 cm^{-1} aparece o estiramento da ligação C-H alifático-aromático. Os grupamentos de ésteres alifáticos-aromáticos do PBAT estão representados em duas diferentes regiões uma vez que há duas ligações características desse grupo: C=O e C-O. Os grupos carbonílicos aparecem em aproximadamente 1710 cm^{-1} enquanto a ligação C-O estão representados em aproximadamente 1267 cm^{-1} . As bandas na região de $900\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas aos substituintes do benzeno presente na estrutura. Os grupos metilenos (-CH₂) que se repetem ao longo da cadeia aparecem em um pico intenso em 720 cm^{-1} quando possuem no mínimo três metilenos adjacentes^{37,38}

Figura 19: Espectros de FTIR-ATR de PBAT sem tratamento e irradiadas com UV.



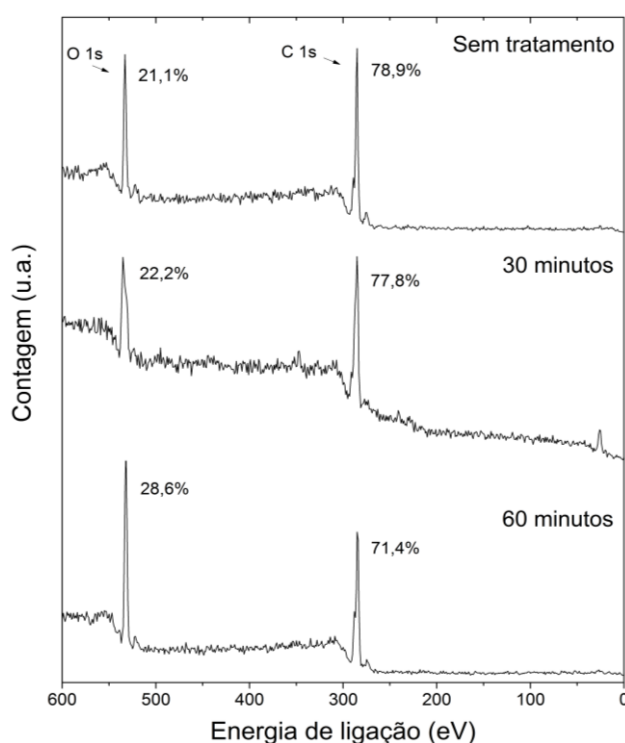
Os efeitos do tratamento UV podem ser observados através dos espectros de FTIR-ATR (Figura 19). Nos espectros onde houve tratamento, pode-se observar na região entre $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ a presença de uma banda referente à inserção do grupamento hidroxila (-OH). No máximo tempo de irradiação, 180 minutos, há a maior banda do grupo -OH indicando que quanto maior a irradiação UV, maior inserção de -OH. No pico da C=O em 1710 cm^{-1} , há um sutil alargamento da banda no lado

esquerdo indicando a formação de carbonila livre. Entretanto, ocorre a redução de intensidade na banda da carbonila, 1710 cm^{-1} , e na banda da ligação C-O, 1267 cm^{-1} . Essa redução pode ser associada à fotodegradação do grupo carbonila devido à alta suscetibilidade do grupo por ser um cromóforo. As reduções da banda do estiramento em 3000 cm^{-1} e da banda dos grupos metilenos, em 720 cm^{-1} , sugerem a provável cisão da cadeia do polímero.^{39,40}

7.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X

Os resultados da análise de XPS auxiliam na quantificação dos elementos e na determinação de quais tipos de ligação a molécula possui. Nos espectros de varredura, Figura 20, existem dois picos bem definidos: o pico em 532 eV representa o O 1s e o pico localizado em 285 eV representa o C 1s.¹³ Ao comparar os espectros de varredura da Figura 20, conclui-se que quanto maior o tempo de irradiação, maior é o teor do O 1s.

Figura 20: Espectro de varredura de XPS de PBAT, sem tratamento e irradiadas-UV por 30 e 60 minutos.



A razão oxigênio e carbono foi determinada a partir da contribuição de cada átomo no espectro de varredura (Figura 20). A razão [O]/[C], Tabela 1, de 0,27 para o PBAT sem tratamento está de acordo com a razão obtida por Belmonte²⁸, para o

PBAT sem tratamento produzido por eletrofição. A razão [O]/[C] é proporcional ao tempo de irradiação UV e, para 60 minutos de irradiação, a razão aumentou para 0,40.

Tabela 1: Razão [O]/[C] das amostras de PBAT sem tratamento e tratadas durante 30 e 60 minutos.

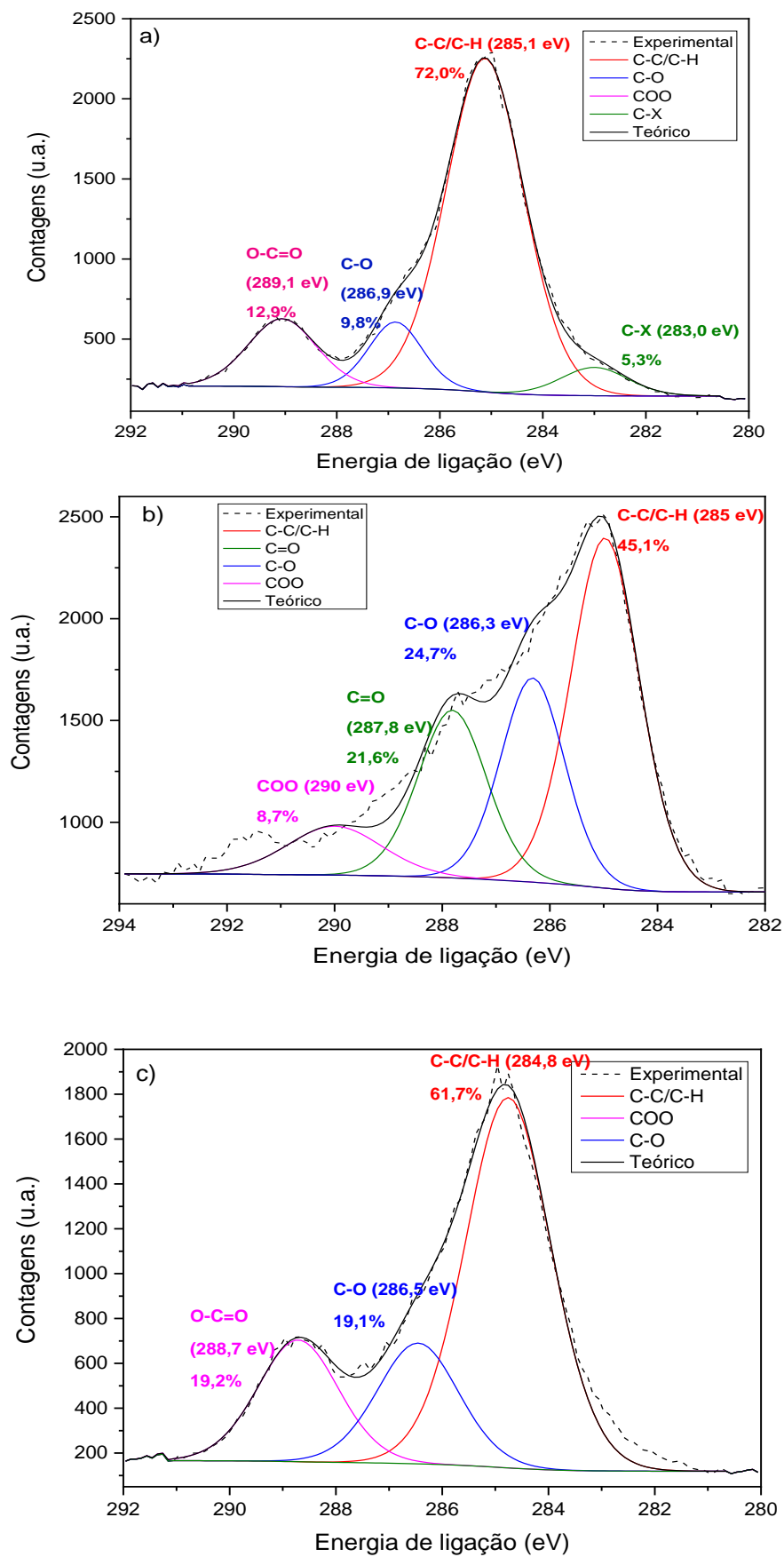
Amostra	Razão [O]/[C]
Sem tratamento	0,27
30 minutos	0,28
60 minutos	0,40

Através do espectro de alta resolução do C 1s sem tratamento (Figura 21-a) pode-se observar em 285,1 eV, 286,9 eV, 289,1 eV as ligações C-C/C-H, C-O e COO, respectivamente. Belmonte²⁸, obteve os valores de 285,0 eV, 286,5 eV e 288,9 para essas ligações. Entretanto, em 283,0 eV existe uma quarta componente que é atípica do PBAT. Backes⁴¹ sugere que essa ligação é resultante de uma possível contaminação metálica na superfície do material (C-X).

Apenas em 30 minutos de irradiação, Figura 21-b, há uma quarta componente referente à ligação C=O em 287,8 eV, próximo ao valor teórico de 287,4 eV¹³. Ao comparar os espectros da Figura 22, nota-se a tendência existente que ao aumentar o tempo de irradiação, há redução da ligação C-C/C-H e aumento nas ligações COO e C-O devido ao enxerto de grupos oxigenados provenientes da modificação superficial com a radiação UV.

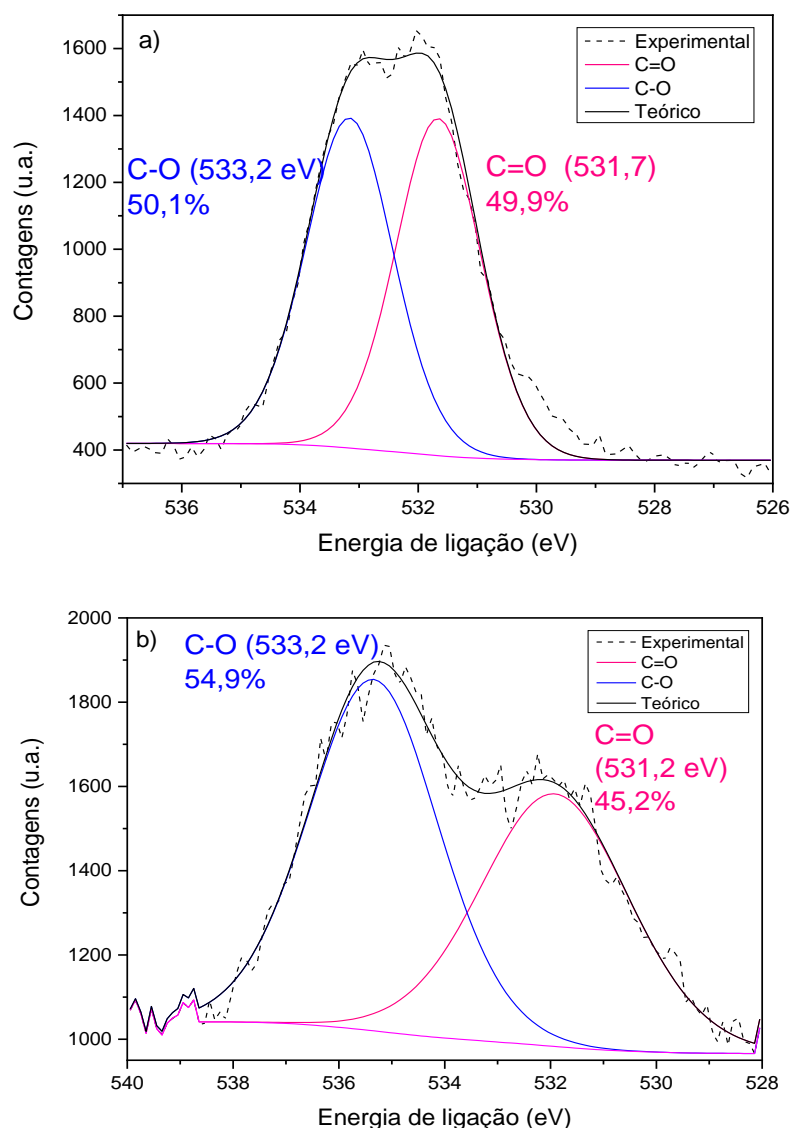
O polímero sem tratamento possuía 9,8 % de ligações C-O e 12,9 % de ligações COO. Entretanto, com 30 minutos de irradiação, a ligação C-O aumentou para 24,7 %, contudo devido a contribuição da ligação C=O ser de 21,6 %, a contribuição da ligação COO diminuiu para 8,7 %. Já em 60 minutos, como não foi possível distinguir a inserção da C=O, as contribuições das ligações C-O e C=O aumentaram respectivamente para 19,1 % e 19,2 %, ao serem comparadas com o PBAT sem tratamento.

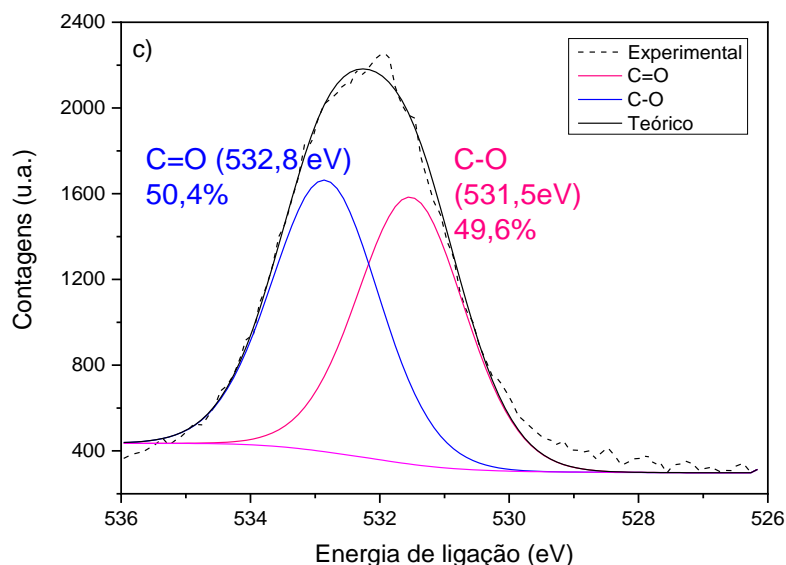
Figura 21: Espectros de XPS de alta resolução do C 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV por (b) 30 min e (c) 60 min.



Os espectros de alta resolução do O 1s, Figura 22, indica a presença de dois tipos de ligações típicas do grupo funcional éster: O-C em 532,4 eV e O=C em 531,0 eV.²⁸ Os valores das energias de ligações obtidos para as fibras de PBAT (Figura 22) é coerente com as energias citadas. Quanto maior o tempo de irradiação UV, maior a intensidade do sinal referente das ligações oxigenadas (O-C e O=C).

Figura 22: Espectros de XPS de alta resolução do O 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV por (b) 30 min e (c) 60 min.





7.2.4 Perfilometria Óptica

A rugosidade de um material representa as saliências e reentrâncias do mesmo. Conforme Teno *et al.*⁴² para fibras produzidas por SBS o aumento da concentração de polímero em solução implica em um aumento da rugosidade. As fibras de poli(etileno-co-acetato de vinila) produzidas pelos autores, a partir de uma solução de 10 % de concentração do polímero, apresentaram rugosidade média (Ra) de $20,9 \pm 4,9 \mu\text{m}$ e rugosidade média quadrática (Rq) de $28 \pm 7 \mu\text{m}$. As amostras de PBAT sem tratamento, apresentam valores elevados e similares, Tabela 2, Ra $27 \pm 1 \mu\text{m}$ e Rq $34 \pm 1 \mu\text{m}$.

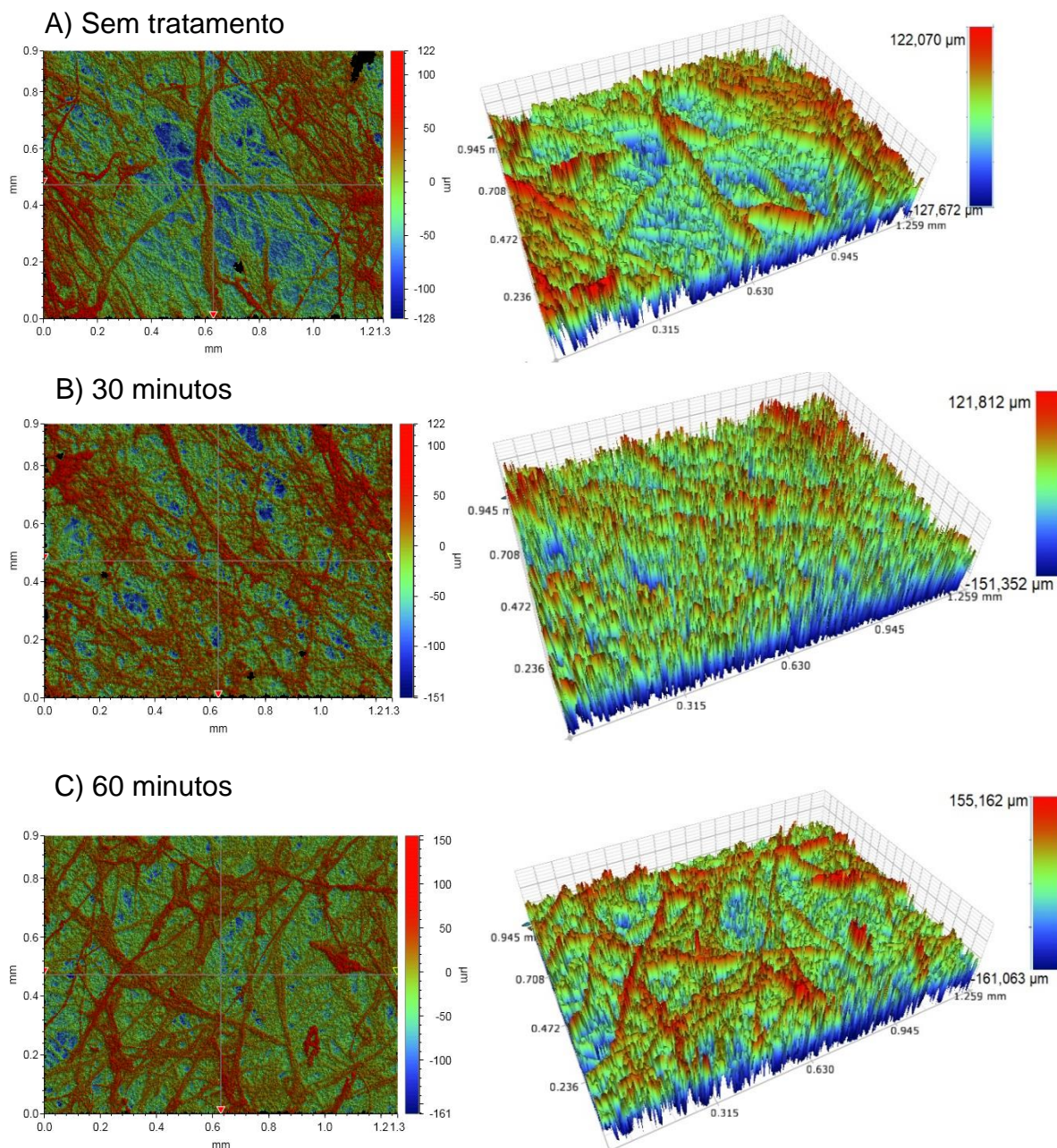
Tabela 2: Medidas de rugosidade do PBAT antes do tratamento e em diversos tempos de tratamento-UV.

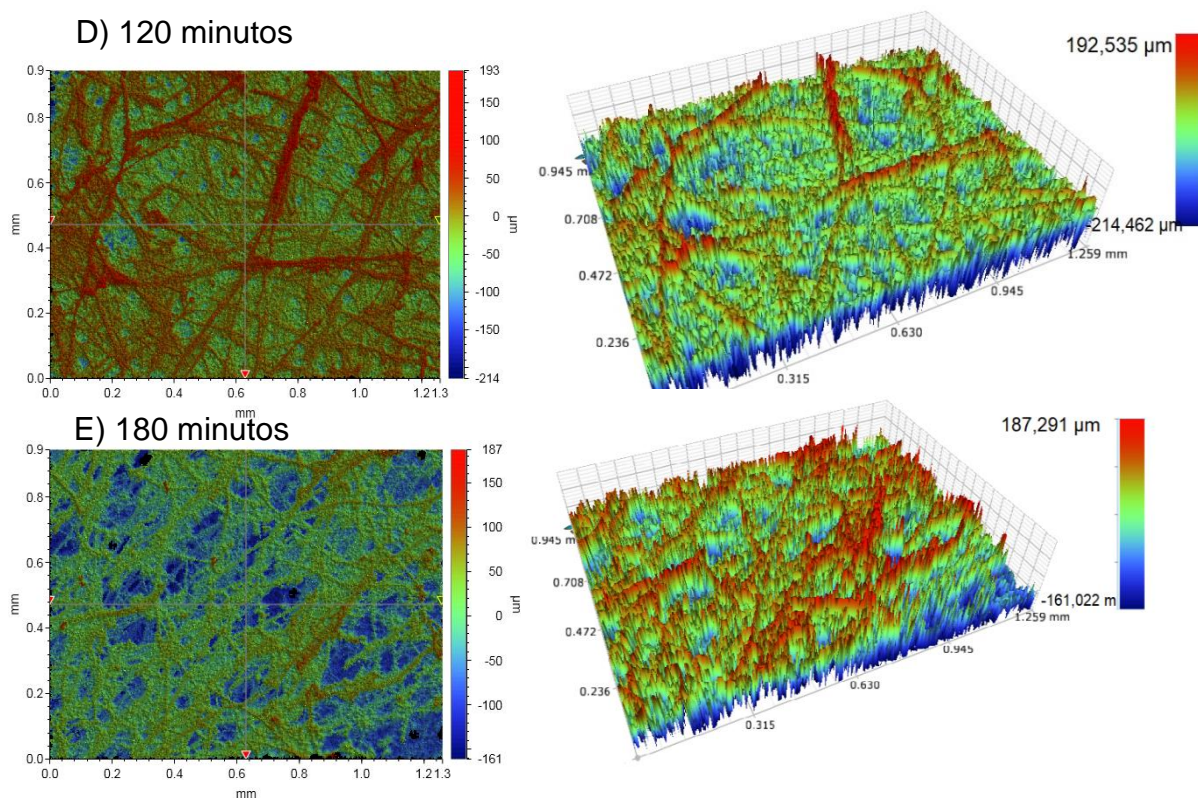
Tempo (minutos)	Rugosidade média – Ra (μm)	Rugosidade média quadrática – Rq (μm)
0	27 ± 1	34 ± 1
5	27 ± 2	33 ± 2
15	22 ± 2	28 ± 2
30	27 ± 1	33 ± 2
60	27 ± 3	36 ± 4
120	33 ± 6	42 ± 8
180	37 ± 3	46 ± 3

Até 30 minutos de tratamento, ocorre redução tanto de Ra quanto de Rq quando comparados aos valores da amostra sem tratamento. Entretanto, a partir de 60 minutos, há um aumento nos valores. Oliveira *et al.*¹⁰ afirma que se o polímero é

hidrofóbico, um aumento na rugosidade provoca um aumento na hidrofobicidade. Entretanto, se a superfície do polímero for hidrofílica, um aumento na rugosidade da superfície irá aumentar a hidrofiliicidade do polímero. Conforme a Figura 17-b, há redução no WCA tornando a superfície cada vez mais hidrofílica a partir de 60 minutos de tratamento. E, com 180 min de tratamento, a superfície é superhidrofílica.

Figura 23: Imagens de perfilometria óptica 2D à esquerda e 3D à direita das amostras de PBAT a) sem tratamento, b) 30 min, c) 60 min, d) 120 min e e) 180 min.



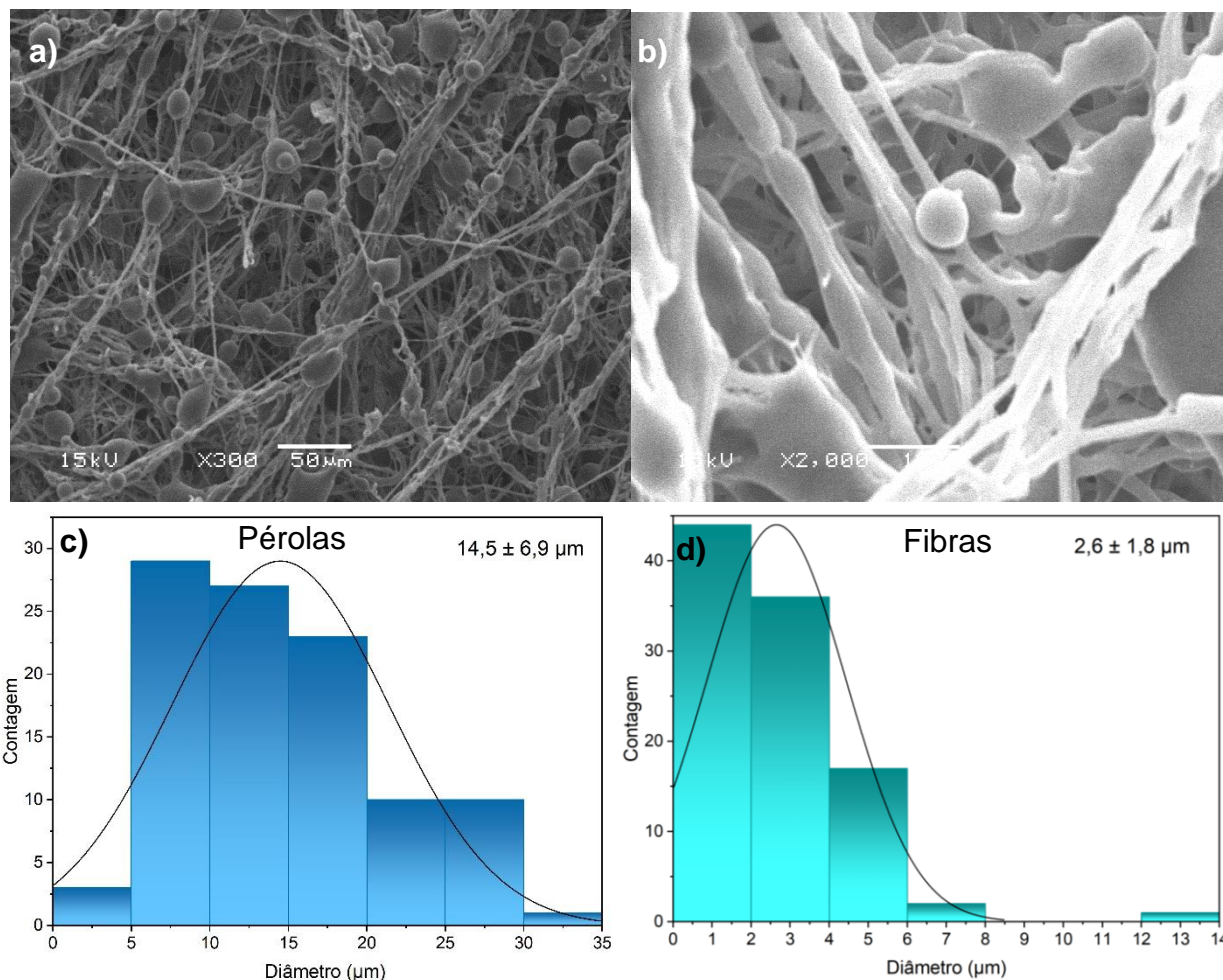


Nas imagens 3D, Figura 23– direita, são observadas as diferenças topográficas da superfície devido às diferenças de elevações entre picos e vales. Algumas regiões podem ser mais elevadas que outras, já que a espessura dos filmes não é uniforme. Nas imagens 2D, Figura 23– esquerda, a partir de 30 minutos de tratamento, pode-se observar algumas regiões com fibras aglomeradas. Belmonte²⁸ sugere que a modificação superficial utilizando radiação UV provoca um tensionamento nas fibras e, em alguns casos, ocasiona rompimento das fibras.

7.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

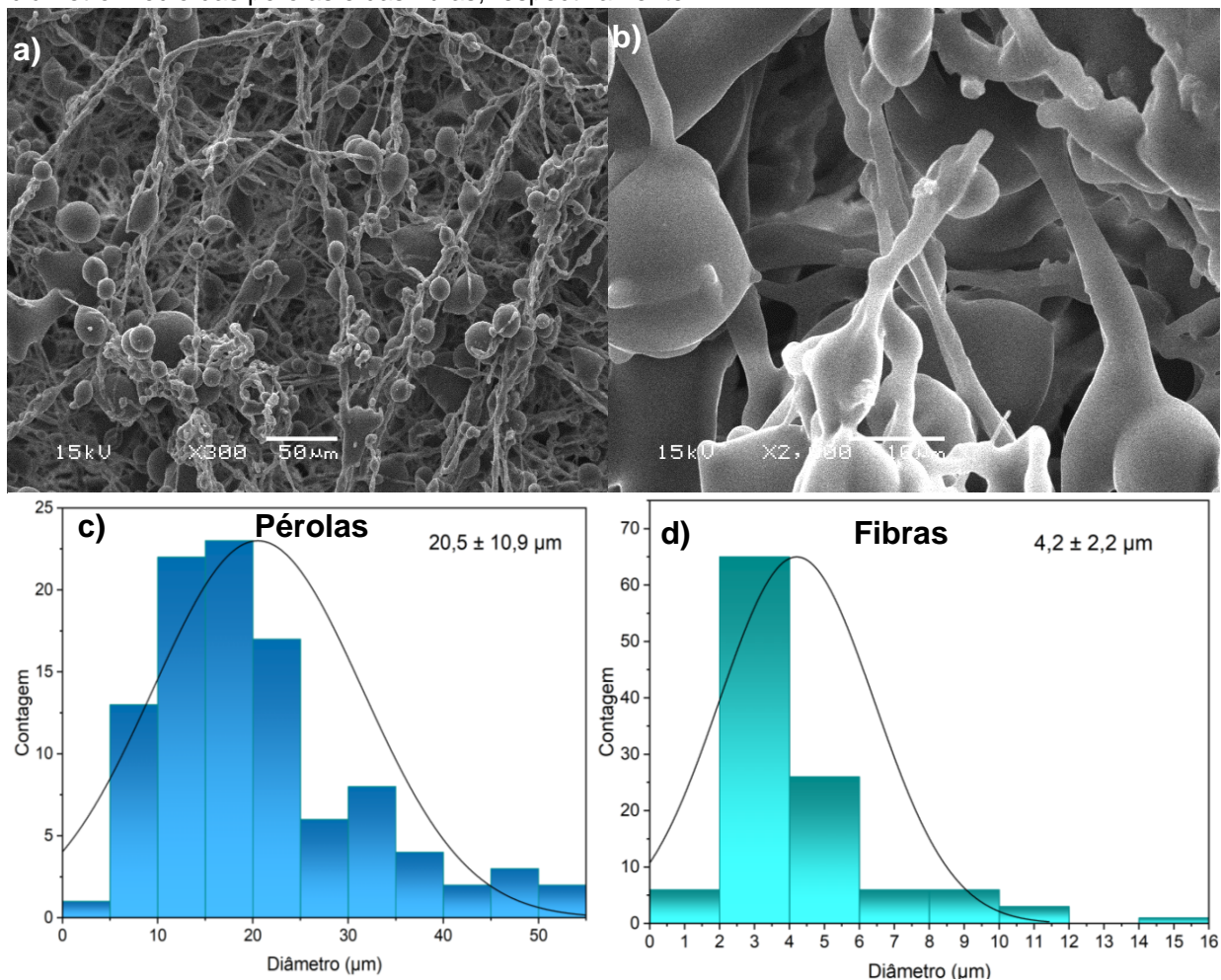
A morfologia das fibras após irradiação UV pode ser observada nas Figura 24 e Figura 25. Na Figura 24-a, as fibras foram irradiadas durante 30 minutos e existem alguns pontos de rompimento das fibras. Além disso, ao comparar com a Figura 15-a, o espaçamento das fibras do topo da amostra é maior, tornando o fundo mais evidente. Na Figura 24-b, além de comprovar o rompimento de algumas fibras, o diâmetro das fibras medidas aumentou para $2,6 \pm 1,8 \mu\text{m}$, se distanciando do valor médio, $0,7 \mu\text{m}$, obtido para fibras sem tratamento.

Figura 24: A e b) imagens de MEV das fibras de PBAT após 30 min de tratamento UV. c) e d) histograma do diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.



Na Figura 25-a, as fibras foram irradiadas durante 60 minutos e pontos de ruptura também podem ser observados. As fibras e as pérolas se encontram mais agrupados. Na Figura 25-c, observa-se que o diâmetro das pérolas é similar, devido ao elevado desvio padrão. E existem fibras com diâmetros maiores do que as fibras da Figura 24-a. Além disso, a presença das fibras mais finas evidentes na Figura 24-a, pouco aparecem na Figura 245-a. Portanto, quanto mais irradiada for a superfície da fibra, maior a probabilidade de as fibras romperem e se fundirem umas às outras.

Figura 25: Imagens de MEV das fibras de PBAT após 60 minutos de tratamento c) e d) histograma do diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.



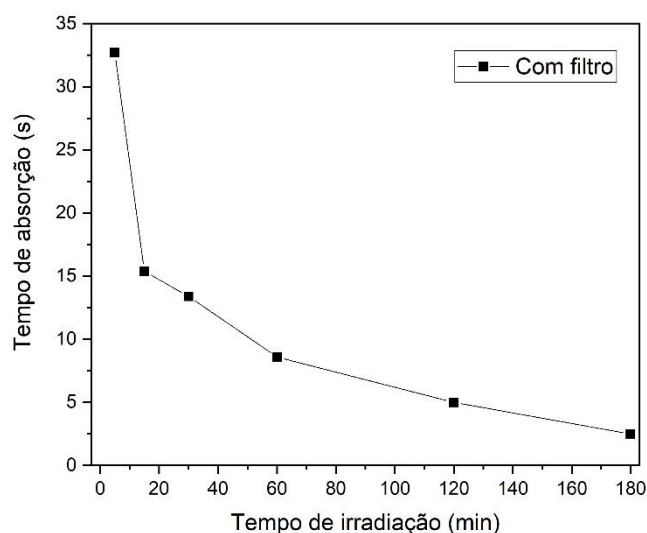
7.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL UV COM USO DE FILTRO D'ÁGUA

As lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (aproximadamente 0,1 atm) apresentam emissão contínua na faixa do UV-C (comprimento de onda menor que 280 nm). Entretanto, também apresenta emissão na faixa do UV-B (280-315 nm) e do UV-A (315-400 nm). A emissão na região do UV representa apenas 30 % da energia lâmpada, 15 % é radiação visível, 20 % é perdido no processo e 35 % é convertido em radiação térmica.⁴³ Por isso, um filtro de quartzo contendo água no seu interior é colocado em frente à lâmpada com o objetivo da água dissipar a energia térmica. Assim, somente radiação UV deve chegar na amostra.

Os filmes continuaram apresentando a característica de absorver a gota d'água devido ao efeito da capilaridade. Entretanto, ao comparar a Figura 26 com a Figura 18, nota-se que em 5 minutos de tratamento com filtro, a gota demora aproximada 33

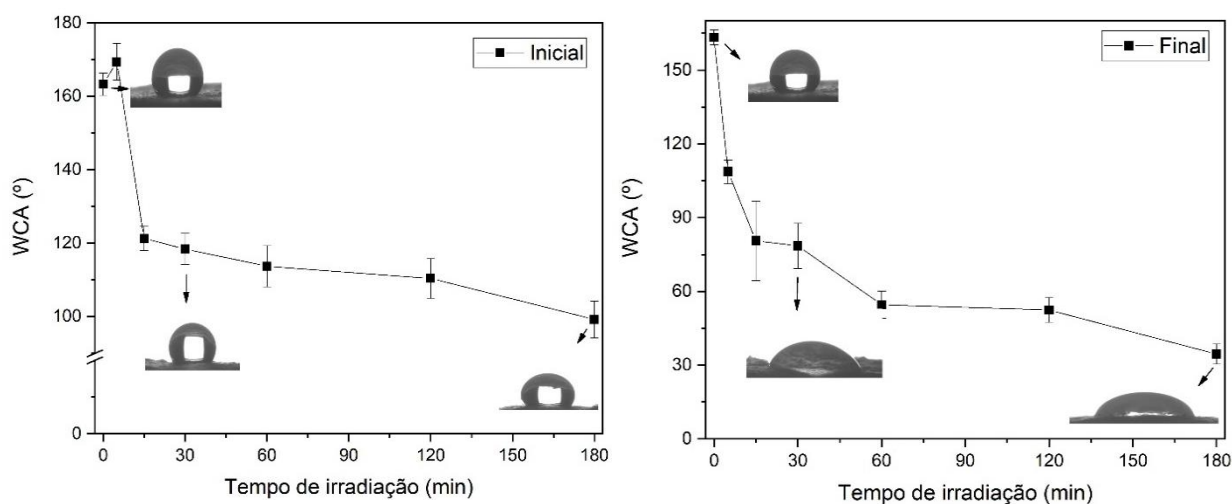
segundos para ser absorvida. Enquanto no mesmo tempo de irradiação sem filtro, a gota é absorvida em aproximadamente 13 segundos. Ao irradiar a amostra por 15 minutos, o tempo diminui pela metade em relação à 5 minutos. No máximo tempo de irradiação, 180 minutos, a gota é absorvida em 2,5 segundos.

Figura 26: Gráfico do tempo de absorção da gota d'água versus tempo de irradiação UV com filtro.



Na Figura 27-a, observa-se o mesmo comportamento anômalo da irradiação sem filtro durante 5 minutos. Há um aumento no WCA e há uma queda brusca quando o filme de fibras é irradiado durante 15 minutos. Nos instantes iniciais ocorre redução de WCA, entretanto a superfície permanece hidrofóbica mesmo com 180 minutos de tratamento.

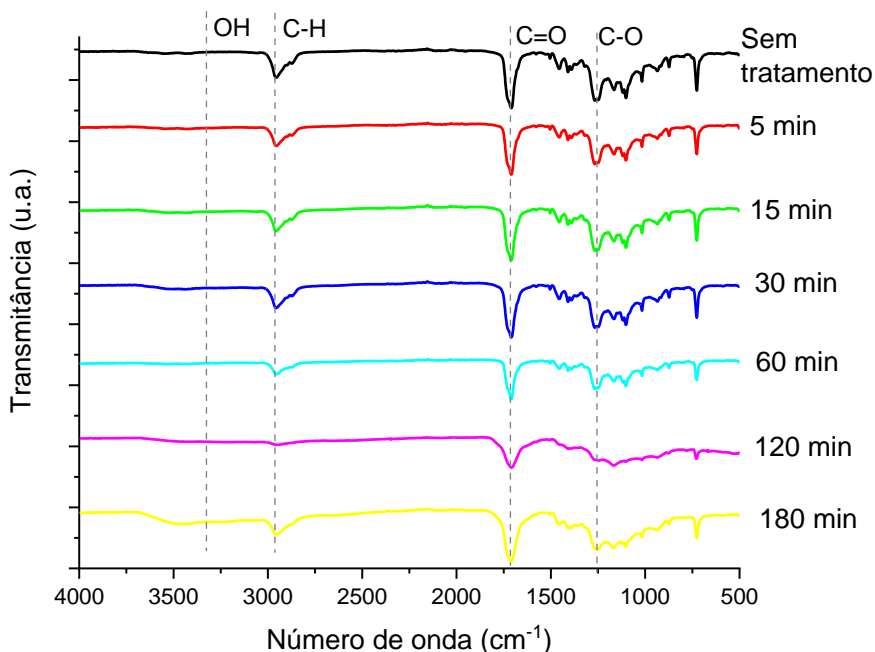
Figura 27: Variação do WCA em função do tempo de irradiação UV: a) quando a gota foi depositada na superfície e b) no instante antes de se impregnar entre as fibras.



Entretanto, no instante final, ou seja, antes da gota ser absorvida a superfície é hidrofílica com 15 minutos de irradiação. Além disso, na Figura 27-b, observa-se que entre 15 e 30 minutos o WCA é praticamente constante e esse comportamento se repete entre 60 e 120 minutos. A maior diferença para o tratamento realizado sem filtro, é que com o uso do filtro a superfície não possui comportamento superhidrofílico, mesmo com 180 minutos de tratamento.

No FTIR-ATR, Figura 28, os efeitos do tratamento UV com filtro são muito similares aos descritos para o tratamento UV realizado sem filtro. Onde a inserção do grupamento -OH é observada na região entre $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. O pico da C=O, 1710 cm^{-1} apresenta um sutil alargamento indicando a formação de carbonila livre, mas também ocorre a redução da intensidade das bandas em 1710 cm^{-1} e 1267 cm^{-1} , ligação C-O indicando a fotodegradação do C=O. E a redução da banda do estiramento em 3000 cm^{-1} e da banda dos grupos metilenos, 720 cm^{-1} , sugerem a provável cisão da cadeia.^{39,40}

Figura 28: Espectros FTIR-ATR de PBAT sem tratamento e com irradiação-UV com filtro.



Através do espectro de varredura de XPS, Figura 29, pode-se constatar que quanto maior o tempo de irradiação, maior é o teor de O 1s. As razões [O]/[C] (Tabela

3) variam pouquíssimo quando o filtro é utilizado. Em 60 minutos, o valor é de 0,30 enquanto nesse mesmo tempo de tratamento, sem filtro – Tabela 2, a razão [O]/[C] é 0,40.

Figura 29: Espectro de varredura de XPS de PBAT, sem tratamento e irradiadas-UV com filtro por 30 e 60 minutos.

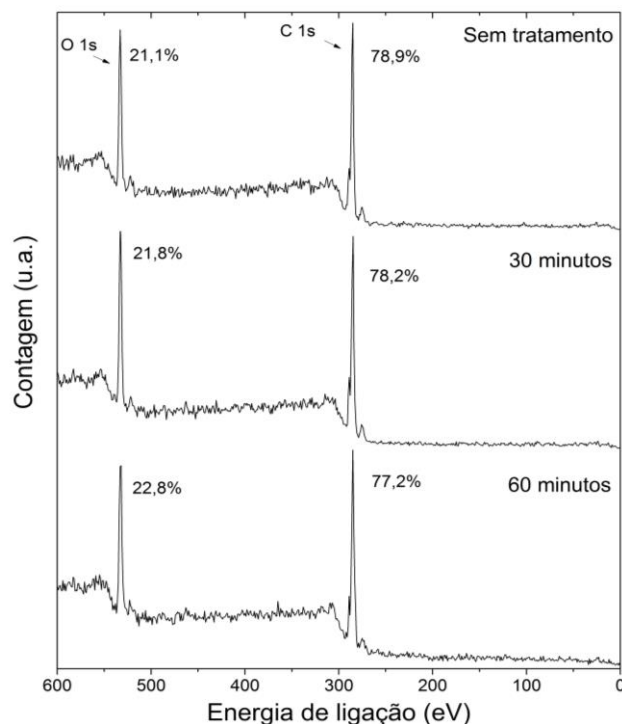
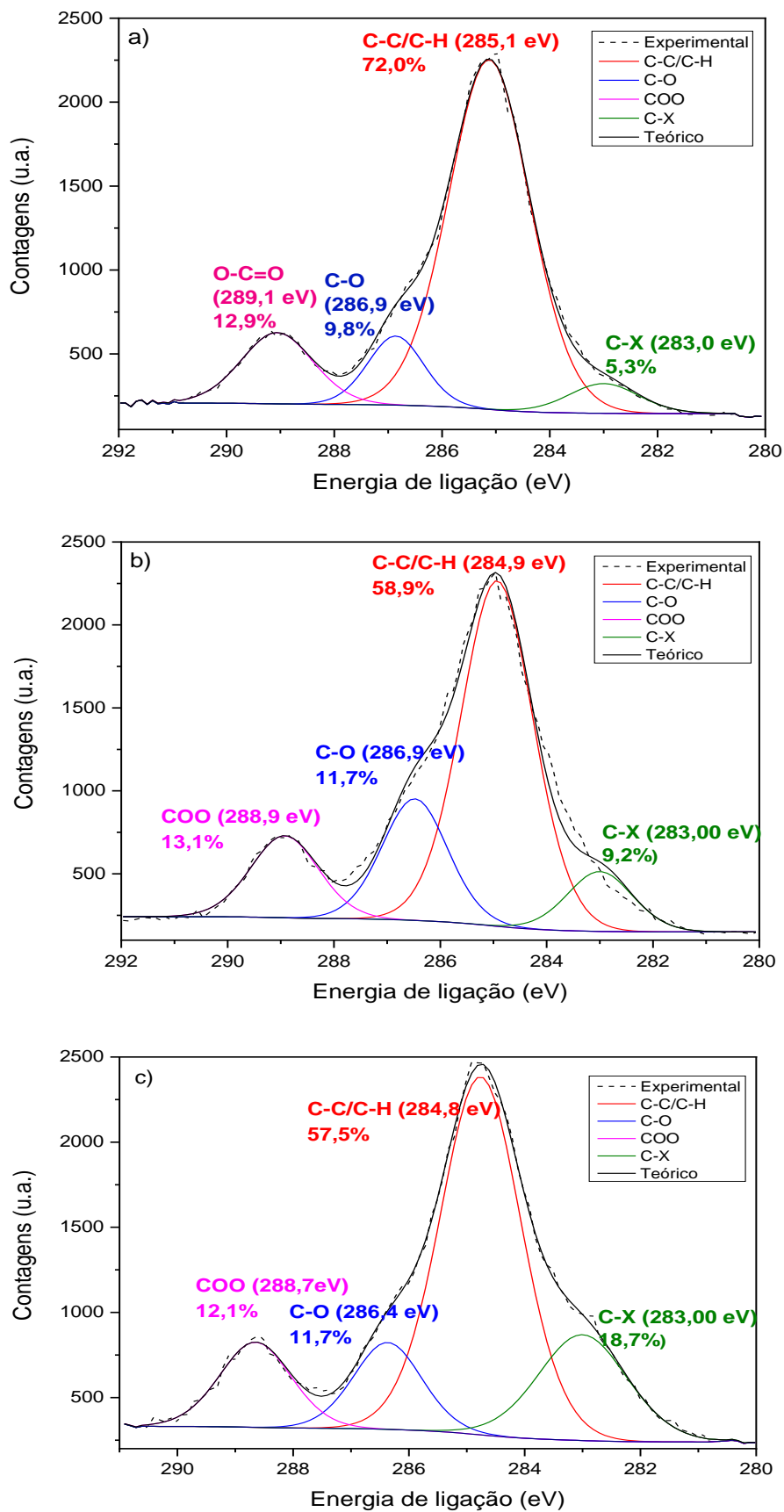


Tabela 3: Razão [O]/[C] das amostras de PBAT sem tratamento e tratadas com filtro durante 30 e 60 minutos.

Amostra	Razão [O]/[C]
Sem tratamento	0,27
30 minutos	0,28
60 minutos	0,30

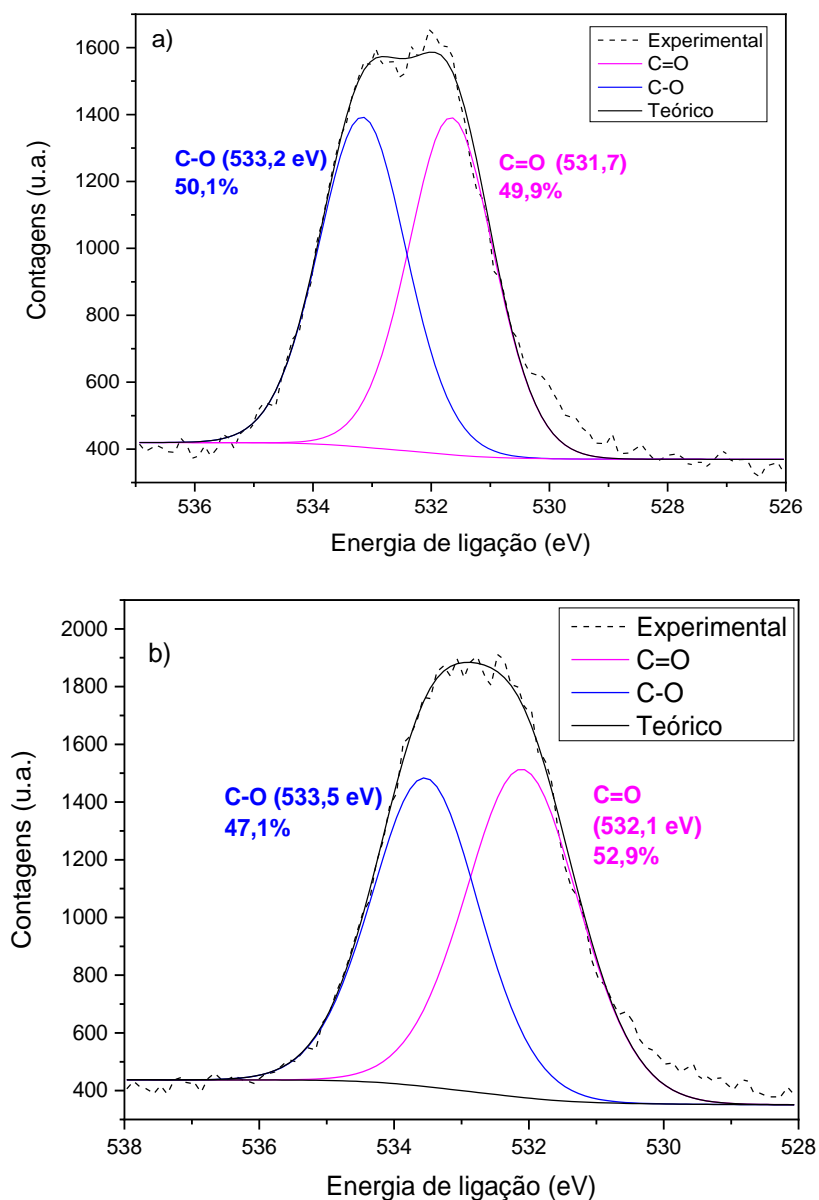
A contaminação C-X, 283,00 eV, se faz presente tanto em 30 minutos quanto em 60 minutos de tratamento com filtro (Figura 30). O polímero sem tratamento possuía 9,8 % de ligações C-O e 12,9 % de ligações COO. A contribuição da contaminação nas amostras é elevada sendo de 9,2 % para 30 minutos de irradiação e 18,7 % para 60 minutos de irradiação. Entretanto, em 30 minutos de tratamento (Figura 30-b), a ligação C-O e a ligação COO aumentaram para 11,7 % e 13,1 %, respectivamente. A contribuição da ligação COO diminuiu para 12,1 % em 60 minutos de tratamento (Figura 30-c) e isso pode estar relacionado à alta contribuição da impureza. Mas a contribuição da ligação C-O manteve-se em 11,7 %.

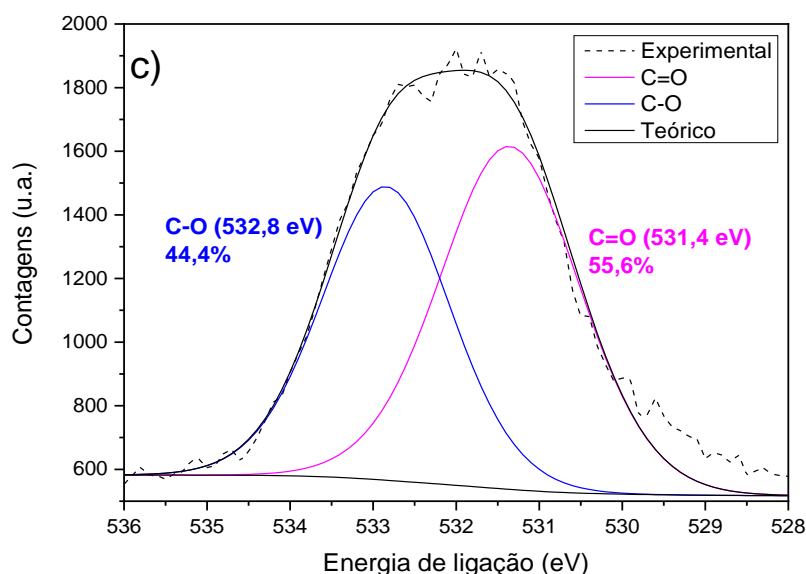
Figura 30: Espectros de XPS de alta resolução do C 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV com filtro por (b) 30 min e (c) 60 min.



Os espectros de alta resolução do O 1s, Figura 22, indicam a presença de dois tipos de ligações típicas do grupo funcional éster: O-C em 532,4 eV e O=C em 531,0 eV.²⁸ Os valores das energias de ligações obtidos para as fibras de PBAT (Figura 31) é coerente com as energias citadas. A diferença entre as ligações O-C e O=C é praticamente constante após o tratamento. A intensidade do sinal de oxigênio aumenta, mas não tanto quando o filtro não é utilizado (Figuras 31 b-c).

Figura 31: Espectros de XPS de alta resolução do O 1s de PBAT (a) sem tratamento e irradiadas com UV com filtro por (b) 30 min e (c) 60 min.



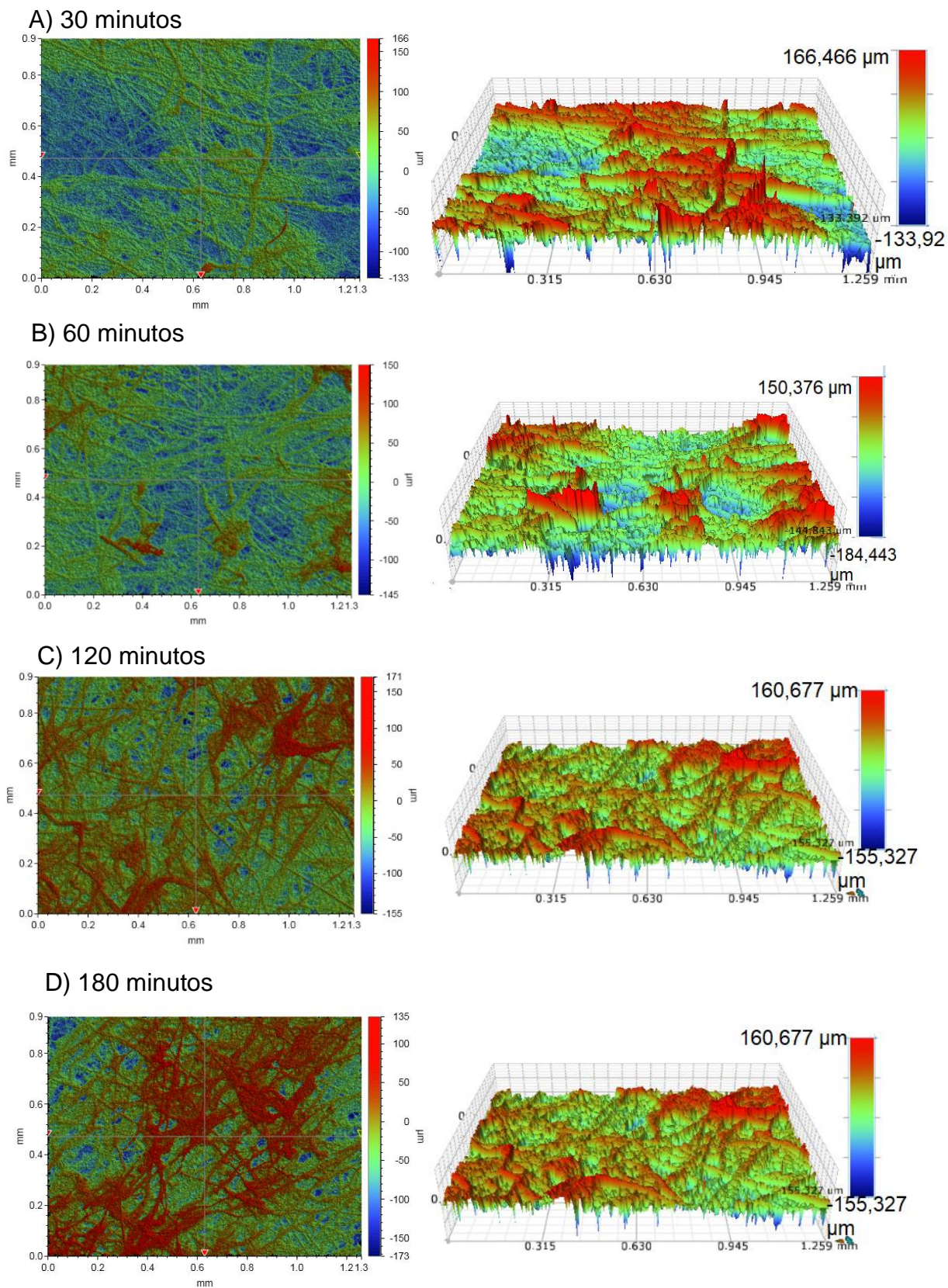


Em 5 minutos de tratamento, (Tabela 4) ocorre elevação nos valores de Ra e Rq quando comparados com o PBAT sem tratamento. Esse comportamento está relacionado com o comportamento anômalo observado na análise de WCA e condiz com a afirmação de Oliveira *et al.*¹⁰ de que o aumento na rugosidade gera um aumento na hidrofobicidade do material se essa for a sua natureza. De 15 a 120 minutos, há redução dos valores de Ra a Rq explicitando a tendência de a superfície estar mudando para hidrofílica ao longo do tratamento. Em 180 minutos, ocorre um novo aumento de Ra e Rq relacionado ao WCA mais hidrofílico obtido. Entretanto, o aumento não é tão expressivo quando comparado ao aumento obtido pelo tratamento sem filtro, o que corrobora com os dados de WCA já que, ao utilizar filtro, a superfície não é modificada o suficiente para ser superhidrofílica com 180 minutos de tratamento. Enquanto no tratamento sem filtro, 180 minutos de tratamento modifica a superfície para superhidrofílica.

Tabela 4: Medidas de rugosidade do PBAT antes do tratamento e em diversos tempos de tratamento-UV utilizando filtro.

Tempo (minutos)	Rugosidade média – Ra (μm)	Rugosidade média quadrática – Rq (μm)
0	27 ± 1	34 ± 1
5	38 ± 4	48 ± 5
15	29 ± 2	38 ± 2
30	27 ± 4	34 ± 5
60	25 ± 2	31 ± 2
120	23 ± 3	30 ± 3
180	29 ± 3	37 ± 3

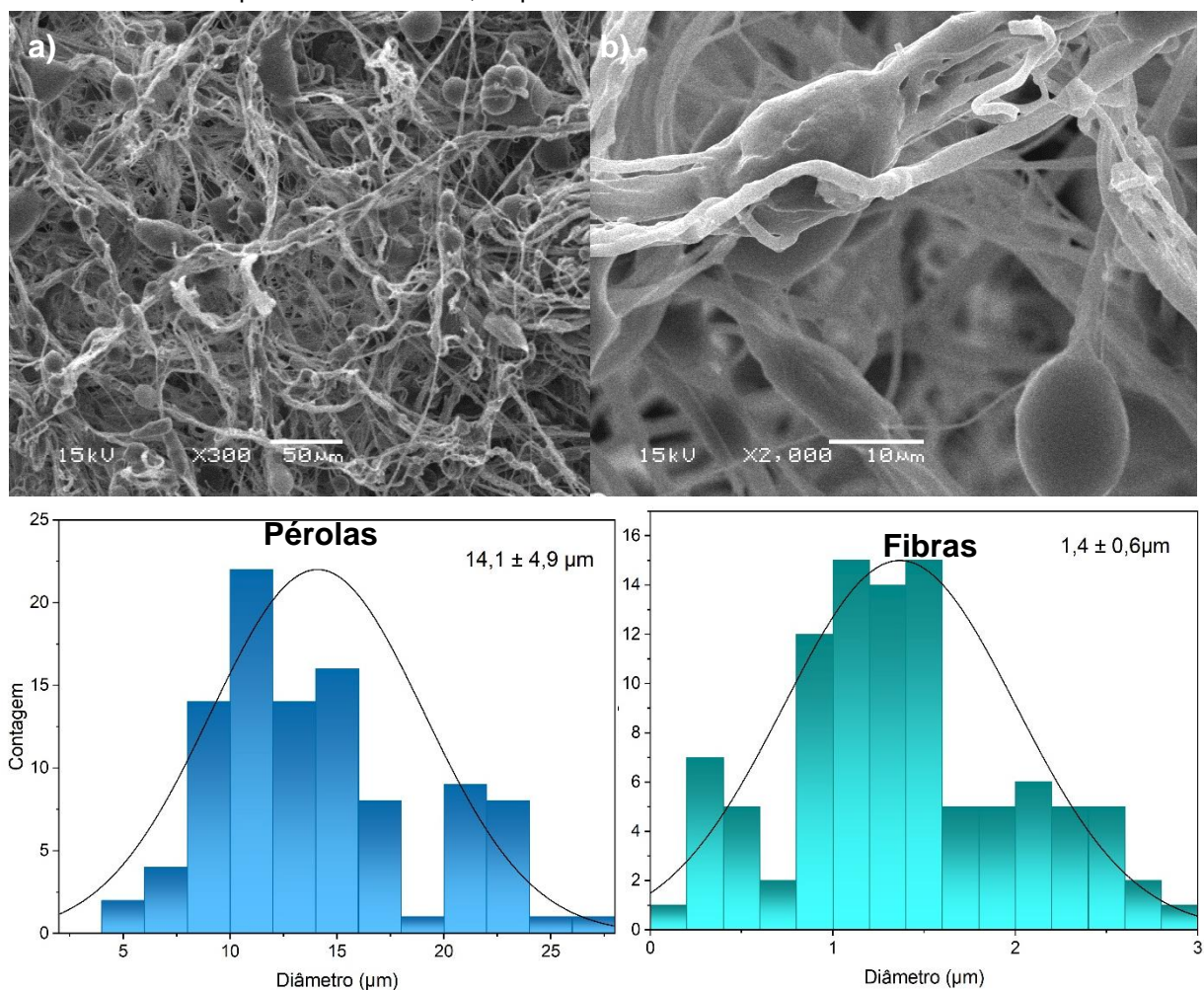
Figura 32: Imagens de perfilometria óptica 2D à esquerda e 3D à direita das amostras de PBAT a) 30 min, b) 60 min, c) 120 min e d) 180 min.



Nas imagens 3D, Figura 32– direita, são observadas as diferenças topográficas da superfície devido às diferenças de elevações entre picos e vales. Nas imagens 3D, Figura 23 – esquerda, a partir de 60 minutos de tratamento, pode-se observar algumas regiões com fibras aglomeradas. Entretanto, ao comparar as Figura 23 e Figura 32– direita, percebe-se que a aglomeração das fibras é menor quando utilizado o filtro.

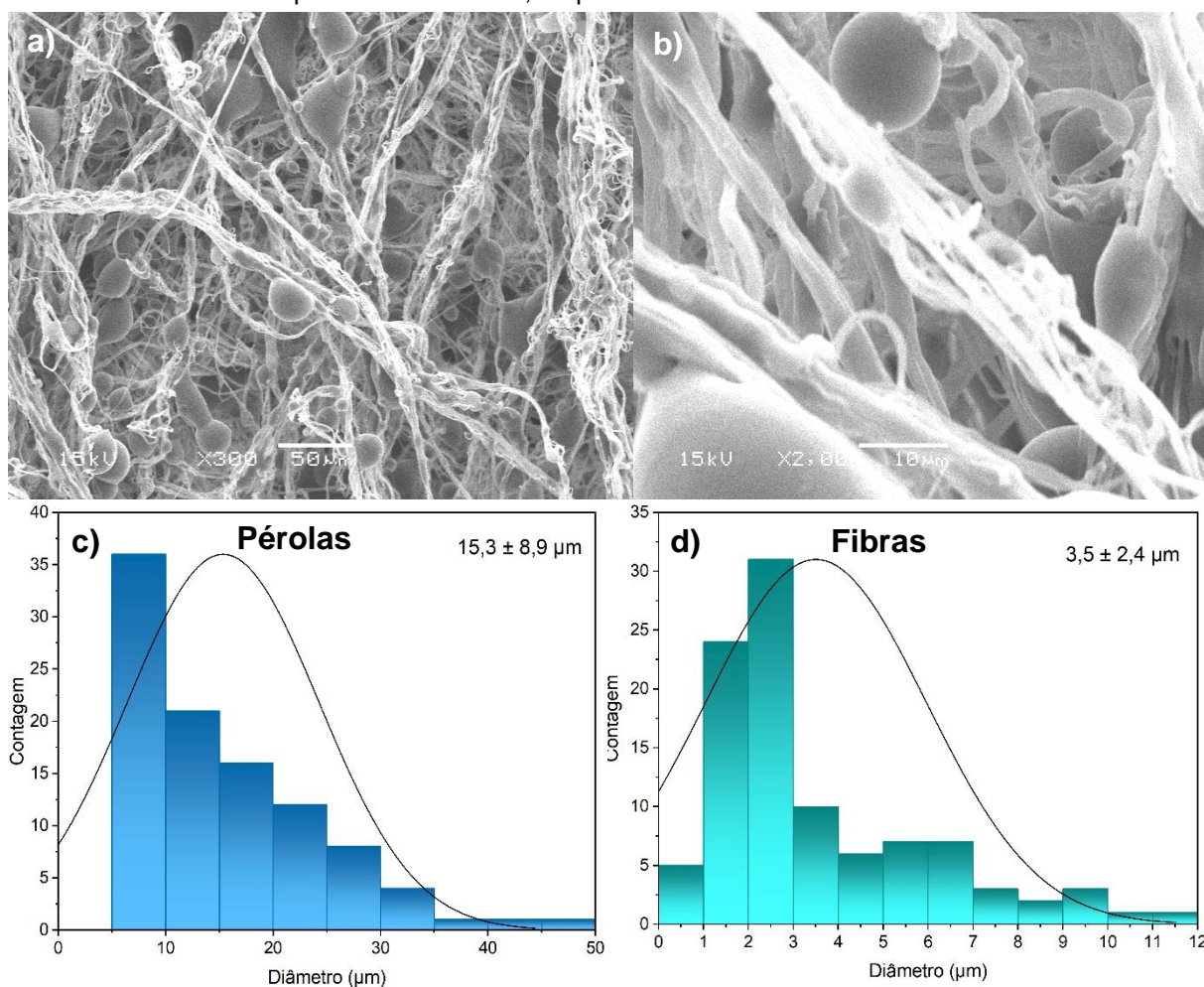
A morfologia das fibras após irradiação UV pode ser observada nas Figuras 33 e 34. Na Figura 33-a, as fibras foram irradiadas no período de 30 minutos e são morfologicamente similares as fibras sem tratamento, pois os diâmetros médios das pérolas e das fibras são semelhantes devido aos desvios padrões (Figura 16-b).

Figura 33: A) e b) imagens de MEV do PBAT irradiado por 30 minutos com filtro c) e d) histograma diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.



O tratamento com radiação-UV com filtro durante 60 minutos, provocou o início do rompimento das fibras (Figura 34). O diâmetro médio das pérolas e das fibras começa a aumentar esse comportamento é observado nas Figuras 34 c-d.

Figura 34: A) e b) Imagens de MEV de PBAT irradiado com filtro por 60 minutos c) e d) histograma do diâmetro médio das pérolas e das fibras, respectivamente.



O uso do filtro é importante, pois ameniza o emaranhamento e a fusão das fibras provavelmente ocasionado pela energia térmica. Assim, previne a destruição da morfologia da fibra bem como o aumento do diâmetro médio. O enxerto de grupos funcionais requer maiores tempos de irradiação UV, uma vez que a razão $[O]/[C]$ variou pouquíssimo. Entretanto, mesmo com 180 minutos de tratamento a superhidrofilicidade não foi atingida.

7.4 COMPARAÇÃO ENTRE SBS E ELETROFIAÇÃO

As taxas de produção de fibras por eletrofiação são consideradas lentas, cerca de $5 \mu\text{L min}^{-1}$ ⁸. A taxa de produção das fibras de PBAT por SBS, nas condições de otimização de processo apresentadas nesse trabalho, foi aproximadamente $635 \mu\text{L min}^{-1}$ comprovando que a técnica de SBS possui alta produtividade¹¹.

Para ser feito o estudo da comparação entre as técnicas, Me. Guilherme Belmonte cedeu seus resultados da produção de fibras de PBAT por eletrofiação. O WCA do PBAT eletrofiado foi $133 \pm 1^\circ$ possuindo comportamento hidrofóbico. Entretanto, as fibras produzidas por SBS apresentaram WCA $163 \pm 3^\circ$, característico de superfícies superhidrofóbicas. Isso ocorre devido a presença de pérolas que confere maior hidrofobicidade à superfície pois provoca alterações na topografia da fibra³⁵.

Ao comparar as Figura 35-a e b, constata-se que as a técnica de eletrofiação produz fibras mais longas, contínuas e alinhadas, ao contrário das fibras produzidas por SBS que são desalinhadas e com a presença de algumas pérolas. Uma oportunidade de melhoria na técnica de SBS é utilizar um coletor rotatório a fim de avaliar se a forma de coleta das fibras irá influenciar em sua morfologia.^{9,26}

Figura 35: Comparação entre fibras produzidas por a) eletrofiação e b) SBS.

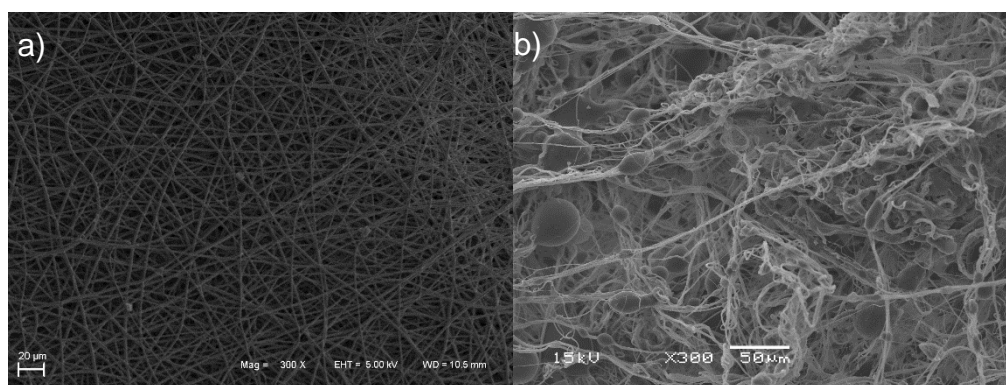
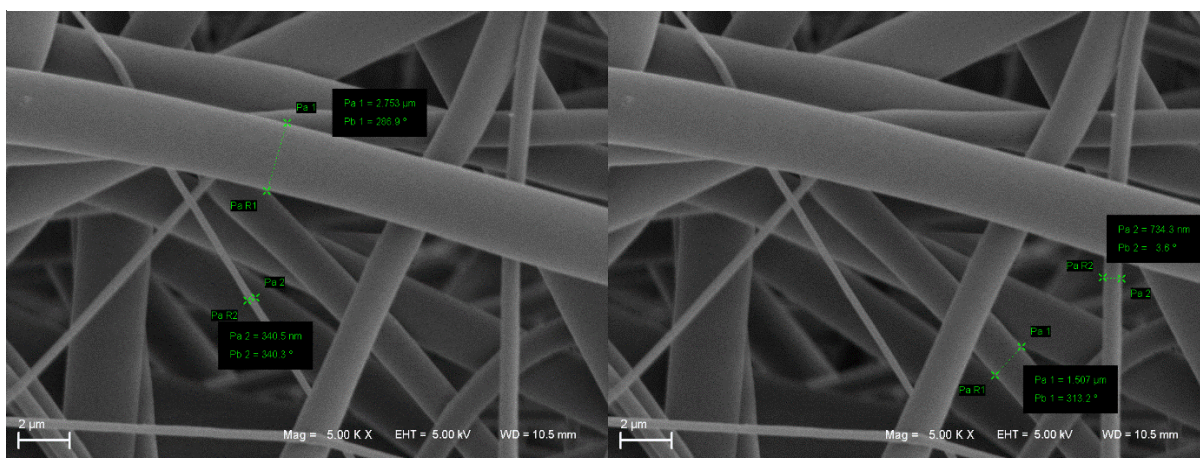


Figura 36: Fibras de PBAT produzidas por eletrofiação.



As fibras de PBAT produzidas por eletrofiação possuem diâmetro entre 340,5 nm – 2,8 μm. Apesar do desalinhamento das fibras produzidas por SBS a faixa de diâmetro obtida foi de 183 nm – 2,0 μm para as condições otimizadas. A técnica de SBS ainda possui pontos a serem melhorados, entretanto é inegável que a é uma técnica promissora, pois visa exceder a produtividade da eletrofiação e possui grandes possibilidades de ser aplicável em larga escala na indústria. ^{9,26}

8. ANÁLISE DE CUSTOS

A fim de determinar a viabilidade econômica da produção de fibras por SBS, os custos da produção podem ser comparados à produção das fibras produzidas por eletrofição. Primeiramente, foram considerados os custos da aquisição dos equipamentos necessários para ambas as técnicas. O custo de um equipamento para eletrofição⁴⁴ é de R\$ 74.880,00. Enquanto os equipamentos necessários para o SBS, Tabela 5, totalizam R\$ 633,99. Com isso, observa-se que a aquisição dos equipamentos de SBS corresponde a 0,85 % a um equipamento de eletrofição.

Tabela 5: Valores dos equipamentos necessários para produção de fibras por SBS.

Equipamento	Valor (R\$)
Aerógrafo modelo MP-1001 0,35 mm ⁴⁵	134,99
Compressor de ar comprimido portátil ⁴⁶	499,00
Total	633,99

Os custos para o preparo das soluções poliméricas também devem ser levados em consideração. Belmonte²⁸ para produzir as fibras de PBAT citadas nesse trabalho por eletrofição, utilizou a proporção de 1,2 gramas de polímero para cada 5 mL de trifluor etanol. Para preparar 100 mL de solução, são necessários: R\$ 405,00 (Tabela 6).

Tabela 6: Valores dos materiais necessários para produzir a solução utilizada em eletrofição.

Materiais	Custo Unitário (R\$)	Custo para produção (R\$)
PBAT ⁴⁷	52,00 (kg)	1,25
Trifluor etanol (Sigma Aldrich ≥ 99%) ⁴⁸	236,00 (100 g)	324,03
Total	-	405,00

A solução utilizada para produção das fibras por SBS, 12 % de PBAT em clorofórmio, custa R\$ 8,54 (Tabela 7). Assim, o valor necessário para a produção dessa solução corresponde à 2,11 % do valor de 100 mL da solução necessária para realizar a eletrofição.

Tabela 7: Materiais necessários para a produção da solução utilizada em SBS.

Materiais	Custo Unitário (R\$)	Custo para produção (R\$)
PBAT	52,00 (kg)	1,06
Clorofórmio ⁴⁹	78,84 (L)	7,48
Total	-	8,54

A lâmpada de média pressão de mercúrio 250 W comercial⁵⁰ utilizada para a modificação superficial custa R\$ 29,55. O valor de um tubo de quartzo⁵¹ para produzir o filtro é de R\$ 236,05. Portanto, se a modificação superficial é realizada com o filtro d'água, o valor total é R\$ 265,60.

Destaca-se que os custos calculados apenas envolvem as matérias primas necessárias para a produção das soluções e os aparatos experimentais, uma vez que esses possuem valores significativamente diferentes. Para avaliar a viabilidade industrial da produção das fibras de SBS deve-se considerar o tempo de processo, velocidade de produção, custos de energia elétrica comercial, mão de obra e custos administrativos da indústria. Entretanto, cabe ressaltar que como a técnica de eletrofiação demanda o uso de altas voltagens, o gasto de energia elétrica é maior do que o gasto proveniente da produção de fibras por SBS.

9. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram discutidos e aperfeiçoados os parâmetros de produção como distância de trabalho entre aerógrafo e coletor, concentração da solução, influência da temperatura e pressão do ar comprimido. O aprimoramento dos parâmetros da produção de fibras facilitou a produção experimental, pois evitou paradas sucessivas para remover os resíduos de solução no bocal do aerógrafo. As condições experimentais definidas foram: distância de trabalho entre aerógrafo e coletor de 20 cm, concentração da solução de 12 % (m/m) com o solvente clorofórmio, uso de temperatura 35 °C e pressão manométrica de ar comprimido de 1,4 atm.

As fibras de PBAT obtidas foram devidamente caracterizadas através das análises de WCA, FTIR-ATR, XPS e perfilometria. Além disso, a técnica de produção de fibras através de *Solution Blow Spinning* é promissora. Ao comparar com a eletrofição, a técnica é satisfatória em alguns aspectos como a faixa obtida para as fibras 183 nm – 2,0 µm e a taxa de produção é elevada sendo 635 µL min⁻¹. A técnica é passível de implantação em escala industrial porque além de exceder as taxas encontradas na literatura para produção de fibras através de eletrofição, o aparato experimental e as soluções necessárias são baratas e há redução de custos, pois não é necessário utilizar alta voltagem no processo.

A modificação superficial do PBAT utilizando radiação UV foi realizada com sucesso sem a necessidade de utilizar fotoiniciadores e/ou atmosfera inerte. Sem tratamento, a superfície das fibras possui características superhidrofóbicas devido a presença de pérolas. O tempo de irradiação UV está relacionado com as mudanças na superfície, pois quanto maior o tempo de irradiação, ocorre maior inserção de grupos oxigenados e, como consequência, a redução do WCA até a superfície ter características superhidrofílicas em 180 minutos de tratamento. Além disso, devido a efeitos de capilaridade, ocorre penetração da gota entre as fibras mesmo que a superfície seja hidrofóbica. O menor tempo de irradiação UV ocasiona em maiores tempos de absorção e no máximo tempo de irradiação, a gota foi absorvida em menos de 2 segundos.

O uso de filtro d'água evita que além de tratamento UV ocorra tratamento térmico nas fibras poliméricas. Entretanto, a superfície possui apenas características hidrofílicas no tempo máximo de irradiação. Ao utilizar o filtro d'água, o emaranhamento e a fusão das fibras que é observado nas imagens de MEV das

amostras irradiadas por 30 e 60 minutos sem filtro, é amenizado. Isso indica que o tratamento térmico possivelmente danifique a morfologia das fibras. Portanto, o uso do filtro d'água é um elemento interessante para evitar a morfologia seja alterada e que o diâmetro médio das fibras seja alterado.

Através da técnica de *Solution Blow Spinning* fibras micro e nanométricas podem ser produzidas. A solução polimérica e os equipamentos necessários possuem baixo custo reiterando que a técnica é mais barata do que as demais técnicas convencionais. Aliando o valor reduzido e a possibilidade de aplicação *in situ*, já que é um equipamento de fácil manuseio e portátil, há grandes oportunidades para a produção de soluções com diversas substâncias para produção de curativos entre outras.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nayak, R., Padhye, R. & Arnold, L. **Electrospinning of Nanofibers**. *Electrospun Nanofibers* 11–40 (2016).
2. Ellison, C. J., Phatak, A., Giles, D. W., Macosko, C. W. & Bates, F. S. **Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup**. *Polymer (Guildf)*. 48, 3306–3316 (2007).
3. Dutton, K. C. **Overview and Analysis of the Meltblon Process and Parameters**. *Analysis* 6, (2008).
4. Grafe, T. & Graham, K. **Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs: A New Class of Nonwovens**. Pdf. (2002).
5. Murugan, R. & Ramakrishna, S. **Nano-Featured Scaffolds for Tissue Engineering: A Review of Spinning Methodologies**. *Tissue Eng.* 12, 435–447 (2006).
6. Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C. & Pisignano, D. **Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review**. *Macromol. Mater. Eng.* 298, 504–520 (2013).
7. Rutledge, G. C. & Fridrikh, S. V. **Formation of fibers by electrospinning**. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 59, 1384–1391 (2007).
8. Stojanovska, E. *et al.* **A Review on Non-Electro Nanofibre Spinning Techniques**. *RSC Adv.* (2016).
9. Daristotle, J. L., Behrens, A. M., Sandler, A. D. & Kofinas, P. **A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning**. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 34951–34963 (2016).
10. Oliveira, J. E., Mattoso, L. H. C., Orts, W. J. & Medeiros, E. S. **Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study**. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, (2013).
11. Souza, M. A., Sakamoto, K. Y. & Mattoso, L. H. C. **Release of the Diclofenac Sodium by Nanofibers of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Obtained from Electrospinning and Solution Blow Spinning**. *J. Nanomater.* 2014, 1–8 (2014).
12. Farris, S. *et al.* **The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review**. *Polymer (Guildf)*. 51, 3591–3605 (2010).
13. Weibel, D. E. **Polymer Assisted Surface Modification by Photons**. (Nova Science Publisher, 2011).
14. Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J. & Leprince, P. **Atmospheric pressure plasmas: A review**. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 61, 2–30 (2006).
15. Wise, S. G. **Plasma-based biofunctionalization of vascular implants R eview**. 1907–1916 (2006).

16. Chu, P. K., Chen, J. Y., Wang, L. P. & Huang, N. **Plasma-surface modification of biomaterials**. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 36, 143–206 (2002).
17. Chang, J. S., Lawless, P. A. & Yamamoto, T. **Corona Discharge Processes**. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19, 1152–1166 (1991).
18. Wolf, R. A. & Wolf, R. A. **Plastic Surface Modification**. *Plast. Surf. Modif.* I–IX (2012). doi:10.3139/9783446430648.fm
19. KESSLER, F. **Funcionalização Superficial De Materiais Poliméricos Induzida Por Radiação Eletromagnética Em Presença De Gases E Vapores Reativos**. *UFRGS* 29, 132 (2010).
20. Subedi, D. P. **Contact Angle Measurement for The Surface Characterization of Solids**. *Himal. Phys.* 2, 1–4 (2011).
21. Pelicano, M., Pachekoski, W. & Agnelli, J. A. M. **Influência da Adição de Amido de Mandioca na**. 19, 212–217 (2009).
22. Mara, S., Franchetti, M. & Marconato, C. **Polímeros Biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. 29, 811–816 (2006).
23. Averous, L. & Boquillon, N. **Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours**. *Carbohydr. Polym.* 56, 111–122 (2004).
24. Ferreira, F. V., Cividanes, L. S., Gouveia, R. F., Lona, L. M. F. & Cnpem, M. **An Overview on Properties and Applications of Poly (butylene adipate- co - terephthalate)– PBAT Based Composites**. *Polym Eng Sci* 59, E7–E15 (2017).
25. Gama, B. E. P. N. da. **Preparação e caracterização do polímero biodegradável poli-butileno adipato co-tereftalato, associado aos polímeros semicondutores poli-o-etoxianilina e poli-o-metoxianilina e ao óxido de estanho e índio**. 77 (2014).
26. 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**. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 59, 1413–1433 (2007).
27. Rotta, M. **Aplicação Da Nova Técnica De Solution Blow-Spinning (Sbs) Na Produção De Fios Cerâmicos Supercondutores Nanométricos Dos Sistemas (Tr) Bco E BscCo**. *UNESP* (2017).
28. Belmonte, G. K. **Modificação Superficial De Polímeros Fotoinduzida Por Radiação Uv, Vuv E Euv**. *UFRGS* (2015).
29. Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J. & Mattoso, L. H. C. **Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions**. *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 2322–2330 (2009).
30. Zhang, L., Kopperstad, P., West, M., Hedin, N. & Fong, H. **Generation of Polymer Ultrafine Fibers Through Solution (Air-) Blowing**. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 3479–3486 (2009).
31. Lou, H., Li, W., Li, C. & Wang, X. **Systematic investigation on parameters of solution blown micro/nanofibers using response surface methodology**

- based on box-Behnken design. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, 1383–1391 (2013).
32. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. **A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites.** *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2223–2253 (2003).
 33. Rempel, S. P. *et al.* **Nano/microfibers of EVA copolymer obtained by solution blow spinning: Processing, solution properties, and pheromone release application.** *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, 1–8 (2019).
 34. Lim, G. T., Puskas, J. E., Reneker, D. H., Jàkli, A. & Horton, W. E. **Highly hydrophobic electrospun fiber mats from polyisobutylene-based thermoplastic elastomers.** *Biomacromolecules* **12**, 1795–1799 (2011).
 35. Li, X. M., Reinhoudt, D. & Crego-Calama, M. **What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces.** *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1350–1368 (2007).
 36. Correia, D. M. *et al.* **Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly(vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability.** *Prog. Org. Coatings* **85**, 151–158 (2015).
 37. Al-Itry, R., Lamnawar, K. & Maazouz, A. **Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy.** *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 1898–1914 (2012).
 38. Cai, Y., Lv, J. & Feng, J. **Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy.** *J. Polym. Environ.* **21**, 108–114 (2013).
 39. Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Ngouajio, M. & Fernandez, R. T. **Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study.** *Chemosphere* **71**, 942–953 (2008).
 40. Kijchavengkul, T. *et al.* **Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films.** *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 99–107 (2010).
 41. Backes, C. C. W. **Modificação Superficial Fotoinduzida de Membranas de Poli(vinil álcool) para Desidratação de Glicerol por Pervaporação.** *UFRGS* **8**, (2019).
 42. Teno, J., González-Gaitano, G. & González-Benito, J. **Poly (ethylene-co-vinyl acetate) films prepared by solution blow spinning: Surface characterization and its relation with E. coli adhesion.** *Polym. Test.* **60**, 140–148 (2017).
 43. Stülpe, S. & De Carvalho, L. M. **Application of photolysis in food research.** *Rev. Virtual Quim.* **7**, 278–291 (2015).
 44. Alibaba - Electrospinning. (2019). Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/nanofiber-electrospinning-system->

- 60714051338.html?spm=a2700.8699010.normalList.55.65e6db52EMf8ZW.
(Acesso em 10 de novembro de 2019)
45. Americanas - aerógrafo. Disponível em:
https://www.americanas.com.br/produto/19281238/aerografo-cromado-3-pecas-0-35mm-mp-1001-wimpel?WT.srch=1&acc=e789ea56094489dff798f86ff51c7a9&epar=bp_pl_00_go_pla_casaconst_geral_gmv&gclid=CjwKCAiAh5_uBRA5EiwASW3langchHgMcC9yr1JrGwcQBuhIPnsHw_9iXf7NZ-h2m. (Acesso em 10 de novembro de 2019)
46. Dutra Máquinas. (2019). Disponível em:
https://www.dutramaquinas.com.br/p/compressor-de-ar-8-5-pes-24-litros-2-hp-cp8525-1c-7898439060824?gclid=CjwKCAiAh5_uBRA5EiwASW3lapK5fzbr0Ue_KMZf26aybBSWIVLbIpry0IHhHq_WzriW7VFIhtLSLBoCwDoQAvD_BwE. (Acesso em 10 de novembro de 2019)
47. Alibaba - PBAT. (2019). Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/100-biodegradable-plastic-pbat-ecoflex-polymer-granulate-pellets-from-basf-50009965273.html>. (Acesso em 10 de novembro de 2019)
48. Sigma Aldrich. Disponível em:
https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/t63002?lang=pt®ion=BR&gclid=CjwKCAiAqQTuBRBAEiwA7B66hXTXHr1txvXVv23c3BrGHu38RoF4psWTqBA8sM9iBFVq-To_3PkRoCd1QQAvD_BwE. (Acesso em 10 de novembro de 2019).
49. Meta Química. (2019). Disponível em:
<https://www.metaquimica.com/cloroformio-pa-acis-iso-1000ml-quimica-moderna-gold-controlado-policia-federal-formula-chcl3.html>. (Acesso em 10 de novembro de 2019).
50. Mercado Livre - lâmpada. (2019). Disponível em:
https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-831537344-lmpada-descarga-vapor-de-mercurio-250w-e40-_JM?quantity=1&variation=32986129837#position=1&type=item&tracking_id=3483c1e3-e9d7-4468-80bd-a606f72e2954. (Acesso em 10 de novembro de 2019).
51. Mercado Livre - filtro de quartzo. (2019). Disponível em:
https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-1196302478-tubo-de-quartzo-para-filtro-boyu-efu-10000-_JM?matt_tool=54652189&matt_word=&gclid=CjwKCAiAh5_uBRA5EiwASW3lasLiqHYaPLxiJX0FbuN6WCA52OQ0DALkvCRA6qGPDpJD3N3dbkTWyBoCY_YQAvD_BwE. (Acesso em 10 de novembro de 2019)