



LEONARDO ALMEIDA FREIRE

**ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS DE PRODUÇÃO
DE MANTAS NANOFIBROSAS DE BLENDS DE
POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) E
POLIVINILPIRROLIDONA POR FIAÇÃO POR SOPRO EM
SOLUÇÃO**

LAVRAS – MG

2021

LEONARDO ALMEIDA FREIRE

**ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS DE PRODUÇÃO
DE MANTAS NANOFIBROSAS DE BLENDA DE
POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) E
POLIVINILPIRROLIDONA POR FIAÇÃO POR SOPRO EM
SOLUÇÃO**

Monografia apresentada para obtenção de
título bacharel no curso de Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Lavras.

Orientador

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

LAVRAS – MG

2021

SUMÁRIO

1. Introdução.....	5
1.1. Justificativa.....	6
1.2. Contribuição do Trabalho.....	6
1.3. Objetivos	6
2. Referencial Teórico	7
2.1. História da técnica de <i>solution blow spinning</i>	7
2.2. Parâmetros de processo e variáveis de solução	8
2.2.1. Tratamento estatístico	8
2.2.2. Viscosidade.....	9
2.2.3. Tensão superficial.....	10
2.2.4. Concentração do polímero em solução	10
2.2.5. Massa molar e pressão do gás	11
2.2.6. Solvente.....	11
2.2.7. Distância de trabalho e distância de protusão.....	12
2.2.8. Taxa de injeção.....	13
2.3. Parâmetros uteis da eletrofiação	13
3. Metodologia	15
3.1. Materiais	15
3.2. Preparação das soluções poliméricas	15
3.3. Solution blow spinning.....	15
3.4. Delineamento experimental	16
3.5. Análise morfológica das fibras poliméricas.....	18
3.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	18
3.7. Difração de raios X (DRX)	18
4. Resultados e Discussão	19
4.1. Desenvolvimento do modelo estatístico para diâmetro das nanofibras poliméricas	19
4.2. Análise de caracterização das mantas nanofibras de PBAT/PVP: N7, N10 e N21...	26
5. Conclusão	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

RESUMO

O presente trabalho objetivou estudar os parâmetros de processamento da técnica SBS (solution blow spinning) sobre a formação de nanofibras de PBAT [poli(butileno-adipado-cotereftalato)] e PVP [poli(vinilpirrolidona)]. Foi aplicado o modelo estatístico Fatorial Fracionado 3^{4-1} , três níveis e quatro fatores, representados pela concentração de PVP (wt.%) sobre a matriz polimérica de PBAT, pressão do ar pressurizado (psi), distância de trabalho (cm) e taxa de alimentação (mL.h^{-1}). Os efeitos lineares e quadráticos foram analisados por gráfico de Pareto e verificados em modelo de superfície de resposta bem ajustados. A variável concentração de PVP e distância de trabalho apresentaram influência significativa sobre a obtenção de nanofibras. As mantas nanofibrosas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e apresentaram diâmetro médio variando de 164 a 656 nm. Dessa forma, uma maior concentração de PVP e uma menor distância de trabalho, resultou em menores valores no diâmetro médio de fibras. Além disso, na análise de difração de raios X, foi possível observar um aumento no grau de cristalinidade da blenda polimérica associada à técnica SBS, devido ao maior grau de empacotamento entre as moléculas poliméricas. No entanto, a redução no grau de cristalinidade das mantas nanofibrosas está associada à adição de PVP na matriz polimérica.

Palavras-chaves: SBS, blendas, polímeros, otimização, nanomateriais.

1. Introdução

O estudo e a produção de nanofibras recebem cada vez mais destaque devido a versatilidade de aplicações devido a maior área superficial e porosidade em escala nanométrica das mantas nanofibrosas¹. Essas propriedades possibilitam a produção de filtros eficientes contra materiais particulados,² produção de piezoelétricos leves e flexíveis para coleta de energia,³ utilização como anodos em baterias Lítio-Íon,⁴ e produção de *scaffolds* biomédicos para aplicação em engenharia de tecido ósseo.⁵

Nanofibras podem ser produzidas por técnicas como o *electrospinning* (ES), que se baseia em aplicar alta tensão sobre uma solução polimérica carregada, ejetada através de uma seringa conectada a uma agulha.⁶ A produção também pode ser realizada por *forcespinning*, que utiliza a força inercial centrífuga,⁷ ou pelo método de *solution blow spinning*, considerada uma inovação tecnológica na área de materiais nanoestruturados.⁸

A técnica de *solution blow spinning* (SBS) é baseada na combinação de elementos e modificação de parâmetros das técnicas *melt blowing* e ES, para produção mais rápida de fibras em escalas nano, sub- e micrométricas.⁸ A técnica de SBS consiste em dois canais concêntricos, sendo o mais interno conectado a uma bomba de seringa, que permite uma taxa constante de ejeção de solução polimérica a ser fiada, e a segunda conectada a um compressor de ar que gera a pressão necessária para promover uma alta velocidade no bocal, criando uma zona de baixa pressão que acelera a solução e a ejeta para um coletor.⁹⁻
¹¹ Durante o jateamento da solução polimérica, o solvente é evaporado, formando uma rede sólida de fibras a serem depositadas em coletor.

SBS é considerada uma técnica versátil de produção de fibras de materiais cerâmicos,^{12,13} compósitos¹⁴ e polímeros, que representam a maior parte dos estudos.^{15,16} A fiação por sopro surgiu para tentar suprir as limitações do ES em produzir nanofibras em larga escala. Nesse âmbito, o SBS atinge uma taxa de produção cerca de 30 vezes maior que o ES, mantendo uma faixa similar de diâmetros de fibras.¹⁷ Além disso, diferente do ES, o SBS não necessita de alta tensão ou coletor com característica de condução elétrica, fatores que somados a baixa produtividade, limitam a aplicabilidade comercial.¹⁸ Contudo, a técnica SBS apresenta poucos estudos no que se refere ao estudo das variáveis

de processo associada à formação mantas nanofibras de blendas poliméricas. Dessa forma, este trabalho objetivou realizar um estudo estatístico dos parâmetros da técnica *solution blow spinning* em relação a morfologia das nanofibras obtidas pela fiação da blenda de Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com diferentes concentrações de polivinilpirrolidona (PVP), através do método de superfície de resposta (RSM) e gráfico de Pareto baseado em delineamento fatorial fracionado $3^{(4-1)}$ foi utilizada para análise estatística dos efeitos dos parâmetros da técnica. A partir de um estudo estatístico é possível entender a influência dos parâmetros da técnica no produto formado, e aperfeiçoar o processo.

1.1. Justificativa

Como uma técnica nova de produção de nanofibras, o *solution blow spinning* demanda estudos quanto os efeitos dos parâmetros de produção na nanofibras formada, de forma que seja possível definir de maneira eficiente os parâmetros de produção baseado na propriedade desejada do produto final.

1.2. Contribuição do Trabalho

O trabalho faz o mapeamento dos resultados na variação dos parâmetros de processo nas propriedades da nanofibras produzida por blendas de PBAT e PVP. Dessa forma, pesquisadores que objetivam a utilização dessas blendas na forma de nanofibras podem se basear no trabalho para definir os parâmetros de processo a serem utilizados. Além disso, a partir desse trabalho é possível avaliar o comportamento das nanofibras conforme a variação dos parâmetros de forma generalizada, podendo ser considerado como referência para resultados utilizando outros polímeros.

1.3. Objetivos

O objetivo desse trabalho é avaliar estatisticamente a variação do diâmetro médio e desvio de diâmetros das fibras conforme alteração nos parâmetros de processo. Além disso, também objetiva-se avaliar as propriedades nas nanofibras formadas e a influência do diâmetro de fibra e do processo nas propriedades do material.

2. Referencial Teórico

2.1. História da técnica de *solution blow spinning*

Segundo Medeiros et al.⁸, a técnica de *solution blow spinning* (SBS) foi desenvolvida combinando elementos da eletrofiiação e *melt blowing*, como um método alternativo que, mantendo os diâmetros de fibra formada próximos aos formados por eletrofiiação, consegue uma velocidade de produção maior. Além disso, o SBS não requer uma fonte de alta voltagem, coletor condutor, e solventes com alta constante dielétrica. Dentre os objetivos do desenvolvimento dessa técnica estão prover um método para a produção de micro e nanofibras com diâmetros similares às fibras produzidas pro eletrofiiação, prover fibras com diversos componentes em seu exterior e interior, e futuramente utilizar fibras produzidas por esse método em aplicações médicas e não médicas.

O sistema de *solution blow spinning* (SBS) é apresentado detalhadamente na Figura 1.

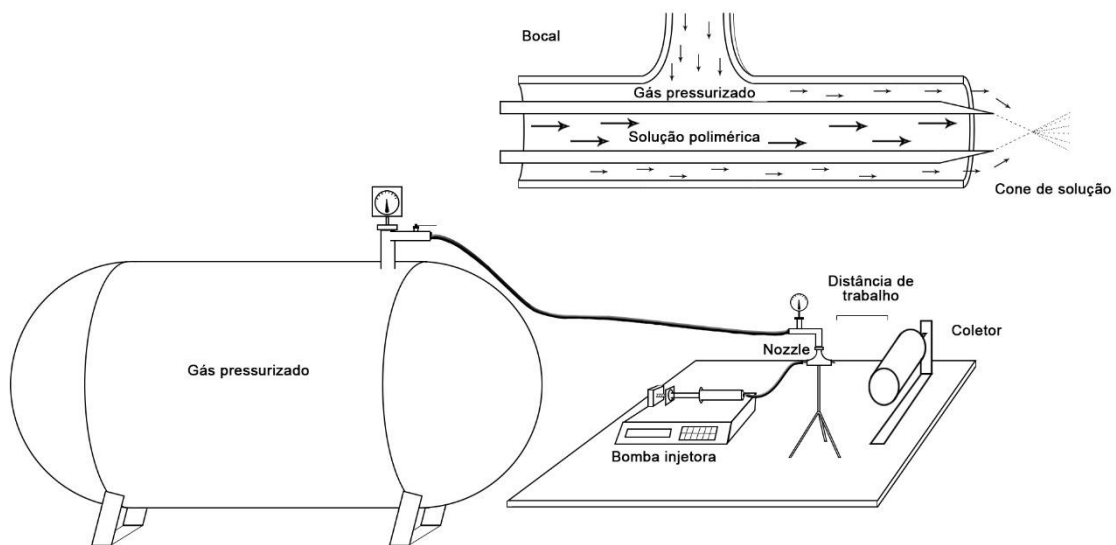


Figura 1. Ilustração esquemática da técnica de *solution blow spinning* (A) e representação da deformação da solução polimérica no processo de formação das fibras nos bicos concêntricos.

O SBS consiste em dois canais concêntricos, sendo um conectado a um compressor de ar e outro conectado a uma bomba de seringa. O canal conectado a bomba é responsável pela injeção de uma solução a ser fiada, normalmente uma solução polimérica composta por somente um polímero ou uma blenda polimérica. Enquanto o canal conectado ao

compressor é responsável por gerar uma pressão de ar suficiente para que a velocidade na saída do canal de ar seja alta, de forma que a região em que a solução é injetada tenha uma queda de pressão. Dessa forma, é criada uma força de arraste que acelera a solução e induz a formação de um cone, similar ao cone de Taylor formado no processo de electrofiação^{9-11,19}.

O processo também faz uso de coletor para a deposição da fibra formada no processo de jateamento, podendo esse consistir em um coletor plano e estático, ou cilíndrico e rotacional. Através da rotação do coletor, há o estiramento das fibras, de forma que sejam depositadas em uma direção preferencial, formando uma manta com fibras mais alinhadas²⁰. Alguns autores, como Rotta et al.²¹, optam por padronizar uma velocidade de rotação para o coletor.

Durante o jateamento, o solvente é rapidamente evaporado, formando uma rede de fibras que serão depositadas no coletor. Através da técnica de *solution blow spinning*, já foi possível produzir fibras de diferentes tipos de materiais, como cerâmicos, compósitos e polímeros, que representam a maior parte dos estudos¹⁵. Para Hofmann et al.²², a chave para o processo é o bocal dos canais e que ao utilizar o GDVN (*gas dynamic virtual nozzle-principle*), seria possível pela primeira vez controlar o jato e o diâmetro da fibra formada. Segundo seu trabalho, o formato do bocal determina a estabilidade do jato e pode ser utilizado para reduzir o seu diâmetro.

2.2. Parâmetros de processo e variáveis de solução

Grande parte dos estudos a respeito da técnica de *solution blow spinning* evidenciam a importância de parâmetros como a concentração dos polímeros na solução, viscosidade, tensão superficial e taxa de injeção da solução, pressão do ar, distância de trabalho e distância de protusão para a produção de micro e nanofibras. Esses parâmetros podem definir o diâmetro médio da fibra produzida, a ausência ou presença de beads e formação de zonas de filmes na fibra, a porosidade, a taxa de produção e a uniformidade das fibras formadas pelo processo de *solution blow spinning*.

2.2.1. Tratamento estatístico

A aplicação de análises estatísticas como a superfície de resposta pode ser importante para avaliar a influência das variáveis do processo nas propriedades do material

formado 9 . Em seu estudo, Parize et al.⁹ utilizaram o planejamento de *Box-Behnken* de forma a gerar resultados o suficiente para avaliar as variáveis do processo com um número reduzido de amostras. O *Box-Behnken* é pensado para ter amostragem o suficiente para se estimar o erro e não usar graus de liberdade desnecessários. Nesse caso, o *Box-Behnken* foi utilizado para se estimar os principais efeitos e interações de três parâmetros de processo no *solution blow spinning* utilizando poli(ácido lático).

2.2.2. Viscosidade

A viscosidade está diretamente ligada com a concentração de polímero na solução, como demonstrado por Parize et al.²³, que estudou o comportamento reológico de diferentes concentrações de PLA (poliácido lático) em DMC (carbonato de dimetilo). Através de uma curva de viscosidade por concentração de PLA é possível observar três zonas, designadas como diluída, semidiluída e concentrada. Tal transição de diluída para semidiluída foi observada em 7% w/v de PLA em DMC, enquanto a transição de semidiluída para concentrada foi observada em 10%, sendo essas analisadas como sendo o ponto em que as cadeias poliméricas começam a se sobrepor, e o ponto em que o grau de emaranhamento aumenta, respectivamente. Após a produção de fibras com diferentes concentrações de polímero, Parize et al. ²³ obteve uma relação direta entre o aumento do diâmetro da fibra com o aumento da concentração, o que devido à análise realizada anteriormente, pode ser diretamente ligado ao aumento da viscosidade da solução.

Ao trabalhar com a produção de fibras de PVA (poli(álcool vinílico)) usando água como solvente, Santos et al.¹¹ também encontrou relações diretas entre a concentração e o diâmetro da fibra. Ao aumentar a concentração de PVA de 16% w/v para 20% w/v, foi observado um aumento de $450 \pm 155\text{nm}$ para $1040 \pm 440\text{nm}$. Além disso, também constatou a relação entre a massa molar do polímero e o diâmetro da fibra, reportando dificuldades em obter fibras de um PVA com o dobro de massa molar do utilizado anteriormente mantendo os mesmos parâmetros, tendo na média de diâmetros das poucas fibras formadas um aumento considerável.

A partir da fiação de blendas de PLA/PEG em diferentes razões, Paschoalin et al. ²⁴ também atribuíram a redução do diâmetro da fibra à redução da viscosidade da solução, uma vez que uma maior proporção de PEG (polietilenoglicol) na solução gerava uma simultânea redução na viscosidade e no diâmetro das nanofibras. Em seus estudos, aponta que a maior velocidade de transporte de fluido pelo bocal, devido a baixas viscosidades,

resulta em fibras mais estiradas e conseqüentemente mais finas. Seus resultados condizem com a análise, partindo de um diâmetro médio de $414,64 \pm 124,54$ nm para a razão 99:1 PLA:PEG até $205,61 \pm 65$ nm para a razão 80:20.

2.2.3. Tensão superficial

Para que a solução seja jateada, é necessário que a força de arraste criada seja superior a tensão superficial da solução. Assim, é necessária uma solução com baixa tensão superficial para facilitar a evaporação do solvente, que ao chegar ao coletor pode gerar zonas de formação de filmes indesejadas²⁵. Além disso uma força de arraste insuficiente, pode gerar jatos descontínuos, aumento no diâmetro das fibras, maior porosidade, formação de beads e fibras interconectadas.

2.2.4. Concentração do polímero em solução

Daristotle et al.²⁰, analisou a habilidade de formar fibras a partir de uma solução polimérica como sendo primariamente governada pelo emaranhamento entre as cadeias. Nesse contexto, o ponto crítico em que a cadeia começa a se sobrepor e se torna semidiluída é denominada concentração de sobreposição. Esse parâmetro é estimado através da expressão $c^* = \frac{6^{3/2}M_w}{8N_a\langle R^2 \rangle^{3/2}}$, em que $\langle R^2 \rangle$ representa a média quadrática do comprimento de ponta a ponta das moléculas, M_w a massa molar média e N_a o número de Avogadro. c^* representa então, o ponto em que o emaranhamento se torna significativa a ponto de estabilizar o jato de solução, superando as forças inertio-capilares que levam a formação de beads sob condições diluídas. Foi então proposto que a concentração de polímero em solução em torno de $10c^*$, se aproxima da concentração em que ao ser ultrapassada exclui-se a possibilidade de formação de beads.

Por meio de seu trabalho, Daristotle et al.²⁰ confirmaram que para valores de concentração acima de c^* há a formação de fibras por SBS, fibras com presença de beads em valores em torno de c^* e morfologias corpusculares para valores abaixo de c^* .

Kuk²⁶ et al., prepararam soluções de PU (poliuretano) com concentrações de 5, 10, 12 e 14 wt% em Dimetilformamida (DMF). Ao analisar as nanofibras formadas por essas soluções, constatou uma maior formação de beads para a solução de 5 wt%, porem com o aumento da concentração de PU houve o aumento gradual do diâmetro médio das fibras

formadas, saindo de 255 nm para a solução com 10 wt% para 468 nm para a solução de 14 wt%.

2.2.5. Massa molar e pressão do gás

Daristotle et al. ²⁰ também investigaram a influência da massa molar do polímero em solução para a formação de fibras e concluiu que massa molar do polímero em solução deve ser alta o suficiente para criar emaranhamento entre as cadeias poliméricas, produzindo um tempo de relaxação suficientemente alto para o polímero. Outros fatores avaliados foram a pressão utilizada no jateamento e o diâmetro do bocal utilizado. Uma pressão ótima para a formação de fibras é a que aproxima o fluido à velocidades próximas do começo do regime turbulento. Ao aumentar a pressão do gás, fibras com uma menor distribuição de diâmetro e maior consistência na morfologia são produzidas. Apesar disso, ultrapassar em excesso a pressão ótima pode causar uma queda de temperatura no equipamento devido a expansão do gás, levando a uma condição de má evaporação do solvente e formação de filmes no coletor, o que foi confirmado por Parize et al.⁹

Silva et al. ²⁷ concluíram que em seu trabalho o efeito da pressão de ar não foi significativo na variação do diâmetro da fibra, porém altera seu processo de formação. Pressões muito baixas não possibilitam que as fibras cheguem ao coletor de maneira adequada, podendo causar entupimentos. Apesar do pequeno efeito da pressão sobre o diâmetro da fibra, o efeito da pressão combinado à taxa de injeção de solução mostrou-se significativo, sendo responsável pela formação do jato e das forças de arraste que estiram a solução polimérica, formando as fibras.

2.2.6. Solvente

Segundo Oliveira et al. ²⁸, a interação entre solvente e polímero pode impactar na morfologia da fibra formada, principalmente pelo efeito na viscosidade e tensão superficial da solução. Ao analisar resultados de fiação de PLA/diclorometano, PLA/clorofórmio e PLA/dicloroetano, notou uma maior porosidade nas fibras produzidas a partir de diclorometano devido às diferenças de taxa de evaporação dos solventes. Ao analisar essas taxas, posteriormente, foi observado uma taxa muito maior para o diclorometano, responsável pela fibra de maior porosidade, confirmando a hipótese.

Ao utilizar um solvente de alta taxa de evaporação, é possível notar a formação de núcleo sólido no bocal que expelle a solução. Uma evaporação contínua do solvente nesse núcleo cria uma pressão de vapor interna que é aliviada pela formação de pequenos poros formados diretamente através do núcleo. Esse processo é sensível a umidade relativa ambiente maior que 30%. No caso de solventes com baixa pressão de vapor, o solvente simplesmente se difunde pela estrutura formada no bocal, não causando a formação de poros.

Dentre os solventes utilizados no trabalho, o dicloroetano apresentou a taxa de evaporação mais baixa, apresentando formação de beads e filme devido a presença de solvente junto à fibra que chegou ao coletor. Dessa forma, se faz necessária a utilização de uma maior distância de trabalho para garantir tempo suficiente para que o solvente evapore antes de alcançar o coletor.

O uso de diferentes solventes também ocasionou diferentes viscosidades entre as soluções. Isso pode ser explicado analisando os parâmetros de solubilidade de Hansen. Dentre os solventes utilizados, o clorofórmio foi responsável pela maior viscosidade nas soluções. Isso por que dentre os solventes, o clorofórmio é o que apresenta o maior δd e δh , indicando um maior grau interações de ligação de hidrogênio e ligações de van der Waals entre o solvente e o PLA. Esses resultados mesmo que diversos solventes sejam capazes de solubilizar PLA, cada um pode interagir com o polímero de maneira diferente e criar soluções com características únicas que podem impactar no processo de fiação e na morfologia da fibra.

2.2.7. Distância de trabalho e distância de protusão

Silva et al.²⁷ indicam que a distância de protusão tem pouca influência sobre o diâmetro médio da fibra ao comparar diâmetros de fibras produzidas com distância de protusão de 1, 1.5, 2, e 2,5 milímetros, não obtendo uma variação relevante nos diâmetros. Apesar disso, distâncias de protusão próximas de 0 milímetros e maiores que 3 milímetros ocorria a formação de resíduos em torno do bocal interno, ocasionando entupimentos.

Outro parâmetro importante durante a fiação é a distância de trabalho, pois através de sua regulagem é possível melhorar as condições de evaporação de solvente pelo acréscimo

no tempo entre a saída do bocal e a chegada no coletor. Além da distância de trabalho, também é possível a aplicação de uma fonte de calor durante o processo com a finalidade de acelerar a evaporação do solvente, como feito por Santos et al.¹¹. Essa fonte de calor pode ser originada de um aquecimento do ar comprimido, ou de uma chapa posicionada abaixo do coletor. Dessa forma, é possível ajustar a distância de trabalho para avaliar ou otimizar características da fibra sem a formação de filmes provenientes das curtas distancias. Ademais, um excesso na distância de trabalho causará a perda de material, que não atingirá o coletor, porém apresenta pouco efeito no diâmetro da fibra.

2.2.8. Taxa de injeção

Silva et al.²⁷ avaliaram diferentes condições de taxa de injeção de solução e concluiu que esse parâmetro não está diretamente ligado ao diâmetro da fibra produzida, mas tem forte influência produtividade. Quando a taxa de injeção é muito baixa, a solução não é fornecida adequadamente, resultando num jato instável. Assim, as mantas produzidas se tornam menos densas. Por outro lado, quando a taxa de injeção é muito alta, algumas gotas formadas pelo excesso de solução fornecida, se solidificam devido à alta taxa de evaporação de solvente e bloqueiam o bocal interno. Sendo assim, são necessárias taxas de injeção intermediárias que evitem ambos os problemas e produzam fibras com diâmetros adequados. Ademais, a taxa de injeção está fortemente ligada a condições como viscosidade e pressão.

2.3. Parâmetros uteis da eletrofiação

Devido a semelhança dos métodos, alguns parâmetros estudados para a eletrofiação podem ser uteis ao trabalhar com *solution blow spinning*. Dentre eles estão a distância de trabalho, taxa de injeção, umidade e temperatura do ambiente.

A umidade e temperatura do ambiente são fatores extremamente importantes na produção de micro e nanofibras, apesar de ainda não serem comumente considerados na literatura referente ao *solution blow spinning*. Em seu trabalho, Haider et al.²⁹ destacam os efeitos da temperatura e umidade na produção de fibras por eletrofiação. Utilizando PVA e PEO (polietileno glicol), foi observado que o diâmetro das fibras foi reduzido de 667nm para 161nm para o PVA, e de 252nm para 75nm para o PEO com o aumento da umidade de

4% para 60%. Aumentos maiores resultaram em fibras com aparecimento de beads e em alguns casos quase não foi possível realizar o processo.

3. Metodologia

3.1. Materiais

Os polímeros utilizados foram o poli(butileno adipado co-terefitalatoe) – PBAT (Ecoflex® (F-Blend C1200) adquirido da OEKO (SC, Brasil) de massa molar de $6,6 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$. Poli(vinilpirrolidona), massa molar de $360.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (CAS 9003-39-8), codificado como PVP-K360 obtido da Sigma-Aldrich (USA). Clorofórmio P.A. -ACS (CAS 67-66-3) foi adquirido da *LabSynth* (SP, Brazil), para solubilização dos polímeros.

3.2. Preparação das soluções poliméricas

As soluções poliméricas das blendas PBAT/PVP foram preparadas, variando a concentração de PVP nas formulações da matriz polimérica de PBAT, ou seja, 100:0, 80:20 e 60:40. Concentrações maiores de PVP não foram utilizadas devido à grande quantidade de amostras e aos parâmetros iniciais serem desenhados para o PBAT. Os polímeros foram solubilizados em clorofórmio, colocados em frasco com isolamento hermético. Em seguida, submetidos à agitação constante, durante 20 min. Todas as soluções poliméricas foram obtidas com 10 wt.% de concentração. O preparado das soluções foi realizado em condições ambientais.

3.3. Solution blow spinning

A técnica de SBS é constituído por um sistema simples formado por um compressor de ar pressurizado, bomba de ejeção acoplada à uma seringa de vidro (inerte aos diferentes tipos de solventes) (**Fig. 1A**).⁸ Ambos acoplados ao sistema de dois bicos concêntricos, interno e externo, como apresentado na **Fig. 1B**. O bico externo é responsável pelo fornecimento do ar comprimido. Enquanto o interno, formado por uma agulha em material inox, promove a ejeção da solução polimérica, a qual é controlada pela bomba. A formação das fibras ocorre devido a velocidade da rápida descompressão do ar, o qual irá interagir com a solução polimérica na saída do bico interno, formando um cone, segundo o princípio de Bernoulli.^{8,30} Dessa forma, ocorre a superação das forças de tensão superficial das soluções poliméricas, promovendo o arraste do cone, formando as fibras sólidas,^{8,30,31} sendo aderidas à superfície

do coletor em condição rotativa. O processo de fiação foi realizado sob condições ambientais de temperatura (35 ± 2 °C) e umidade relativa (UR) entre 65-70%.

3.4. Delineamento experimental

O delineamento experimental fatorial fracionário 3^{4-1} foi utilizado para avaliar a influência dos principais parâmetros da técnica de fiação por sopro (SBS) (concentração, pressão do ar pressurizado, distância de trabalho e taxa de fluxo da solução polimérica) sobre o diâmetro médio das fibras. Os intervalos entre as variáveis foram determinados a partir de testes preliminares de adequação da técnica, observando individualmente os fatores. Tais observações consistiam na potencialidade em produzir fibras pela técnica SBS. Os fatores foram avaliados em três níveis diferentes, igualmente espaçados, conforme descrito na **Tabela 1**. Dessa forma, o delineamento experimental proporcionou 27 combinações experimentais casualizadas para os quatro fatores avaliados (**Tabela 2**).

Tabela 1. Parâmetros de fiação por sopro e níveis utilizados no delineamento experimental fatorial fracionado 3^{4-1} .

Fator	Unidade	Nível		
		-1	0	+1
Concentração de PVP	wt.%	0	20	40
Pressão do ar	psi	20	40	60
Distância de trabalho	cm	5	20	35
Taxa de alimentação	mL.h ⁻¹	3	5	7

Os principais efeitos e interações dos parâmetros investigados, foram analisados pelos gráficos de Pareto e superfície de resposta mais ajustados, respectivamente. Além disso, foram aplicadas regressão multivariável e gráficos da Normal, afim de identificar os fatores e interações estatisticamente significativos para o processo de obtenção de nanofibras homogêneas. As análises foram realizadas através do programa *Statistica*®.

Tabela 2. Planejamento fatorial 3^{4-1} para as variáveis codificadas: concentração dos polímeros de formação das blendas (wt.%), pressão do ar pressurizado (psi), distância de trabalho (cm) e taxa de alimentação da solução polimérica (mL.h⁻¹).

Amostra	Concentração (wt.%)		Pressão do ar (psi)	Distância de trabalho (cm)	Taxa de alimentação (mL.h ⁻¹)
	PVP	PBAT			
N1	40	60	20	35	5
N2	40	60	40	35	3
N3	40	60	60	35	7
N4	40	60	20	20	7
N5	40	60	40	20	5
N6	40	60	60	20	3
N7	40	60	20	5	3
N8	40	60	40	5	7
N9	40	60	60	5	5
N10	20	80	20	5	7
N11	20	80	40	5	5
N12	20	80	60	5	3
N13	20	80	40	20	3
N14	20	80	20	20	5
N15	20	80	60	20	7
N16	20	80	40	35	7
N17	20	80	20	35	3
N18	20	80	60	35	5
N19	0	100	20	5	5
N20	0	100	60	5	7
N21	0	100	40	5	3
N22	0	100	20	20	3
N23	0	100	60	20	5
N24	0	100	40	20	7
N25	0	100	20	35	7
N26	0	100	60	35	3
N27	0	100	40	35	5

3.5. Análise morfológica das fibras poliméricas

A morfologia das mantas nanofibrosas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (model EVO® 40XVP (Leo *Electron Microscopy* Ltd., Carl Zeiss, Cambridge, UK). As amostras das fibras foram colocadas em stubs de alumínio e submetidas a revestimento com ouro (*Bruker and cryosystem Gatan*, Alto 1000, Massachusetts, EUA). O diâmetro médio das fibras foi calculado utilizando o software Image J (*National Institutes of Health, Bethesda, MD*) para obtenção de 100 medidas randômicas. Em seguida, foi aplicada a ANOVA para avaliar os valores médios e os desvios padrões.

3.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras foram obtidos no espectrômetro com transformada de Fourier (*Bruker Vertex 50A*), utilizando o método de reflectância total atenuada (ATR). A análise foi conduzida na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} e 32 *scans*. Para as análises de intensidades dos picos dos espectros no IR, foram utilizados os picos característicos de maior intensidade da matriz polimérica (PBAT) e aplicadas nas equações 1 e 2.

$$R_{x,y} = \frac{I_x}{I_y} \quad (1)$$

$$P_{xy} = \frac{R_{x,y-filme}}{R_{x,y-fibra}} \quad (2)$$

3.7. Difração de raios X (DRX)

O estudo do grau de cristalinidades das amostras foi realizado em difratômetro de raios X (*Shimadzu XRD-600*) com radiação de Cu-K α ($\lambda = 0,154056 \text{ \AA}$), com voltagem de 30 kV e 30 mA, com taxa de varredura de 2 $^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, na faixa $2\theta = 5^\circ$ a 60° . Para os cálculos dos picos de difração foi analisado através da função *Lorentz-Gaussian* utilizando o software Origin 9.0 (Origin Lab, USA).

O filme de PBAT utilizado foi formado a partir de prensagem..

4. Resultados e Discussão

4.1. Desenvolvimento do modelo estatístico para diâmetro das nanofibras poliméricas

Segundo Medeiros et al.,⁸ a técnica de SBS é simples e versátil quanto ao uso de solventes e diferentes tipos de superfícies de deposição das nanofibras, em relação a *electrospinning*. Além disso, é dependente de parâmetros como concentração da solução polimérica, pressão do gás pressurizado, distância de trabalho e vazão da ejeção da solução polimérica para obtenção de nanoestruturas.⁹ A **Figura 2** apresenta a significância dos parâmetros analisados da técnica SBS durante o processamento das blendas de PBAT/PVP, através da avaliação de efeito padronizado apresentado no gráfico de Pareto.

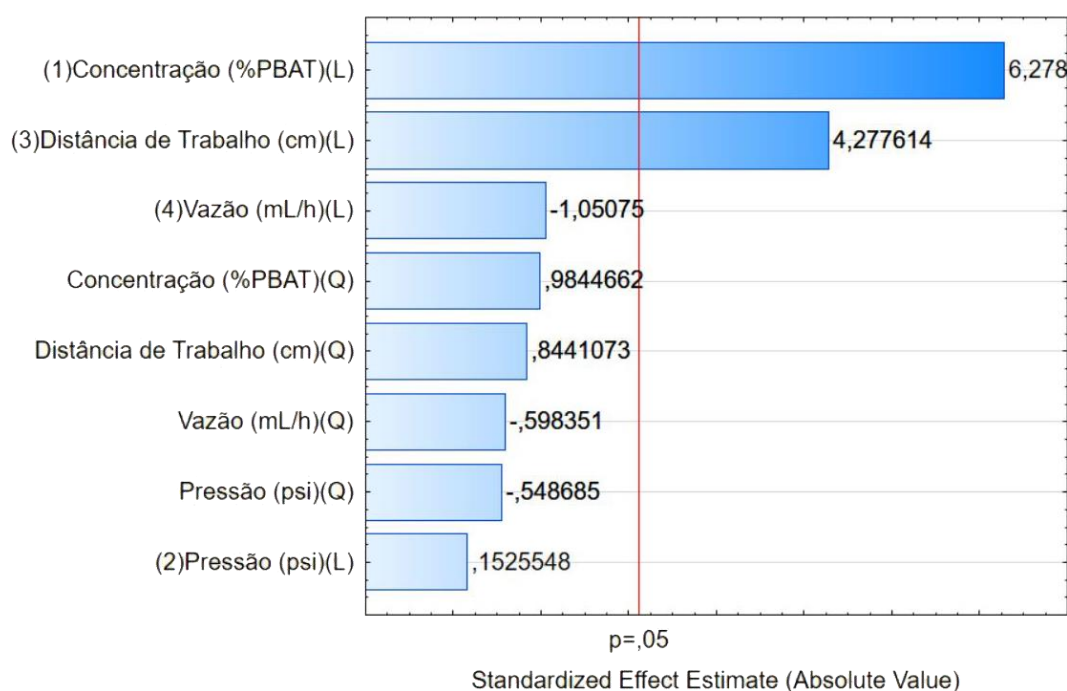


Figura 2. Efeitos padronizados dos parâmetros da técnica SBS para fiação do PBAT com PVP em diferentes concentrações em relação ao diâmetro médio das fibras

A **Figura 2** apresenta a concentração (proporções entre PBAT:PVP nas blendas) e a distância de trabalho (distância entre protusão da agulha e a superfície do coletor) como sendo os parâmetros mais significativos nos valores do diâmetro médio das fibras (p

>0,05). A massa molar polimérica relacionada à concentração dos polímeros na blenda PBAT/PVP é relatada como influenciadora na formação de fibras poliméricas pela técnica SBS.¹¹ Santos et al.¹¹ observaram em seus experimentos com nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA), 49.000 e 118.000 g.mol⁻¹, sob concentração constante de polímero em solução, que o aumento na massa molar proporcionou um aumento no diâmetro médio das fibras formadas por *solution blow spinning*. Os autores também observaram que o aumento na viscosidade e no tempo de evaporação de solvente (distância de trabalho) proporcionou aumentos no diâmetro.

O uso de massas molares grandes proporciona um emaranhamento entre as cadeias poliméricas, promovendo um tempo de relaxação relativamente alto para o polímero, gerando modificação do diâmetro das fibras.²⁰ Por outro lado, Fortunato et al.³² ao analisarem blendas de poli(flúoreto de vinilideno co-hexafluoropropileno) (PVDFhfp) e poli(etileno glicol) (PEG) variando de 550 a 100.000 g.mol⁻¹ para produção de nanofibras por *electrospinning*, observaram que o aumento da massa molar de PEG na blenda, promoveu o aumento no diâmetro médio de fibras formadas, variando de 500 a 1200 nm. O mesmo fenômeno foi observado neste trabalho, sendo o PVP um polímero de menor massa molar que o PBAT utilizado, o aumento da sua proporção nas blendas também resultou numa redução na massa molar do sistema, e conseqüentemente, no diâmetro médio de fibras, de 480 nm (0 wt.% de PVP) para 240 nm (40 wt.% de PVP).

A distancia de trabalho, também apontada pelo diagrama de Pareto, apresentou influência significativa no diâmetro médio das fibras, tem relação direta com a morfologia das fibras, uma vez que esse fator é responsável por proporcionar o tempo adequado para o solvente evaporar e se desconectar das fibras formadas antes de alcançar o coletor.⁸

Os demais parâmetros analisados (pressão e vazão de ejeção), com base no gráfico de Pareto (**Figura 2**), não apresentaram influência no diâmetro médio das mantas nanofibras da blenda PBAT/PVP. Contudo, a literatura mostra que todos os parâmetros de processamento de fiação por sopro são influenciadores.^{8,9,31}

A análise das mudanças simultâneas dos parâmetros de fiação por SBS, apresentadas na **Figura 3**, indicam que o diâmetro médio das nanofibras PBAT/PVP depende principalmente das mudanças de concentração de PVP na matriz polimérica de PBAT, e

da distância de trabalho utilizada. Por outro lado, também houveram influencias da variação de taxa de injeção e pressão de ar nos diâmetros médios das fibras, porém com intensidades mais brandas.

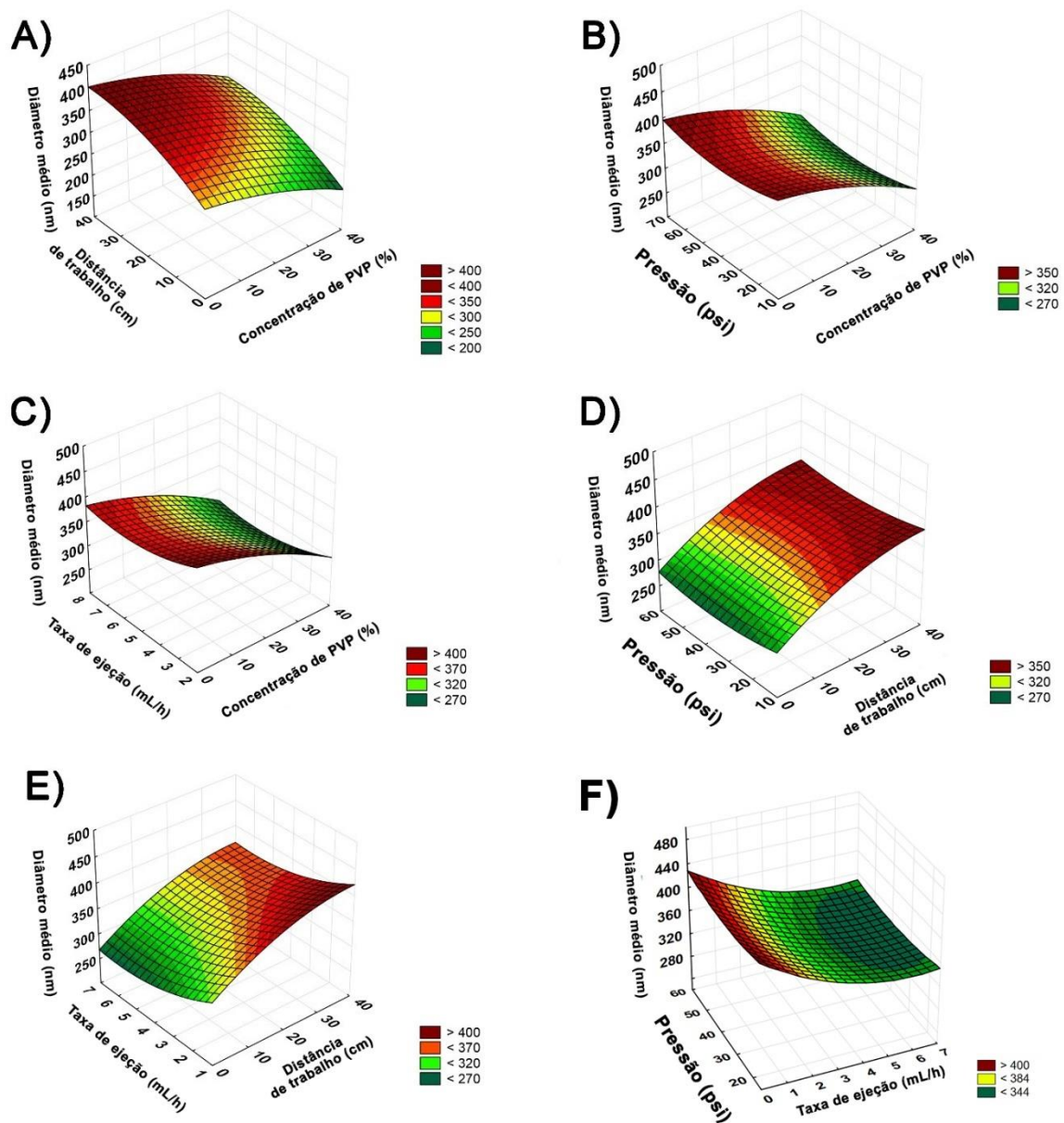


Figura 3. Superfícies resposta ajustadas com diâmetro médio das nanofibras de PBAT/PVP em função da concentração (wt.% de PVP) e distância de trabalho (A), concentração (wt.% de PVP) e pressão (B), concentração (wt.% de PVP) e taxa de injeção (C), distancia de trabalho e pressão (D), distância de trabalho e taxa de injeção (E), e pressão e taxa de injeção (F).

A **Figura 4** apresenta as micrografias do MEV das nanofibras obtidas e os respectivos diâmetros médios \pm desvio padrão. As micrografias estão codificadas de acordo com a

Tabela 2 quanto aos fatores analisados [concentração (wt.% de PBAT), pressão do ar pressurizado (psi), distância de trabalho (cm) e taxa de injeção (mL.h⁻¹)] e três níveis (-1, 0 e +1) do delineamento fatorial fracionado 3⁴⁻¹ (**Tabela 1**).

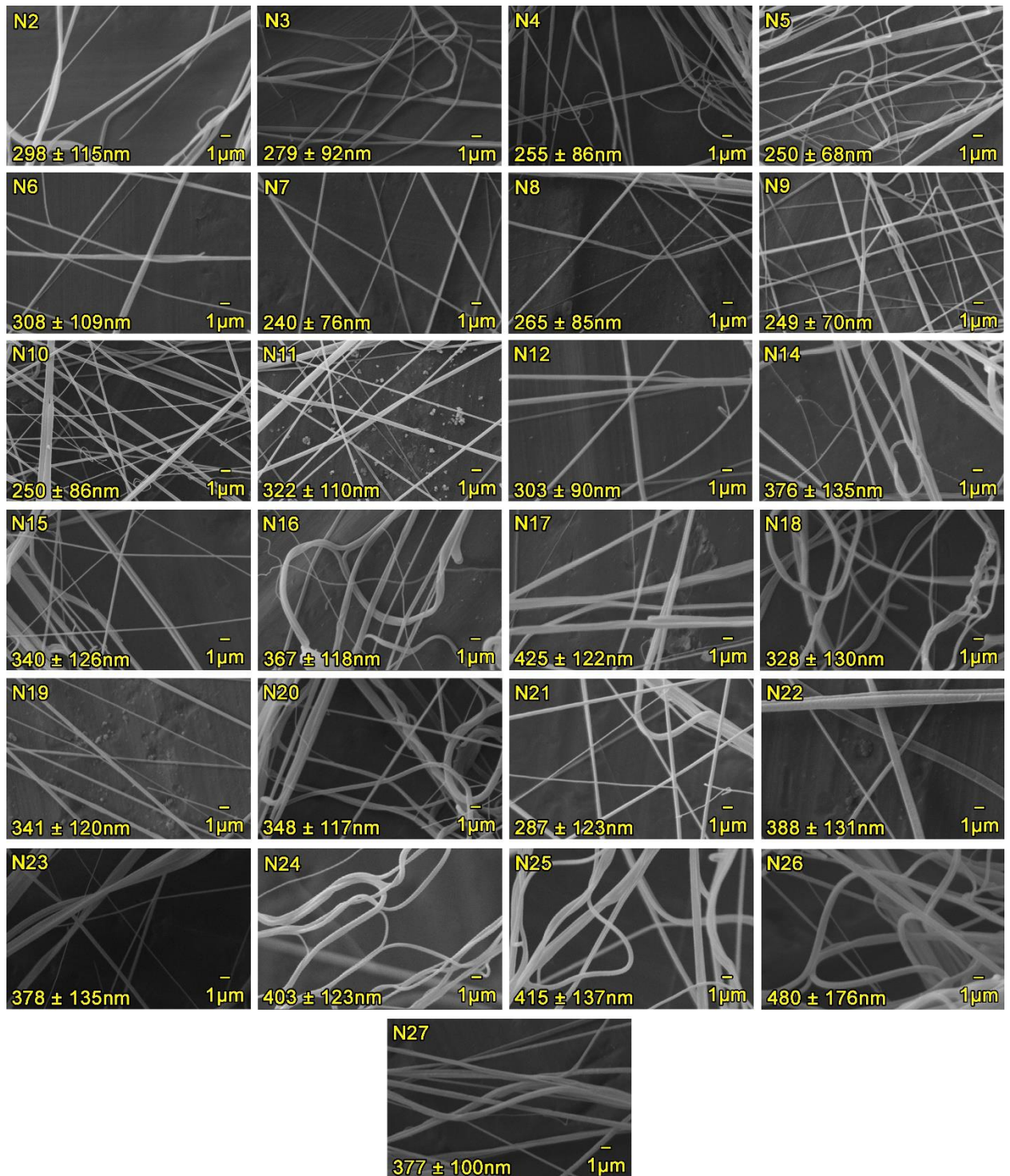


Figura 4. Micrografias das nanofibras de PBAT com diferentes concentrações de PVP obtidas com variação nos parâmetros do SBS (concentração, pressão, vazão de

alimentação e distância de trabalho). Os tratamentos N1 e N13 não apresentaram formação de nanofibras.

A técnica do SBS proporciona a formação de fibras submicrométricas e nanométrica.^{30,33} Neste caso, as nanofibras apresentaram valores randômicos dos diâmetros (**Figura 4**), variando de 164 a 656 nm. Além disso, pode-se observar a ausência de formação de beads. A literatura relata a necessidade em manter os parâmetros em níveis aceitáveis para que haja um fluxo constante da solução polimérica durante o processo de fiação.^{11,20,23,24,26} O processo de fiação por sopro das mantas nanofibrosas N7 (valores mínimos de concentração e distância de trabalho) e N26 (valores máximos de concentração e distância de trabalho), apresentaram diâmetro médio de 240 ± 76 nm e 480 ± 176 nm, respectivamente.

Durante o processo de fiação por sopro, ocorre dispersão das fibras no ambiente, principalmente quando relacionado ao parâmetro da distância de trabalho, onde a menor distância de trabalho pode proporcionar menores espaços para esta dispersão, desta forma, ocorre o aumento da quantidade de fibras coletadas e redução de emaranhamento das fibras poliméricas, gerando baixa randomização nos diâmetros e resultando em valores reduzidos no desvio padrão do diâmetro médio da manta nanofibrosa (**Figura 5**).

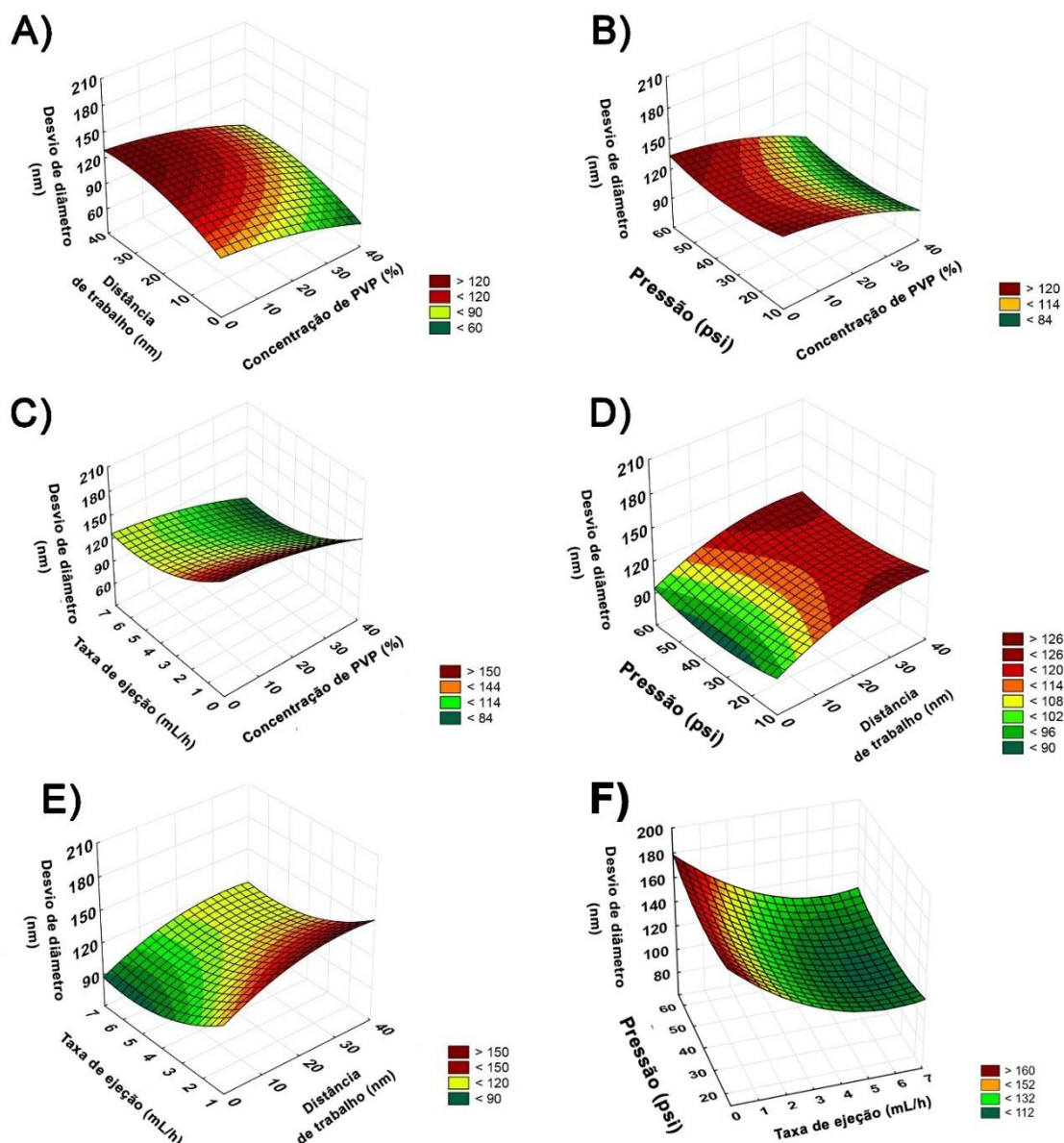


Figura 5. Superfícies resposta ajustadas com desvio padrão médio dos diâmetros das nanofibras de PBAT/PVP em função da concentração (wt.% de PVP) e distância de trabalho (A), concentração (wt.% de PVP) e pressão (B), concentração (wt.% de PVP) e taxa de injeção (C), distancia de trabalho e pressão (D), e distância de trabalho e taxa de injeção (E), e pressão e taxa de injeção (F).

A **Figura 5** mostra que a análise dos desvios padrões médios dos diâmetros das fibras acompanha a análise realizada para o diâmetro médio das fibras obtidas por SBS (**Figura 4**). Além disso, pode ser observado que a distâncias de trabalho menores proporcionam menores dispersões das fibras no meio ambiente, gerando valores randômicos reduzidos.

Dessa forma, fatores como pressão e taxa de injeção tiveram baixa influencia no desvio padrão médio nos diâmetros de fibra.

A **Figura 6A** apresenta os valores dos diâmetros das fibras observados comparados aos valores esperados e um coeficiente de correlação linear calculado ($R^2 = 0,8032$). Pode ser observado que os valores obtidos apresentam boa conformidade em relação aos previstos, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente linear (R^2), ainda que seja apresentado um grau randômico nas nanofibras formadas por SBS, como descrito na literatura.^{8,30,31,34}

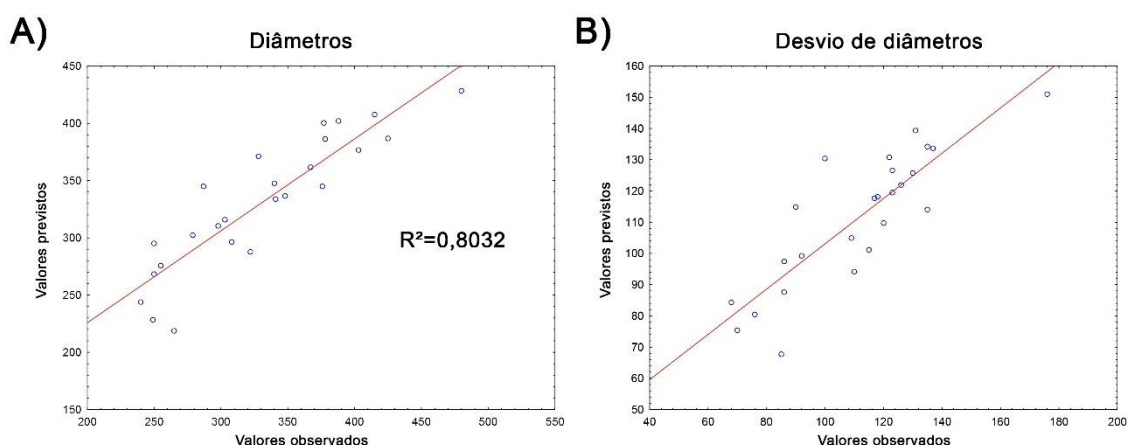


Figura 6. Avaliação do modelo de superfície de resposta: (A) diâmetro médio das nanofibras em relação aos resultados previsto no modelo estatístico formado e (B) probabilidade normal dos resíduos estudentizados.

A verificação de suposta normalidade apresentada na **Figura 6B**, no gráfico de probabilidade dos resíduos estudentizados, indica normalização no termo de erro, tendo em vista que os resíduos apresentaram um perfil linear. Dessa forma, validando a avaliação de proximidade entre resultados previstos e obtidos. A partir desse ponto, as caracterizações serão realizadas para as principais amostras, escolhidas a partir dos menores diâmetros, sendo elas N7, N10 e N21 com 40 wt.%, 20 wt.% e 0 wt.% de PVP, respectivamente.

4.2. Análise de caracterização das mantas nanofibrosas de PBAT/PVP: N7, N10 e N21

A técnica de difração de raios X é uma ferramenta não destrutiva utilizada para determinação de grau de cristalinidade dos materiais. Essa consiste em avaliar uma manifestação da distribuição da densidade de elétrons em uma rede via raios X dispersos.^{35,36} A **Figura 7** apresenta os difratogramas das amostras de PBAT, PVP e mantas nanofibrosas das blendas, enquanto a cristalinidade das amostras, obtidas por deconvolução, pode ser observada na **Tabela 4**.

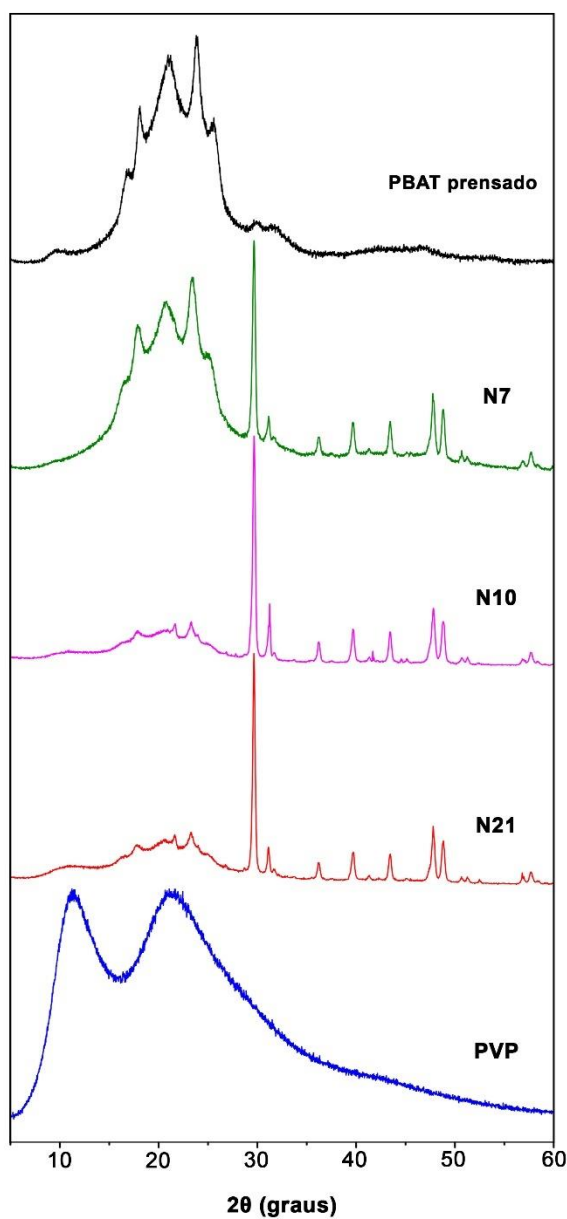


Figura 7. Padrões de DRX para as nanofibras poliméricas de PBAT e as blendas com PVP.

Tabela 3. Resultados das análises de difratogramas.

Amostra	Wt.% PVP	Grau de cristalinidade (%)
PBAT prensado	0	39,75
N21	0	43,06
N10	20	33,87
N7	40	30,17

A **Figura 7** apresenta os picos característicos do PBAT, em 16,7°, 18,1°, 21,0°, 23,8° e 25,6°, sendo relatados na literatura como correspondentes aos planos cristalinos (011), (010), (110), (100) e (111), respectivamente.^{37,38} Contudo, com o aumento da concentração de PVP, ocorre o aumento do halo amorfo nos difratogramas das amostras de nanofibras, dificultando a identificação dos picos característicos da matriz polimérica de PBAT, entre 10° e 30°.

O aparecimento de novos picos cristalinos nas nanofibras, entre 35° e 60°, podem ser decorrentes do processo de produção das nanofibras, e não são observadas no difratograma do PBAT prensado. Dessa forma, acredita-se que novas estruturas cristalinas podem ter sido formadas devido ao estiramento sofrido pelas nanofibras, induzindo ao ordenamento das moléculas poliméricas. Isso pode ser observado pelo maior grau de cristalinidade do PBAT das nanofibras em comparação com o PBAT prensado (**Tabela 3** – amostras N21 e PBAT prensado).

Além disso, com a incorporação do PVP na nanofibras, observa-se a redução do grau de cristalinidade, já que, a característica amorfa do polímero (PVP) causa impedimento na organização das cadeias poliméricas, afetando diretamente a mobilidade das mesmas.^{38,39}

A espectroscopia no infravermelho consiste em uma técnica de caracterização de materiais baseada na avaliação de vibrações moleculares, de forma que os grupos funcionais das moléculas são associados a bandas de absorção características.⁴⁰ Os espectros IR das mantas nanofibrosas são apresentados na Figura 6. Além disso, a **Tabela 4** apresenta a relação entre intensidades para os espectrogramas de PBAT e da manta N100.

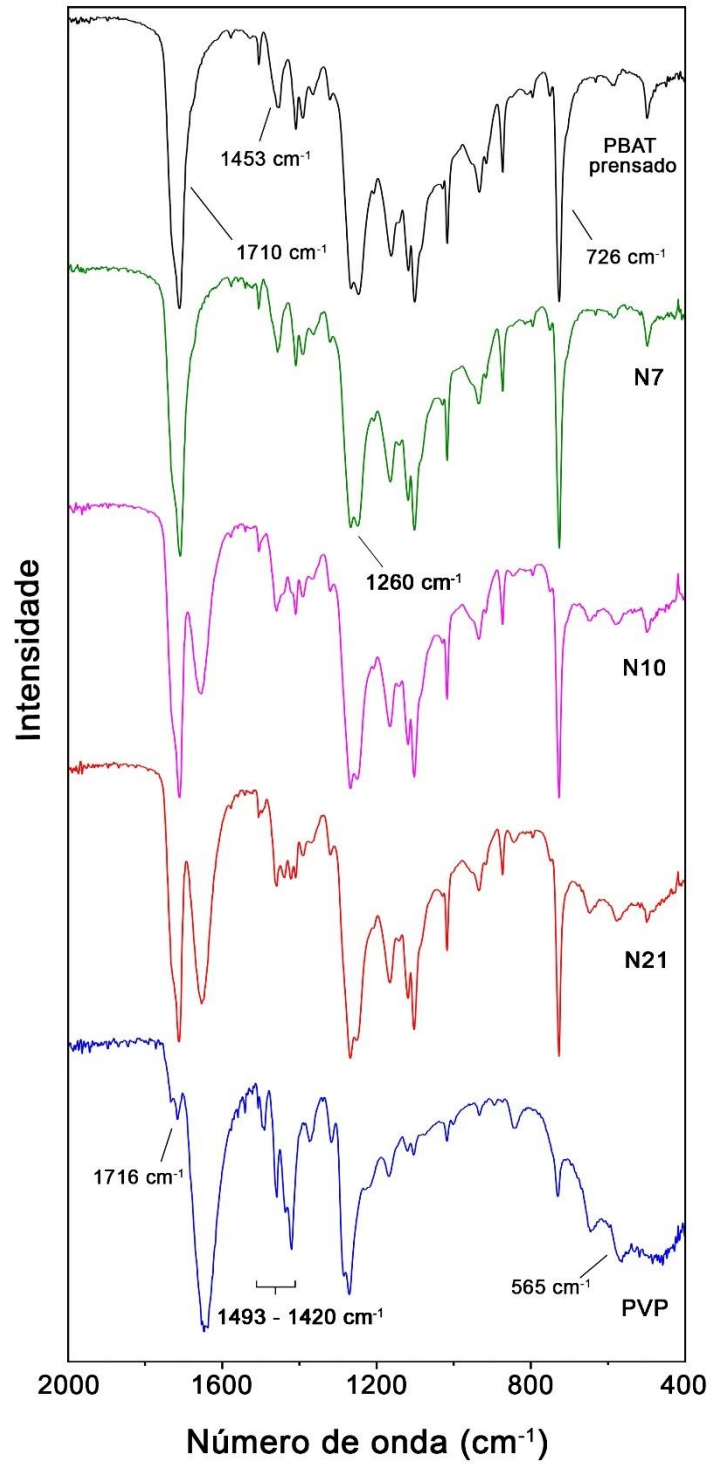


Figura 8. Espectros de IR das nanofibras de PBAT com diferentes concentrações de PVP: 0, 20 e 40 wt%.

Tabela 4. Proporção entre intensidades para PBAT prensado e manta nanofibrosa.

Razão entre intensidades nos picos para o PBAT prensado	Razão entre intensidades nos picos para a fibra	Proporção de aumento/redução entre as relações de intensidade
R _{1710,1453} -PBAT - 0,23	R _{1710,1453} -N21 - 0,21	P _{1710,1453} - 1,10
R _{1710,1260} -PBAT - 0,76	R _{1710,1260} -N21 - 0,66	P _{1710,1260} - 1,15
R _{1710,726} -PBAT - 0,90	R _{1710,726} -N21 - 0,87	P _{1710,726} - 1,04
R _{1453,1260} -PBAT - 3,23	R _{1453,1260} -N21 - 3,10	P _{1453,1260} - 1,04
R _{1453,726} -PBAT - 3,84	R _{1453,726} -N21 - 4,09	P _{1453,726} - 0,94
R _{1260,726} -PBAT - 1,19	R _{1260,726} -N21 - 1,32	P _{1260,726} - 0,90

A **Figura 8** apresenta o espectrograma característico do PBAT, através da identificação dos picos em 1710 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento no C = O do anel aromático;⁴¹ 1453 cm^{-1} , estiramento do grupo fenil;⁴¹ e, 726 cm^{-1} vibração de estiramento de 4 grupos CH₂ adjacentes.⁴² Em comparação com as nanofibras de PBAT, não houve nenhum tipo de deslocamento ou surgimento de novos picos. Contudo, ocorrem modificações nas proporções entre intensidades dos picos em 1710 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} e 1453 cm^{-1} , e 1260 cm^{-1} e 726 cm^{-1} , com 15%, 10% e 10%, respectivamente, Tabela 5. A alteração na intensidade está relacionada ao grau de entrelaçamento entre as moléculas. Uma vez que a alteração na cristalinidade pode aumentar ou reduzir o número de dobras realizadas pelas moléculas, gerando mudanças na intensidade dos picos devido a variação do número de grupos funcionais captados pelo feixe.⁴³ Na **Tabela 4**, observa-se pouca variação do grau de cristalinidade entre PBAT prensado e manta de nanofibras, em torno de 3,31%. Isso pode ter ocorrido devido aos parâmetros da técnica de fiação por sopro utilizados. Sendo assim, podem ser observadas variações de mesma escala nas relações de intensidade, com variação de até 15%.

Para o PVP, foram destacados os picos referentes ao estiramento do C=O em 1710 cm^{-1} ,⁴⁴ às vibrações de estiramento da ligação C-N nos picos entre 1493 e 1420 cm^{-1} ,^{44,45} e à dobra no grupo N-C=O em 565 cm^{-1} ,⁴⁴ como apresentado na **Figura 8**. O comportamento entre as intensidades dos picos conforme a adição de PVP nas fibras está apresentado na **Tabela 5**.

Tabela 5. Proporção entre intensidades para picos de PBAT nas nanofibras N21, N10 e N7 com 0 wt.%, 20 wt.% e 40 wt.% de PVP.

Razão entre intensidades nos picos para fibras N21	Razão entre intensidades nos picos para fibras N10	Razão entre intensidades nos picos para fibras N7	Proporção de aumento/redução entre as relações de intensidade N21/N10	Proporção de aumento/redução entre as relações de intensidade N21/N7
R _{1710,1453-N21} - 0,21	R _{1710,1453-N10} - 0,35	R _{1710,1453-N7} - 0,51	P _{1710,1453-N10} - 0,61	P _{1710,1453-N7} - 0,42
R _{1710,1260-N21} - 0,66	R _{1710,1260-N10} - 0,92	R _{1710,1260-N7} - 1,12	P _{1710,1260-N10} - 0,72	P _{1710,1260-N7} - 0,59
R _{1710,726-N21} - 0,87	R _{1710,726-N10} - 1,00	R _{1710,726-N7} - 1,10	P _{1710,726-N10} - 0,86	P _{1710,726-N7} - 0,79
R _{1453,1260-N21} - 3,10	R _{1453,1260-N10} - 2,64	R _{1453,1260-N7} - 2,21	P _{1453,1260-N10} - 1,17	P _{1453,1260-N7} - 1,40
R _{1453,726-N21} - 4,09	R _{1453,726-N10} - 2,90	R _{1453,726-N7} - 2,18	P _{1453,726-N10} - 1,41	P _{1453,726-N7} - 1,88
R _{1260,726-N21} - 1,32	R _{1260,726-N10} - 1,10	R _{1260,726-N7} - 0,99	P _{1260,726-N10} - 1,20	P _{1260,726-N7} - 1,34

Na **Tabela 5** podem ser observadas, durante a formação das blendas de PBAT/PVP, diferenças entre proporções (aumento ou redução) dos principais picos conforme a adição de PVP. A alteração das intensidades sugere um aumento na interferência das vibrações nos principais grupos presentes na molécula de PBAT, conforme a adição de PVP. Tais variações nas intensidades podem estar relacionadas à miscibilidade da blenda, força e extensão das ligações de hidrogênio presentes e grau de cristalinidade do polímero formado. ^{43,46}

O aumento da concentração de PVP na blenda, aumentam-se também a proporção entre intensidades dos picos, com uma variação de até 88% para N7 (com 40 wt.% de PVP), e até 41% para N10 (com 20 wt.% de PVP). Sendo assim, a maior variação na cristalinidade ocorre conforme o aumento da quantidade de PVP na blenda, como apresentado na **Tabela 4**.

5. Conclusão

O modelo estatístico Fatorial Fracionado 3^{4-1} utilizado para investigar a relação e influência dos parâmetros da técnica *Solution Blow Spinning* (SBS) sobre a formação de nanofibras, mostrou-se eficiente para o processo de otimização da técnica no que se refere às blendas poliméricas com PBAT e PVP. A partir dos dados obtidos, foi possível determinar que para a condição de otimização de produção de nanofibras de PBAT, visando a obtenção de baixos diâmetros médios das fibras e baixa dispersividade de diâmetros (valores reduzidos de desvio padrão), os parâmetros que se mostram eficientes e ideal, para esta condição experimental, foram a baixa distância de trabalho e altas concentrações de PVP na matriz polimérica de PBAT, minimizando a massa molar do sistema. A condição ótima para obtenção de nanofibras (menores diâmetros) foi a amostra N7 com 40 wt.% de PVP, 20 psi, 5 cm e 3 mL.h⁻¹.

A amostra N7 apresentou valores minimizados no desvio padrão médio dos diâmetros das nanofibras, gerando nanoestruturas mais homogêneas (redução no valor randômico). A relação direta entre a variação de diâmetros e desvio nos diâmetros é de grande importância em aplicações como filtros e purificadores, que dependem de diâmetros baixos e homogêneos, simultaneamente. Além disso, observa-se que ao passar pelo processo de fiação, o material adquiriu uma maior cristalinidade em relação à sua forma prensada. As nanofibras formadas tiveram sua cristalinidade reduzida conforme o aumento da concentração de PVP na blenda. Esses fatores são importantes para avaliação dos tipos e áreas de aplicação das nanoestruturas obtidas, como: produtos biodegradáveis, em que uma maior cristalinidade pode aumentar o tempo de degradação dos polímeros. Dessa forma, é importante manter um controle estatístico das variáveis do processo a fim de controlar e entender as propriedades do produto final, viabilizando diferentes aplicações. Este estudo mostrou que os parâmetros da técnica SBS e os níveis das variáveis do processo podem promover adaptação da morfologia da fibra quanto ao diâmetro médio obtido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wojasiński, M.; Pilarek, M.; Ciach, T. *Polish Journal of Chemical Technology* **2014**, *16*, 43.
2. Song, J.; Liu, Z.; Li, Z.; Wu, H. *RSC Advances* **2020**, *10*, 19615.
3. Nguyen, D.-N.; Yu, S. M.; Moon, W. *Journal of Applied Polymer Science* **2018**, *135*, 46440.
4. Li, Z.; Zhang, J.; Shu, J.; Chen, J.; Gong, C.; Guo, J.; Yu, L.; Zhang, J. *Journal of Power Sources* **2018**, *381*, 1.
5. Van Hong Thien, D.; Hsiao, S. W.; Ho, M. H.; Li, C. H.; Shih, J. L. *Journal of Materials Science* **2013**, *48*, 1640.
6. He, H.; Gao, M.; Torok, D.; Molnar, K. *Polymer* **2020**, *190*, 122247.
7. Padron, S.; Fuentes, A.; Caruntu, D.; Lozano, K. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 024318.
8. Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *113*, 2322.
9. da Silva Parize, D. D.; Foschini, M. M.; de Oliveira, J. E.; Klamczynski, A. P.; Glenn, G. M.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C. *Journal of Materials Science* **2016**, *51*, 4627.
10. Dias, Y. J.; Gimenes, T. C.; Torres, S. A. P. V.; Malmonge, J. A.; Gualdi, A. J.; de Paula, F. R. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, *29*, 514.
11. Santos, A. M. C.; Medeiros, E. L. G.; Blaker, J. J.; Medeiros, E. S. *Materials Letters* **2016**, *176*, 122.
12. Pessoa, A. L.; Raine, M. J.; Hampshire, D. P.; Namburi, D. K.; Durrell, J. H.; Zadorosny, R. *Ceramics International* **2020**, *46*, 24097.
13. Santos, A. M. C.; Mota, M. F.; Leite, R. S.; Neves, G. A.; Medeiros, E. S.; Menezes, R. R. *Ceramics International* **2018**, *44*, 1681.
14. Silva, V. D.; Simões, T. A.; Loureiro, F. J. A.; Fagg, D. P.; Figueiredo, F. M. L.; Medeiros, E. S.; Macedo, D. A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 14877.
15. Greenhalgh, R. D.; Ambler, W. S.; Quinn, S. J.; Medeiros, E. S.; Anderson, M.; Gore, B.; Menner, A.; Bismarck, A.; Li, X.; Tirelli, N.; Blaker, J. J. *Journal of Materials Science* **2017**, *52*, 9066.
16. Bilbao-Sainz, C.; Chiou, B.-S.; Valenzuela-Medina, D.; Du, W.-X.; Gregorski, K. S.; Williams, T. G.; Wood, D. F.; Glenn, G. M.; Orts, W. J. *European Polymer Journal* **2014**, *54*, 1.
17. Dadol, G. C.; Lim, K. J. A.; Cabatingan, L. K.; Tan, N. P. B. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 345602.

18. Liu, F.; Türker Saricaoglu, F.; Avena-Bustillos, R.; Bridges, D.; Takeoka, G.; Wu, V.; Chiou, B.-S.; Wood, D.; McHugh, T.; Zhong, F. *International Journal of Molecular Sciences* **2018**, *19*, 618.
19. Oliveira, J. E.; Moraes, E. A.; Costa, R. G. F.; Afonso, A. S.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Medeiros, E. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122*, 3396.
20. Daristotle, J. L.; Behrens, A. M.; Sandler, A. D.; Kofinas, P. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 34951.
21. Rotta, M.; Zadorosny, L.; Carvalho, C. L.; Malmonge, J. A.; Malmonge, L. F.; Zadorosny, R. *Ceramics International* **2016**, *42*, 16230.
22. Hofmann, E.; Krüger, K.; Haynl, C.; Scheibel, T.; Trebbin, M.; Förster, S. *Lab on a Chip* **2018**, *18*, 2225.
23. da Silva Parize, D. D.; de Oliveira, J. E.; Foschini, M. M.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133*, n/a.
24. Paschoalin, R. T.; Traldi, B.; Aydin, G.; Oliveira, J. E.; Rütten, S.; Mattoso, L. H. C.; Zenke, M.; Sechi, A. *Acta Biomaterialia* **2017**, *51*, 161.
25. Bonan, R. F.; Bonan, P. R. F.; Batista, A. U. D.; Perez, D. E. C.; Castellano, L. R. C.; Oliveira, J. E.; Medeiros, E. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134*.
26. Kuk, E.; Ha, Y.-M.; Yu, J.; Im, I.-T.; Kim, Y.; Jung, Y. C. *Macromolecular Materials and Engineering* **2016**, *301*, 364.
27. Silva, T. H.; Oliveira, J. E. de; Medeiros, E. S. de *Polímeros* **2015**, *25*, 229.
28. Oliveira, J.; Bricchi, G. S.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G. M.; Medeiros, E. S. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **2014**, *9*, 117.
29. Haider, A.; Haider, S.; Kang, I.-K. *Arabian Journal of Chemistry* **2015**.
30. Wojasiński, M.; Pilarek, M.; Ciach, T. *Polish Journal of Chemical Technology* **2014**, *16*, 43.
31. Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Medeiros, E. S. *Advances in Materials Science and Engineering* **2013**, *2013*, 1.
32. Fortunato, G.; Guex, A. G.; Popa, A. M.; Rossi, R. M.; Hufenus, R. *Polymer* **2014**, *55*, 3139.
33. Costa, D. L.; Leite, R. S.; Neves, G. A.; Santana, L. N. de L.; Medeiros, E. S.; Menezes, R. R. *Materials Letters* **2016**, *183*, 109.
34. Ray, S.; Lalman, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *169*, 116.
35. Katoch, A.; Sun, G.-J.; Choi, S.-W.; Byun, J.-H.; Kim, S. S. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *185*, 411.
36. Zhang, Y.; Chen, S.; Cai, Y.; Lu, L.; Fan, D.; Shi, J.; Huang, J.; Luo, S.-N. *Engineering* **2020**.
37. Li, X.; Tan, D.; Xie, L.; Sun, H.; Sun, S.; Zhong, G.; Ren, P. *Applied Clay Science* **2018**, *157*, 218.

38. Chivrac, F.; Kadlecová, Z.; Pollet, E.; Avérous, L. *Journal of Polymers and the Environment* **2006**, *14*, 393.
39. Kakran, M.; Sahoo, N. G.; Li, L.; Judeh, Z.; Panda, P. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2011**, *22*, 363.
40. Berthomieu, C.; Hienerwadel, R. *Photosynthesis Research* **2009**, *101*, 157.
41. de Castro, J. G.; Rodrigues, B. V. M.; Ricci, R.; Costa, M. M.; Ribeiro, A. F. C.; Marciano, F. R.; Lobo, A. O. *RSC Advances* **2016**, *6*, 32615.
42. Ruggero, F.; Carretti, E.; Gori, R.; Lotti, T.; Lubello, C. *Chemosphere* **2020**, *246*, 125770.
43. Angood, A. C.; Koenig, J. L. *Journal of Applied Physics* **1968**, *39*, 4985.
44. Borodko, Y.; Habas, S. E.; Koebel, M.; Yang, P.; Frei, H.; Somorjai, G. A. **2006**.
45. Sarkar, S.; Das, R. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *339*, 54.
46. Oliveira, J. E.; Moraes, E. A.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G. M.; Medeiros, E. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *129*, 3672.