

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Maria Helena dos Santos Araújo**

**ESTUDO DO EFEITO DO PLASMA ATMOSFÉRICO NAS  
MANTAS DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILA OBTIDAS  
PELO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO**

**Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**

  
Prof. Dr. Rodrigo Savio Pessoa  
Orientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava  
Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2018

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

**Divisão de Informação e Documentação**

Araújo, Maria Helena dos Santos

**Estudo do efeito do plasma atmosférico nas mantas de fibras de poliacrilonitrila obtidas pelo processo de eletrofiação** / Maria Helena dos Santos Araújo.

São José dos Campos, 2018.

68f.

Dissertação de mestrado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2018. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Savio Pessoa

1. Plasma. 2. Eletrofiação. 3. Poliacrilonitrila. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Estudo do efeito do plasma atmosférico nas mantas de fibras de poliacrilonitrila obtidas pelo processo de eletrofiação.

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

ARAÚJO, Maria Helena dos Santos. **Estudo do efeito do plasma atmosférico nas mantas de fibras de poliacrilonitrila obtidas pelo processo de eletrofiação**. 2018. 68f. Dissertação de (mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Maria Helena dos Santos Araújo

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo do efeito do plasma atmosférico nas mantas de fibras de poliacrilonitrila obtidas pelo processo de eletrofiação

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2018

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

Maria Helena dos Santos Araújo

Rua Tancredo Fazzi, nº156. Vila Antonio Augusto Luiz

CEP: 12287-400, Caçapava - SP

**ESTUDO DO EFEITO DO PLASMA ATMOSFÉRICO NAS  
MANTAS DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILA OBTIDAS  
PELO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO**

**Maria Helena dos Santos Araújo**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Gilberto Petraconi Filho	Presidente	- ITA
Prof. Dr.	Rodrigo Sávio Pessoa	Orientador	- ITA
Prof. Dr.	Homero Santiago Maciel	Membro interno	- ITA
Prof. Dr.	Bruno Vinícius Manzolli Rodrigues	Membro externo	- Universidade Brasil

**ITA**

Dedico este trabalho a minha família, professores e alunos que fizeram parte da minha vida  
nesses dois anos de mestrado.

## Agradecimentos

À Deus que me fez trilhar esse caminho.

A minha mãe Raimunda dos Santos Araújo por me apoiar nesses dois anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa pela oportunidade oferecida.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Lília Guerrini, Prof. Dr. Claudio Luiz Pardini e ao aluno de doutorado Eduardo Aragão, por todo o apoio para a realização dos experimentos e obtenção dos resultados.

A empresa Quimlab Soluções em Química pela doação da Poliacrilonitrila para a realização deste trabalho.

A Unifesp por ter cedido seus laboratórios para realização dos experimentos.

Ao INPE por disponibilizar equipamento para caracterização das minhas amostras.

A todos os alunos, professores, secretárias, bibliotecárias, técnicos do ITA, com os quais tive contato nesses dois anos, os quais me deram suporte para a finalização dessa etapa da minha carreira acadêmica.

Agradeço de todo o coração, meu muito obrigada.

*"Instrua o homem sábio, e ele será ainda mais sábio; ensina o homem justo, e ele aumentará  
o seu saber".*

(Salomão, Provérbios 9.9)

## Resumo

A técnica de eletrofiação é um processo largamente utilizado na obtenção de mantas de fibras poliméricas com diâmetros de micro a nanômetros, motivo pelo qual tem sido largamente utilizada em aplicações que vão das engenharias à biomedicina. Quando essas mantas de fibras são tratadas com tecnologia de plasmas frios, ocorrem mudanças em sua estrutura química, mudando funcionalidades como por exemplo a molhabilidade. Nesse trabalho se fez uso de dois dispositivos de plasmas atmosféricos para tratamento da solução e da manta de fibra de poliacrilonitrila (PAN): (1) descarga de barreira dielétrica, DBD, operada em ar atmosférico estático e (2) jato de plasma de hélio, APPJ. Para constatar as mudanças químicas na estrutura da manta foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com módulo UATR, para avaliar mudanças físicas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e a técnica de goniometria para avaliar mudanças no ângulo de contato. Foi utilizando o plasma DBD nos tempos de 5, 10, 15, 25, 35 min para tratamento das soluções e das mantas de fibras de PAN. Com o APPJ foi tratado somente a superfície das mantas de fibras de PAN nos tempos de 30, 60 e 90 s. Com as caracterizações observou-se que os dois plasmas utilizados não proporcionaram mudanças relacionadas aos diâmetros das fibras, assim como não tiveram influência em sua morfologia. Quanto ao ângulo de contato foi constatado que o APPJ alterou a superfície das mantas de fibras de PAN, com a mudança no ângulo de  $120^\circ$  da amostra controle para aproximadamente  $0^\circ$  para as amostras tratadas, ou seja, tornando a manta totalmente hidrofílica. Com a caracterização de FTIR foi verificado que as bandas características da PAN permaneceram nas mantas tratadas com o plasma DBD sem a inclusão de bandas como também mudanças ou deslocamento de bandas, porém utilizado o APPJ observou-se diminuição das ligações C=O ( $1667\text{ cm}^{-1}$ ) e a inserção de C=N ( $1631\text{ cm}^{-1}$ ). Os resultados obtidos utilizando o dispositivo de plasma APPJ demonstrou ser eficaz no tratamento de superfície das mantas de fibras de PAN.

## Abstract

The electrospinning of polymers is a widely used process for the obtainment of polymeric fiber membranes with micro and nano diameters scale, reason why it has largely been used in applications which come from engineering to biomedicine. When treated with cold plasma technology this kind of membrane suffers changes in its chemical structure modifying some of its functionalities, such as wettability. In this study, two devices were used for treatment of solution of polyacrylonitrile fiber membrane (PAN): 1- Dielectric Barrier Discharge (DBD) operated in Static Atmospheric Pressure. 2- Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ) with Helium. To verify the chemical changes on the membrane, the spectroscopy Fourier Transform Infrared technique (FTIR) with Universal Attenuated Reflectance (UATR) module was used. To evaluate the physical changes, it was used the Scanning Electron Microscopy (SEM), the Field Emission Gun (FEG) and the Goniometry technology to evaluate the changes in the contact angle. The DBD plasma was used within the times of 5,10,15,25,35 minutes for the treatment of PAN fiber membranes solution. With the APPJ, only the surface of the PAN fiber membranes was treated within the times of 30,60 and 90 seconds. With the characterization, when observing the two kinds of plasmas which were used, it was noticed that no changes related to the membranes occurred, any influence in its morphology was verified as well. In relation to the contact angle, it was noticed that the APPJ altered the PAN fiber membrane surface when changing the  $120^\circ$  of the control sample to approximately  $0^\circ$  of the treated samples, thus, making this membrane completely hydrophilic. With the characterization of FTIR it was verified that the characteristics of the bands of PAN remained on the treated membranes with DBD plasma without the inclusion of bands likewise the broadening of bands. Nonetheless, when using the APPJ it was possible to observe a depletion on the chemical bond of C=O ( $1667\text{ cm}^{-1}$ ) and the insertion of C=N ( $1631\text{ cm}^{-1}$ ). The outcome achieved with the usage of the Atmospheric Pressure Plasma type APPJ showed to be effective in the treatment of the PAN fiber membranes surface.

## Lista de Símbolos

A	ampère
Au	Ouro
C	Carbono
CN	Nitrila
CNT	nanotubos de Carbono
cm	centímetro
°C	graus elsius
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
eV	elétron volts
FR	rádio frequência
H	Hidrogênio
He	Hélio
HF	alta frequência
ICP	Baixa Concentração Interna
K	kelvin
kV	quilovolt
kHz	kilo hertz
Mo	Molibdênio
MPa	Mega Pascal
m/min	metro por minuto
mm	milímetro
m/m	massa/massa
N	Nitrogênio
N	Newton
Nb	Nióbio
NH <sub>3</sub> /He	Amônia/Hélio

nm	nanômetros
ns	nanossegundos
OH	Hidroxila
PAN	Poliacrilonitrila
PCL	Policaprolactona
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pa	Pascal
s	segundos
Ta	Tântalo
UATR	Reflexão Total Atenuada Universal
Unifesp	Universidade Federal de São Paulo
V	voltagem
W	Tungstênio
ZnSe	Seleneto de Zinco
<i>e</i>	elétron
μm	micrometros
μA	microampére
μL	microlitro

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>14</b>
2.1	Poliacrilonitrila	14
2.2	Eletrofiação	19
2.3	Plasma	25
2.4	Tratamento a plasma atmosférico tipo DBD ( <i>Dielectric Barrier Discharge</i> ) e APPJ (Jato de Plasma a Pressão Atmosférica)	29
2.5	Plasma de Hélio	31
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>34</b>
3.1	Solução de PAN pura	34
3.2	Sistema de eletrofiação e parâmetros de processo	34
3.3	Sistema de tratamento a plasma atmosférico tipo DBD ( <i>Dielectric Barrier Discharge</i> )	36
3.4	Sistema de tratamento a plasma atmosférico tipo APPJ (Jato de Plasma em Pressão Atmosférica)	37
3.5	Caracterizações das mantas	39
3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
3.5.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-UATR)	39
3.5.3	Goniometria	39
3.5.4	Estatística para análise do diâmetro das fibras	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
4.1	Mantas de fibras de PAN eletrofiadas em tensão de 15 kV e 17 kV	41
4.2	Mantas de fibras de PAN provenientes da solução tratada com plasma DBD	43
4.3	Mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com plasma DBD	48
4.4	Mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com APPJ	52
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>58</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>59</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Motivação

Na década de 90, Doshi e Reneker utilizaram a técnica de eletrofiação para produção de material poroso nanoestruturado [1]. Um dos principais desafios para o uso da eletrofiação estão relacionados ao ramo da biomedicina no que diz respeito ao acúmulo de solventes tóxicos residuais dentro das mantas de tamanho micro [2].

O processo de fabricação via eletrofiação, além de ser relativamente simples concede às nanofibras propriedades mecânicas e termodinâmicas únicas, tais propriedades são atribuídas à tensão aplicada durante o processo para fabricação das nanofibras [3] as quais proporcionam excelente área por volume, excelente interação de poros para obtenção de um material compatível para filtração [4, 5], alta capacidade para funcionalidade da superfície. Por esses motivos as nanofibras podem ser utilizadas em diversas aplicações tais como armazenamento de energia, engenharia ambiental, defesa, saúde e segurança [6].

As mantas de fibras de poliacrilonitrila (PAN) provenientes da técnica de eletrofiação são muito utilizadas para diversos fins, como por exemplo, para confecção de biorreatores de membranas que são utilizadas no tratamento de água, pois, retém grande concentração de sólidos suspensos com alto teor de misturas e baixa produção de lodo. As incrustações de membrana em biorreatores são provenientes de diversos fatores, tais como tamanho de poro, porosidade, hidrofília / hidrofobicidade e tipo do material que a membrana é confeccionada. Pesquisas relacionadas a incrustações de membranas de ultrafiltração com partículas de lodo demonstraram que a PAN resiste melhor às incrustações quando comparada com Polietersulfona (PES) e Fluoreto de Polivinilideno (PVDF). O processo de eletrofiação pois obtém poros uniformes com porosidade superior a 90% em comparação com as membranas convencionais [7].

Outra forma de melhorar as propriedades de um material proveniente de soluções poliméricas é o uso do plasma tratando a superfície da solução, estudos apontam resultados positivos quanto a mudança na condutividade da solução [8], melhorando dessa forma a eletrofiabilidade da solução e obtendo diâmetros menores das fibras. Shi et al [8] e Colombo et al [9] fizeram uso do plasma para melhorar a eletrofiabilidade da solução de polietileno e de poli ácido láctico resultando em nanofibras uniformes e com menores diâmetros. Asadiam et al [10] e Grande et al [11] utilizaram o plasma para melhorar a hidrofiliabilidade de nanofibras de policaprolactona.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito de plasmas operados em pressão atmosférica em solução polimérica e mantas de fibras de PAN obtidas por eletrofição.

Como objetivos específicos destacam-se:

- a) Introduzir funcionalidade por meio do plasma nas mantas de fibras de PAN eletrofiadas.
- b) Avaliar a hidrofobicidade das mantas de fibras de PAN após tratamento por plasma.
- c) Avaliar modificações nas estruturas químicas e diâmetros das mantas de fibras de PAN.

## 1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação foi escrita em cinco capítulos. O capítulo 1 de introdução. O capítulo 2, onde é apresentada a revisão bibliográfica sobre o processamento do polímero e, também, das duas técnicas de processamento e tratamento das mantas poliméricas que são: a Eletrofição e o Plasma atmosférico DBD e APPJ. O capítulo 3 apresenta e discute a instrumentação e a metodologia utilizada para obtenção e tratamento das mantas de fibras de PAN, bem como as técnicas para caracterização das amostras e a ordem em que foram realizados os experimentos. No capítulo 4, resultados e discussão, são apresentadas as principais informações obtidas pelas técnicas de caracterização, bem como a discussão destes resultados com base a literatura atual. E por fim, o capítulo 5, onde são registradas as conclusões e recomendações para pesquisas futuras. As referências bibliográficas são apresentadas no final da dissertação.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Poliacrilonitrila

A poliacrilonitrila (PAN) apresentada na Figura 1 é classificada como um polímero linear  $(C_3H_3N)_n$ , semicristalino e termoplástico. Trata-se de um polímero de adição sucessiva do mero acrilonitrila [12, 13].

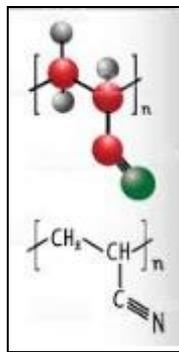


Figura 1: Representação espacial da molécula de poliacrilonitrila [13].

O monômero para a produção da PAN, a acrilonitrila (Figura 2) foi descoberto em 1893 pelo químico francês Charles Moreau, por meio da desidratação de etilenocianidrina ou metanolacetoneitrila ( $C_3H_5NO$ ) com o pentóxido de fósforo.

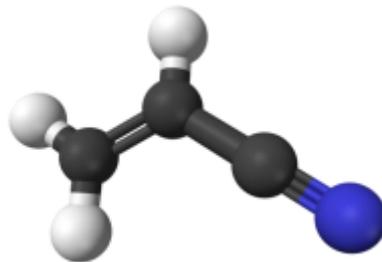


Figura 2: Representação espacial da molécula de Acrilonitrila: cores: branco (Hidrogênio); preto (Carbono); azul (Nitrogênio) [13].

Quanto ao processo de polimerização da PAN, são utilizados catalisadores redox solúveis em água, como o sistema a base de persulfato de amônio/ $Fe_{3+}$ /bissulfito de sódio ou

clorato de potássio/  $\text{Fe}_3^+$ /bissulfito de sódio, representada pela Figura 3 [14]. Outra rota, não industrial, para síntese da PAN é utilizando o sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio [13].



Figura 3: Síntese da poliacrilonitrila usado na indústria [14].

A PAN apresenta modificações conformacionais e estruturais sobre as cadeias moleculares em virtude do efeito térmico [15]. No que diz respeito à célula unitária da PAN, apresenta-se de forma tetragonal, ortorrômbica e hexagonal e estruturalmente a PAN contém regiões cristalinas e amorfas [15].

Os grupos da nitrila (CN) presentes na estrutura da PAN são responsáveis para que as mudanças químicas aconteçam nesse polímero. A PAN tem propriedades de barreira ao oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), porém tem elevada permeabilidade ao hélio (He), tem elevada permeabilidade ao vapor de água devida à sua polaridade. Na Tabela 1 é apresentada algumas das propriedades da PAN [13].

Tabela 1 - Propriedades da Poliacrilonitrila.

Propriedade	Unidade	Condições	Valor
Parâmetros de <i>Mark-Houwink</i> , K e a	$\text{K} = \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	DMF, 20 °C	$\text{K} = 30,7 \times 10^{-3}$
	a = não possui		a = 0,76
Dimensões das células unitárias	Å	Ortorrômbica	a = 18,1
			b = 6,12
			c = 5,00

Peso molecular	Mol	Variável	3.000 – 222.000
Densidade	g.cm <sup>-1</sup>	Não aplicável	1,17
Calor de fusão	KJ.mol <sup>-1</sup>	Não aplicável	5.021
Entropia de fusão	KJ.mol <sup>-1</sup>	Não aplicável	8,5x10 <sup>-3</sup>
Temperatura de Transição vítrea (Tg)	K	Calorimetria dielétrica, 1 Hz	90-120
Capacidade Calorífica	KJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	100 °C	0.0302
Condutividade Termal	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	293 °C	0.26

Fonte: [13].

A PAN foi patenteada na década de 20, na Alemanha, sendo destinada ao setor têxtil, cuja produção em larga escala se deu em 1950 pela empresa Du Pont [12, 13, 16]. Na década de 30 a primeira aplicação para a macromolécula PAN surgiu como borracha resistente ao óleo [15]. Atualmente, além da indústria têxtil, a PAN também é utilizada para produção de fibra de carbono e na produção de novos materiais, como materiais semicondutores, nanotubos, filmes, sensores e membranas anisotrópicas [12, 13].

Na década de 40, a DuPont foi uma das primeiras empresas a utilizar o Dimetilformamida (DMF) como solvente para o processamento da PAN, e em seguida as empresas começaram a utilizar outros tipos de solventes para a sua produção como por exemplo, as soluções de tiocianato de amônio (NH<sub>4</sub>SCN), tiocianato de sódio (NaSCN) e de cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), dimetilacetamina (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) [15].

A PAN é classificada como um polímero semicristalino, por apresentar cristalinidade, o empacotamento dos cristais é orientado pelas interações dipolares entre os grupos nitrila laterais polares e independe da estereo sequência de interações [15].

O processo de polimerização da PAN para precursores de fibras acrílicas é realizado por polimerização em cadeia, fazendo o uso de um sistema redox para geração de radicais livres em um meio aquoso ácido, com faixa de pH de 2,0 a 3,5 e temperatura em torno de 75 °C. Para o sistema redox, geralmente se usa: (a) um oxidante, que pode ser amônia, sódio ou persulfato de potássio, (b) um agente ativador, como o dióxido de enxofre, bisulfato de sódio ou metabissulfato e (c) um catalisador, que pode ser um cátion férrico [15].

O polímero tem a característica de possuir baixa combustibilidade uma vez que ao entrar em contato com a chama, queima, produzindo um resíduo rico em carbono, que impede a propagação da chama. A PAN é miscível com polímeros polares, podendo ser utilizada com blendas poliméricas, com outros polímeros que também sejam polares, porém é imiscível com polímeros apolares [17]. A PAN é o polímero mais resistente à degradação térmica pela luz solar, principalmente aos raios ultravioleta, mantendo suas propriedades intactas, é tenaz e não descolore, trata-se de um material com baixa toxicidade, pois contém substâncias de alta biodegradabilidade [17]. Uma das desvantagens desse polímero é o fato de possuir baixa energia da superfície, acompanhada da cristalinidade e orientação avançada tornando-a hidrofóbica [18].

A PAN é utilizada para diversas finalidades, como já citado, seu principal uso é na indústria têxtil. Nesta área a sua manipulação é feita por dois métodos, o de fiação via úmida (*wet-spinning*) ou por via seca (*dry-spinning*), conforme representação da Figura 4.

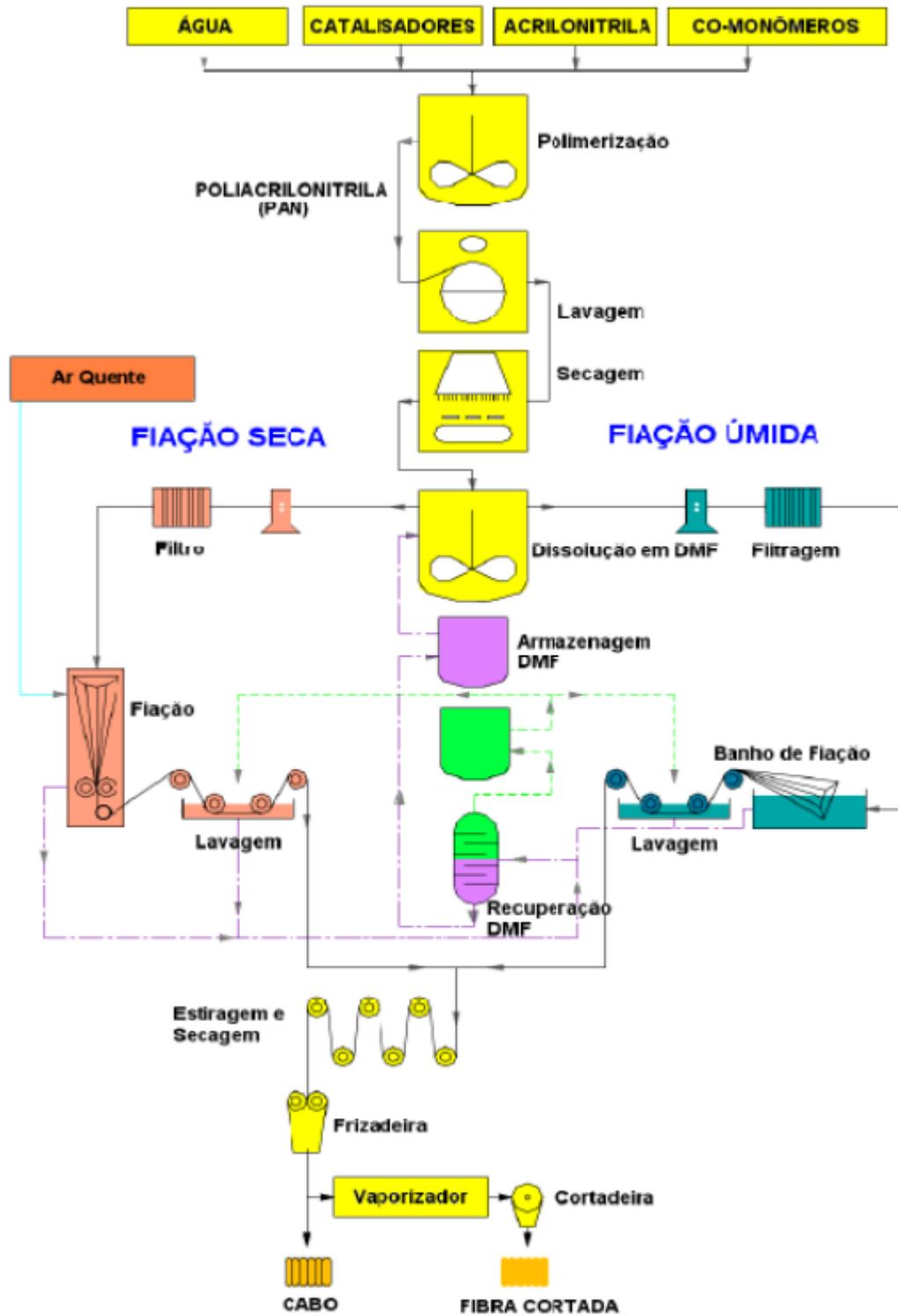


Figura 4: Processo de produção de fibras acrílicas pelos métodos de fiação via úmida e seca [15].

Esses dois métodos utilizam solventes que propiciam a dissolução do polímero promovendo a sua coagulação [15]. O processo de fiação via úmida se qualifica pela obtenção de fibras de PAN, com base em uma solução de até 25% de polímero e um solvente, que é bombeado por ffeiras contendo milhares de furos com diâmetro da ordem de 50  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, são submergidas em um banho aquoso, fazendo com que a PAN se coagule na forma de filamento para em seguida passar pelo processo de estiramento e secagem. Na solução via seca o processo envolve a passagem de uma solução concentrada através de uma fileira (*spinneret*), a solução é extrudada em uma câmara de secagem, em seguida ocorre a evaporação do solvente e o precursor precipita em forma de fibras [15].

Outro método é a fiação por fusão (*melt-spinning*). Essa técnica tem a vantagem de não prejudicar o meio ambiente, onde, diferentemente das técnicas de fiação úmida ou seca, não utiliza solvente tóxicos [15].

## 2.2 Eletrofiação

O uso da técnica de eletrofiação se deu a partir do século XX [19]. Em 1902 o termo “*electrospinning*”, que identifica essa técnica, foi utilizado pela primeira vez por J. F. Cooley [19-22]. As primeiras patentes de processos de fabricação de fibras sintéticas foram realizadas por Formhals em 1934, mas foi a partir de 1992 que Doshi J e Reneker DH utilizaram a técnica de eletrofiação para produção de material nanoestruturado [20, 21].

Para que o processo ocorra é necessário fazer o uso de uma fonte de alta tensão em torno de 5-60 kV e baixa corrente próximo a 0,1-1  $\mu\text{A}$  [20, 21] para produção de nanofibras a partir de materiais poliméricos e cerâmicos [22, 23]. Diversos polímeros são utilizados para produção de nanofibras no processo de eletrofiação, sendo que os biodegradáveis, os biocompatíveis e os não-tóxicos são os mais preferidos [19].

O uso da eletrofiação tem o intuito de produzir malhas, mantas ou membranas poliméricas com diâmetros no intervalo de 10 nm a 10  $\mu\text{m}$  [20, 22, 24]. O objetivo é potencializar as propriedades das nanofibras, pois reduzindo seu diâmetro, obtém-se diversas vantagens [20], como por exemplo, a alta área superficial (que é  $10^3$  vezes maior do que a área superficial das microfibras [19, 25]), a redução no diâmetros dos poros, a obtenção de alta porosidade (devido ao emaranhamento das nanofibras produzidas em um dado intervalo de tempo [19, 26]), a uniformidade das fibras, a flexibilidade nas funcionalidades da

superfície e também a melhora do desempenho das propriedades mecânicas [27]. Outras vantagens são: as alterações na composição interna e na topologia da superfície do material, permitindo ocorrer uma variação no comportamento da molhabilidade, que por sua vez, reduz os defeitos estruturais da superfície das nanofibras, resultando na melhora de sua resistência [28], e o uso das nanofibras também interage com nanopartículas metálicas [19]. O relevante desse processo é o fato da produção das nanofibras ocorrer de forma contínua, porém em baixa escala [29], mantendo constante os parâmetros de controle das nanofibras [30].

O uso da técnica de eletrofiação possibilita a produção de materiais nanocompósitos. Quando nanopartículas de metais e óxidos são adicionados à solução polimérica melhora as propriedades mecânicas nos parâmetros de rigidez e resistência à tração, nas propriedades térmicas, ópticas, eletrônicas e catalíticas, além de seu uso em atividades microbianas [31] por esse motivo, as nanofibras se tornam atrativas para aplicações em materiais nanoestruturados [20].

Para a obtenção de fibras eletrofiadas é necessário polímeros com alta massa molar com suficientes interações intermoleculares [25]. Para que o processo de eletrofiação seja executado, o equipamento deve conter uma seringa com agulha metálica, uma bomba de infusão para o uso da técnica de eletrofiação de forma horizontal, caso a eletrofiação seja realizada de forma vertical a solução é forçada a escoar pela ação da gravidade [25], uma fonte de alta tensão de alimentação, um coletor aterrado e a solução polimérica [25, 32]. O coletor pode ser plano formando nanofibras com orientação randômica ou o coletor pode ser rotativo formando nanofibras alinhadas com o grau de anisotropia variando com a velocidade de rotação [20].

Os parâmetros que devem ser controlados para a fabricação das fibras estão relacionados com as propriedades da solução, e são eles: (a) a viscoelasticidade e densidade: tais parâmetros também influenciam na produção de nanofibras com defeitos denominados “grânulos”, (b) a condutividade: pois a condutividade elétrica da solução polimérica é aumentada com a inclusão de íons fornecendo, dessa forma um aumento das forças eletrostáticas, o que resulta em um aumento do alongamento das nanofibras e leva ao desaparecimento de grânulos e também auxiliando na redução dos diâmetros das nanofibras, (c) tensão superficial: pois a alta tensão superficial dificulta o processo de eletrofiação, (d) concentração e massa molar: quanto mais alto for esses dois parâmetros melhor será o nível de entrelaçamento entre as cadeias de polímeros resultando em um aumento da viscosidade da solução e inibindo a quebra do jato de solução durante seu alongamento, (e) a escolha do solvente: é necessário a escolha apropriada do solvente, pois um solvente menos volátil a

evaporação é dificultada não gerando as nanofibras e o que se obtém é um filme fino na solução polimérica, já os solventes mais voláteis aumenta a densidade dos poros e, dessa forma a área superficial é elevada, (f) a viscosidade: pois o aumento da viscosidade auxilia no processo de eletrofiação durante a formação do cone de Taylor, mas também ocorre o aumento do diâmetro das nanofibras, porém, quando a viscosidade da solução é baixa ocorre a formação de microgotas por esses motivos é necessário obter um nível aceitável de viscosidade para obter melhor entrelaçamento entre as cadeias do polímero evitando a quebra do jato [19, 20].

Quanto ao processamento, devem ser controlados: (a) a tensão elétrica aplicada, esse parâmetro é utilizado para controle do campo elétrico e as forças eletrostáticas na solução polimérica obtendo maior alongamento do jato e produzindo nanofibras com diâmetros menores, (b) o fluxo da solução polimérica, pois a vazão da solução polimérica age sobre a velocidade do jato, alterando o diâmetro, morfologia e porosidade das nanofibras, (c) o diâmetro da agulha, (d) a distância de trabalho (entre a agulha e o coletor), esse parâmetro pode impedir a produção das nanofibras, pois distâncias menores entre a agulha e o coletor aumenta o campo elétrico ocasionando a aceleração do jato ocasionando a formação de malhas e não de nanofibras [20, 25].

A temperatura e umidade do ambiente externo também devem ser monitoradas. Temperaturas maiores aumentam a taxa de evaporação do solvente e reduz a viscosidade da solução, com isso ocorre a produção de fibras uniformes e com diâmetros menores, caso a umidade relativa do ar seja muito alta, a formação da nanofibras não irá ser efetiva, pois em seu lugar se formará apenas um filme [20].

De acordo com a Figura 5 pode-se descrever o processo de eletrofiação.

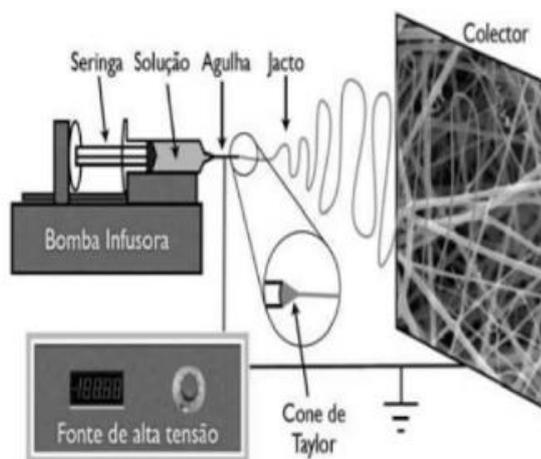


Figura 5: Sistema de eletrofiação [33].

As nanofibras são produzidas em consequência do campo elétrico aplicado diretamente na agulha metálica e o campo elétrico, fazendo com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial e as tensões viscoelásticas da solução polimérica, ocasionando estabilidade entre a gota que se encontra no orifício da agulha metálica e o coletor aterrado.

A forma esférica da gota é proveniente da tensão superficial, já a mudança da forma esférica para a forma cônica, denominado cone de Taylor se dá devido as forças eletrostáticas [19]. A geração de nanofibras se dá devido ao alongamento do jato e a evaporação do solvente [1, 20] que são depositadas no coletor [34], durante o processo, o jato de polímero determinam a morfologia das fibras [35].

Quando ocorre o alongamento do jato para a formação das nanofibras, a solução passa por duas regiões distintas, a primeira região denominada de “região estável” onde é observada baixa aceleração do fluxo, com interações entre a superfície livre da solução e o campo elétrico o que resulta em uma diminuição de alongamento do jato. A segunda região é chamada de “região instável”, trata-se da zona de transição entre o estado líquido da solução polimérica e o estado sólido, nesta região ocorre alta aceleração e o alongamento do jato é mais acentuado [20].

Durante o processo de eletrofiação as fibras podem apresentar defeitos que estão representados pelas Figura 6 e Figura 7. Esses defeitos que afetam a estrutura das nanofibras, são denominados de grânulos, tais defeitos são provenientes da ação da força elétrica aplicada na saída da agulha metálica. A origem desses defeitos é proveniente da viscosidade, tensão superficial da solução polimérica, aumento das taxas de fluxo da solução polimérica e corrente elétrica, a presença desses defeitos nas nanofibras afetam a área superficial, enquanto que a ausência desses defeitos faz com que as nanofibras obtenham melhor elasticidade [19].

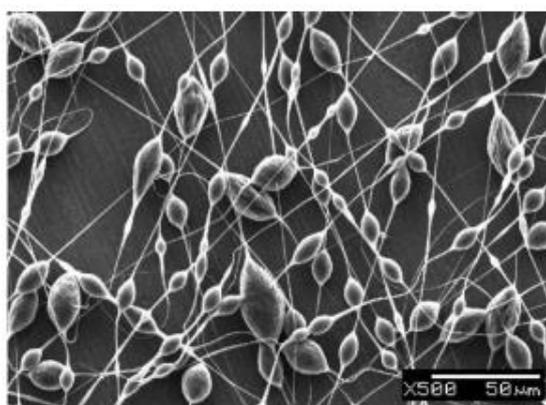


Figura 6: Defeito do tipo grânulos na estrutura das nanofibras [19].

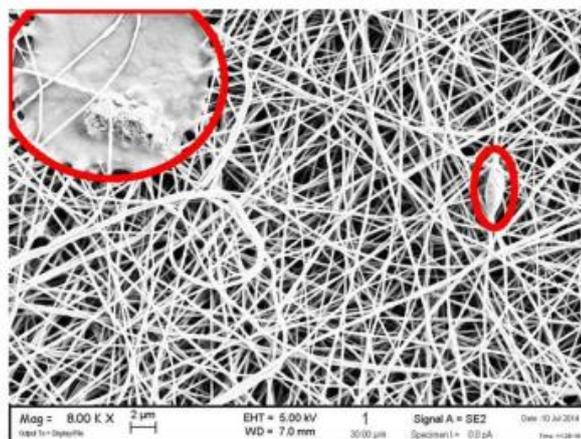


Figura 7: Defeito, à esquerda (filme) e à direita (talão) [36].

A fim de reduzir a tensão superficial da solução polimérica é utilizado um surfactante, o intuito é a redução do diâmetro e da quantidade de grânulos, observa-se também o aumento da regularidade das nanofibras [19].

O uso das nanofibras melhora a eficiência de filtração, visto que os poros têm diâmetros na ordem de nanômetros, favorecendo o aumento de sua densidade e também devido a razão superfície/volume, as partículas de dimensão micro são retidas por nanofibras [19, 20] e como resultado, as nanofibras conseguem reter maior quantidade de impurezas, aumentando também a vida útil dos elementos filtrantes, com diminuição de diferencial de pressão e aumento de eficiência [37].

As nanofibras também possuem aplicação na área biomédica melhorando a integração de nanopartículas tais como a prata e o dióxido de titânio, com o objetivo de proteção contra as radiações UVA e UVB [19], como será explanado a seguir.

As nanofibras produzidas por eletrofiação têm sido propostas para a reconstituição de tecidos que possam ser aplicadas em cartilagens, ossos, vasos sanguíneos, nervos e coração. Utilizando um polímero biocompatível, as nanofibras podem ser depositadas como um filme fino e poroso, sob próteses médicas implantadas no corpo humano. Esta película de revestimento com estrutura fibrosa funciona como interface entre a prótese e os tecidos do receptor, com esse método espera-se reduzir a incompatibilidade entre o tecido e o dispositivo, evitando a rejeição após a implantação [20].

Os catalisadores na forma de fibras apresentam elevada área superficial e por consequência propicia maior contato entre os reagentes e os sítios ativos, a ausência de poros fechados diminui problemas de difusão [20].

Um dos grandes agravantes para não utilização dessa técnica no meio industrial trata-se da baixa produção das fibras durante o processo, visto que para se obter filamentos por processo de eletrofiação a taxa é de 30 m/min, enquanto que, atualmente a taxa de produção de filamento no processo convencional denominado de “*dryspinning*” é de 200-1500 m/min [20]. Na Figura 8 apresenta-se um sistema de equipamento para produção industrial de nanofibras.



Figura 8: Equipamento para produção industrial de nanofibras [37].

As vantagens das características do processo de eletrofiação é a formação extremamente rápida das estruturas das nanofibras, que está em uma escala de milissegundos, este processo também é altamente multifuncional, pois permite o processamento não apenas de uma gama de polímeros diferentes, mas também o co-processamento de misturas de polímeros e materiais não voláteis de baixo peso molecular [26].

A eletrofiação está sendo muito difundida para obtenção de inúmeros materiais de diversos polímeros, sendo assim a PAN está sendo muito utilizada como blends, produzindo dessa forma mantas que agreguem valor e funcionalidade ao produto final, tais como boa capacidade de processo, resistência à chama, resistência à degradação oxidativa, estabilidade eletroquímica, alta estabilidade oxidativa em altas temperaturas. Aqeel et al [37] estudaram o uso da PAN com fluoreto de polivinilideno (PVDF) para aplicações como nanogeradores, semicondutores orgânicos, transdutores e armazenamento de energia elétricas.

Ozcan et al [38] utilizaram nanofibras devido suas propriedades de adsorção e de durabilidade em comparação a fibras convencionais incorporando funcionalidade às nanofibras de PAN e para isso utilizou calixarenos para a remoção do Cromo (Cr) VI evitando assim, danos à saúde tais como dermatite de contato, úlceras de pele, irritação e ulceração da

mucosa nasal e perfuração do septo nasal, o autor introduziu unidades catiônicas na superfície adsorvente para remoção dos íons cromato.

Lee et al [39] utilizaram nanofibras de PAN para a remoção de metais pesados em água residuais, pois os íons como o chumbo, cobre, cádmio e mercúrio que causam danos nos rins, paralisia muscular e problemas cardiovasculares, utilizando o método de adsorção por ser um método eficaz e com propriedades ecológicas, o uso da nanofibras é interessante para usar como material nanoadsorvente por possuir vantagens únicas como uma área de superfície específica elevada, alta porosidade.

Shokrollahzadeh e Tajik [40] trabalharam com membranas para o uso no processo de osmose direta que é uma técnica aplicada na produção de água limpa. O objetivo desses autores foram de obter membranas com as seguintes características: alta permeabilidade à água, excelente rejeição de soluto, baixa polarização de concentração interna (ICP) e resistência mecânica apropriada. Os autores melhoraram o ICP das membranas quando utilizaram nanofibras eletrofiadas de PAN e polissulfona (PSf) incorporando as propriedades tais como elevada permeabilidade à água, alta seletividade, além de espessura fina e alta porosidade à membranas.

No trabalho de Matulevicius et al [41] as nanofibras de PAN foram utilizadas como agente filtrante obtendo alta qualidade e ótima eficiência de filtração.

Yanilmaz et al [42] confeccionaram separadores para baterias de íons de lítio. Os separadores possuem a função de evitar contato eletrônico, permitindo o transporte iônico e regulando a cinética celular em baterias de íons de lítio. Os autores utilizaram membranas híbridas de dióxido de silício/poliacrilonitrila ( $\text{SiO}_2/\text{PAN}$ ), para obter separadores com as características da PAN com alta condutividade iônica, boa estabilidade térmica, alta absorção de eletrólitos e boa compatibilidade com metal lítio, em conjunto com as características da sílica com boa estabilidade térmica e propriedades eletroquímicas superiores, resistências interfaciais mais baixas e desempenho.

## 2.3 Plasma

O estudo das descargas elétricas em gases teve início desde o século XVIII [16, 43-45]. As descargas elétricas são originadas por um fluxo de portadores de carga provenientes de um campo elétrico em um meio sólido, líquido ou gasoso [44].

O termo “plasma” foi utilizado pela primeira vez por Irving Langmuir, para identificar um gás ionizado [43]. Para que o gás seja ionizado, é necessário que esse gás contenha partículas carregadas livres, mais especificamente os elétrons. Quando atingido o estado de plasma, o gás passa a ser composto, além de átomos, moléculas e radicais no estado fundamental, por elétrons, íons positivos e/ou negativos e espécies excitadas [43-47].

Para que o estado de “plasma” seja formado a nível laboratorial é necessário gerar uma descarga elétrica em um gás que pode estar em pressão atmosférica ou subatmosférica, para isso é necessária uma disposição de eletrodos (catodo e anodo) que são polarizados por uma fonte de tensão de corrente contínua ou alternada [44, 48]. Para romper o dielétrico do gás e gerar o “plasma” deve-se aumentar a tensão da fonte, fazendo com que a corrente também sofra um aumento, neste momento os elétrons emitidos do catodo e produzidos no gás são coletados, sendo que o aumento da corrente é devido a ionização provocada pelas colisões entre os elétrons, tal efeito provoca um aumento na densidade das partículas do gás [48, 49]. Para que a descarga se torne “auto-sustentada” é necessário que ocorra a “tensão de ruptura” ou “breakdown” [43, 44]. Trata-se de um aumento adicional na tensão, é neste momento que a corrente sofre um aumento sobre-exponencial seguido por um colapso na voltagem entre os eletrodos e com isso a descarga não necessita mais de um agente externo para ionização [43]. Para que a descarga se torne auto-sustentada além da ionização gerada por impacto eletrônico também é necessário que ocorra a emissão de elétrons secundários da superfície dos eletrodos, mais especificadamente no catodo devido ao impacto de íons positivos, os elétrons são ejetados do catodo, esses elétrons adquirem alta energia resultando numa maior ionização durante o impacto com as partículas do gás [46].

A geração do plasma é explicada por dois modelos a citar: modelo de Townsend e modelo de “streamers”. No modelo de Townsend ocorre um aumento da corrente durante o processo de ruptura, nesse modelo os elétrons livres possuem energia maior que o potencial de ionização dos átomos que compõem o gás, tal energia é proveniente do campo elétrico causando a ionização por impacto eletrônico. No modelo de “streamers”, quando os elétrons saem do catodo são deixados para trás espécies ionizadas e espécies excitadas que emitem fótons, esses fótons emitidos causam ionização em diferentes locais entre os eletrodos dando origem a novas avalanches que se movem em direção ao anodo fazendo com que as descargas apresentem ramificações, quando as diferentes avalanches se unem forma-se então uma descarga filamentar que leva a ruptura e conseqüentemente a uma descarga auto-sustentada [46].

A ionização por colisão ocorre quando uma partícula de (massa,  $m$ ) que são os elétrons, íons ou átomos neutros movimenta-se com uma (velocidade,  $v$ ), colidindo com átomos de (massa,  $M$ ), fazendo com que a energia cinética seja trocada, a colisão é chamada elástica quando, durante a colisão não ocorre excitação ou ionização das partículas envolvidas [16, 48], já a colisão inelástica ocorre quando o átomos do gás ou moléculas se excitam, tal excitação é provocada pela transferência de energia da partícula incidente [16, 48], ou seja, uma colisão elástica é proveniente da alteração de energia cinética, os elétrons e átomos tem pequenas diferenças de massas, porém essa transferência de energia é insignificante e os elétrons mudam de direção durante as colisões, já as colisões inelásticas ocorre a ionização por impacto eletrônico fazendo com que os elétrons primários removam um elétron do átomo gerando um íon positivo e dois elétrons [16].

Há dois tipos de colisões, que são denominadas de colisão de primeira e segunda ordem. A colisão de primeira ordem resulta da ionização proveniente da energia cinética, já a colisão de segunda ordem a partícula doa parte de sua energia potencial resultando assim na ionização [48]. Para que um íon possa excitar uma molécula é necessário que sua energia cinética seja no mínimo duas vezes maior do que a energia de excitação das moléculas, por sua vez, os elétrons necessitam apenas da energia cinética adquirida por meio de duas colisões sucessivas que atinjam um valor igual a energia de ionização da molécula para conseguir excitá-la [48].

Há duas formas de denominar o plasma. O termo “plasma quente” é utilizado para identificar o plasma totalmente ionizado sendo gerado por estrelas e reatores de fusão nuclear, já o plasma parcialmente ionizado é denominado de “plasma frio” que é gerado por descargas elétricas e são compostos por cargas positivas e cargas negativas na mesma proporção de átomos e moléculas neutras [46, 49], essas descargas elétricas podem ser provenientes de corrente contínua (CC), corrente alternada (AC), fontes pulsadas, sistemas de radiofrequência (RF) ou micro-ondas (MO) [44, 46, 49].

A classificação do “plasma frio” é subdividida em “plasma térmico” e “plasma não-térmico”, ou seja, é o plasma que está no equilíbrio termodinâmico e fora do equilíbrio termodinâmico respectivamente. No “plasma térmico” os elétrons e íons que compõem o gás têm temperaturas iguais e também é caracterizado por uma alta condutividade elétrica, alta temperatura do gás que é em torno de 3000-10000 K e alta corrente que é em torno de 100-500 A, sua ionização ocorre entre as partículas neutras do gás e entre os elétrons provenientes dos eletrodos [46], o mesmo caracteriza-se por ser gerado com descargas em gases a pressão da ordem de um atmosfera [50, 51], já o “plasma não-térmico” a temperatura eletrônica é

maior que a temperatura dos íons, a ionização do gás ocorre pelo impacto eletrônico direto e pela ionização em etapas, onde os elétrons excitam o átomo por impacto direto e este átomo é atingido por outro elétron sendo dessa forma ionizado [46].

O plasma é utilizado para tratamento de superfície, alterando quimicamente a microestrutura de materiais sólidos [12, 16]. O tratamento a plasma não acarreta problemas ambientais, por esse motivo o mesmo é bem visto pela indústria e centros de pesquisas. Pode-se citar algumas aplicações onde o uso de plasma se faz presente: (a) gaseificação da glicerina bruta via plasma térmico com o objetivo de minimizar a entrada de oxidantes, o uso da tecnologia do plasma apresentou melhor desempenho ambiental em comparação com as tecnologias convencionais de tratamento de resíduos, o que torna o plasma uma alternativa mais limpa para conversão de resíduos em gases combustíveis e energia [52], (b) uso da tecnologia do plasma para aplicação biomédica para a obtenção de biomateriais nanoestruturados com características bactericidas, onde o objetivo é coibir o crescimento bacteriano [51], (c) para a produção de filmes finos, com o objetivo de proteger (química, elétrica e mecânica) o substrato sobre o qual foi depositado, (d) uso do plasma na formação do carvão de silício em compósito de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC) com o objetivo de minimizar o efeito da oxidação e consequente degradação das propriedades mecânicas de materiais carbonosos [14]. O uso do plasma no tratamento da superfície do polímero polissulfona que é utilizado como suporte para imobilização de enzima [53].

A vantagem do uso do plasma frio trata-se da facilidade que o mesmo possui para adaptar-se às características da superfície dos materiais e também por se tratar de um processo a seco, possibilitando um manuseio sem muita complexidade em comparação com os métodos da química úmida [54]. Os elétrons do plasma na superfície do polímero geram radicais quando estão em contato com monômeros em fase líquida ou gasosa, esses radicais reativos são incorporados à superfície dos materiais convertem-se em grupos funcionais que auxiliam no controle da rugosidade da superfície [55, 56], sem perder as propriedades químicas e mecânicas já existente no material [41, 50, 56, 57]. O tratamento com o plasma também melhora a molhabilidade, adesão, fricção, penetrabilidade, capacidade de coloração e biocompatibilidade [47, 58].

## **2.4 Tratamento a plasma atmosférico tipo DBD (*Dielectric Barrier Discharge*) e APPJ (Jato de Plasma a Pressão Atmosférica)**

As Descargas de Barreira Dielétrica vem sendo utilizadas desde 1857 [59] e são amplamente utilizadas em aplicações químicas, como o controle de poluição, produção de hidrogênio e conversões dos gases de efeito estufa, para aplicações biológicas, como esterilização de bactérias, fungos e leveduras e em aplicações industriais por meio do tratamento de superfície em materiais poliméricos, metálicos e têxteis [60, 61].

Para caracterizar uma operação com DBD é necessária alta tensão, seja ela alternada ou pulsada operada em baixa ou alta frequência ou uma fonte RF de 0,5 até 100 kV. A fonte de alta tensão é aplicada entre dois eletrodos metálicos paralelos, com um ou ambos eletrodos revestidos com material dielétrico (vidro, cerâmica ou quartzo) com operação de pressão de 5 a 105 Pa, onde é preenchido por um gás gerando elétrons de alta energia de 1-10 eV [61-63]. Durante a descarga, a temperatura do gás permanece próxima da temperatura ambiente, característica do plasma não-térmico [62].

O DBD opera no chamado modo filamentar e modo difuso (brilho), essas configurações têm uma grande vantagem quando comparado com a maioria dos outros sistemas, pois possibilita operar em uma faixa de pressão mais alta, não sendo necessário o uso de equipamentos de vácuo, isso resulta em menor custo operacional e ciclos de tratamentos mais rápidos, permitindo que eles sejam implementados em processos industriais de modificação de superfície [64].

Os sistemas de plasma com fontes DBD são utilizados para diversos fins. Karki et al [65] utilizaram um eletrodo de 6 mm para agir em alvos com diâmetros menores, seu objetivo foi induzir a morte celular apoptótica em células epiteliais de adenocarcinoma de pulmão, com a finalidade de bloquear a migração das células de câncer do pulmão. Os pesquisadores Ahmed et al [64] utilizaram a descarga DBD para ativar a superfície do tecido de algodão com o objetivo de melhorar a capacidade de impressão dos tecidos com corante de cochonilha, com o tratamento observou-se que os tecidos se tornaram ásperos e com rugosidade, observou também o aumento da área superficial. Shao et al [66] melhoraram a eficiência da hidrofobicidade superficial do epóxi por meio do DBD. Vila et al [67] utilizaram o DBD para aumentar a intensidade da cor dos tecidos e obteve melhor homogeneidade bem como a melhoria dos parâmetros de solidez da cor.

O plasma frio tipo APPJ é acoplado capacitivamente, Figura 9, consiste em dois eletrodos coaxiais entre os quais um gás de alimentação flui a alta taxa. A descarga RF é aplicada dentro do eletrodo de alta tensão [68] de 1 – 10 s de kV em frequência de faixa de 10 s de kHz para 10 s de MHz [69], seu papel é acelerar os elétrons livres e fazendo com que o gás se rompa, iniciando uma descarga uniforme. Os elétrons energéticos sofrem colisões inelásticas com o gás de alimentação, produzindo moléculas e átomos de estado excitados, por exemplo, metaestáveis, radicais livres e pares adicionais de íões e elétrons. Essas espécies quimicamente ativas fluem em alta velocidade e atingem uma superfície do material [68].

A operação estável do APPJ requer a utilização de um gás transportador, como o hélio, para evitar arcos e produzir uma descarga homogênea, não-térmica, à pressão atmosférica [68]. No entanto, deve-se notar que, mesmo que sejam utilizados gases nobres puros, o jato de plasma conterá uma pequena quantidade de espécies de oxigênio e nitrogênio, uma vez que o APPJ gera uma pluma de plasma que se expande para o ar circundante e como consequência ocorre o arraste do ar para o plasma, aumentando dessa forma a complexidade da física e química do plasma [70, 71].

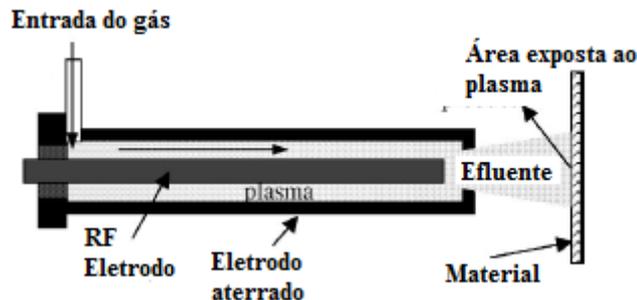


Figura 9: Esquema do APPJ [68].

O APPJ produz alta densidade de espécies reativas a temperaturas relativamente baixas e não exige que o material exposto ao plasma se encaixe dentro de uma câmara de vácuo, que encarece a técnica, tornando-o mais barato e mais prático [68, 71, 72]. Essa técnica também não se limita a substratos planos e finos, mas podem ser utilizadas para modificar grandes estruturas tridimensionais [70, 73].

## 2.5 Plasma de Hélio

O hélio tem sido comumente utilizado para plasmas de pressão atmosférica por sofrer ionização gradual, devido seu estado metaestável He ( $2^3S_1$ ) [74].

Com a espectroscopia de emissão óptica Rezaei et al [74] estudaram a composição química das descargas do gás hélio. A imagem da Figura 10 foi extraída do plasma de hélio puro (He, 40 L min<sup>-1</sup>) e identifica a espécie química correspondente para cada um dos picos observados. É importante notar a forte presença de oxigênio atômico (O( $^5P$ ) 777,1 nm e O( $^3P$ ) 845 nm), nitrogênio positivo (N<sub>2</sub><sup>+</sup> 391 nm) bem como radical hidroxila (OH (A-X) 309 nm nos espectros de emissão de descarga de hélio puro isso indica a difusão de ar para a região de descarga, os espectros apresentam dois picos importantes para H<sub>α</sub> (656,28 nm) e H<sub>β</sub> (486,1 nm), as linhas Balmer de hidrogênio. Particularmente, o pico para H<sub>β</sub> tem sido utilizado para a determinação da densidade do número de elétrons das medidas de ampliação da linha [74].

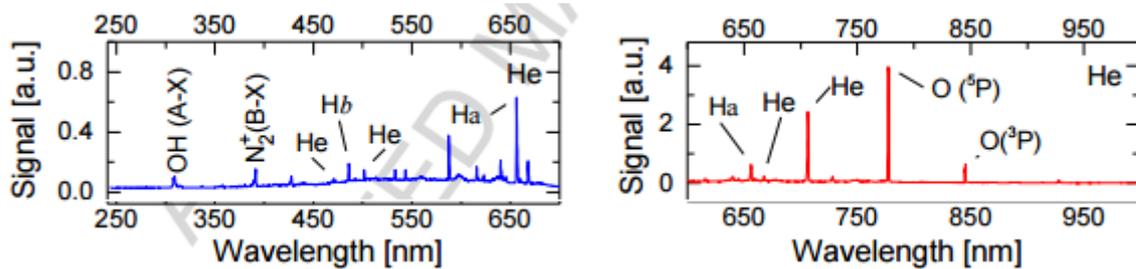


Figura 10: Emissão óptica de plasmas com gás hélio na região UV-vis (espectros azuis) e região vis-IR (espectros vermelhos) [75].

O gás hélio é largamente utilizado em soldagem por arco, soldagem a laser e outras aplicações que unem as características do plasma com aplicações distintas, em virtude de sua alta entalpia específica e condutividade térmica, o que leva a um bom comportamento para a transferência de calor [76]. À pressão atmosférica, os plasmas de hélio geralmente mostram desvios significativos no equilíbrio termodinâmico, em decorrência do seu alto potencial de excitação e ionização, podendo ocasionar menores densidades de elétrons do que os plasmas gerados de outros gases, e devido a massa leve de átomo de hélio, é promovido uma rápida difusão de suas espécies [76].

Através do estudo de Guo et al [76] verificou-se as propriedades termodinâmicas e coeficientes de transporte de plasmas térmicos de hélio de duas temperaturas. Os autores trabalharam com uma faixa de temperatura de 300 a 30 000 K e uma pressão de 0,1 Mpa, e,

dentro dessa faixa foi encontrado espécies He, He<sup>+</sup>, He<sup>2+</sup> e e<sup>-</sup>, nesse estudo os autores observaram um aumento da densidade de número de todas as espécies, incluindo os elétrons, quando essas espécies se encontram fora do equilíbrio termoiônico, uma vez que a ionização secundária ocorre apenas fracamente e a densidade de número de He<sup>2+</sup> permanece pequena até 30 000 K. Quanto à condutividade elétrica, os autores relataram que houve um aumento da condutividade para temperatura acima de 20 000 K [76].

No estudo de Omori et al [77] foi observado que após a exposição ao plasma de hélio com baixas energias incidentes, ocorreu a formação de nanoestruturas de fibra em tungstênio, conhecida como estrutura de "fuzz", conferindo às nanoestruturas grande área de superfície com coeficientes de absorção de luz visíveis aumentados. As pesquisas demonstraram que as superfícies do tungstênio irradiadas e oxidadas de hélio também demonstram maior eficiência na separação de água [77]. Os autores também observaram o aparecimento de bolhas, buracos e estruturas semelhantes a laços nas nanoestruturas das fibras de tungstênio com o tratamento de plasma de hélio. No trabalho de Omori et al [77] verificou-se a formação de nanoestruturas diferentes entre os elementos químicos Nb e Ta quando tratado com o plasma de He, foi possível perceber a mudança na nanoestrutura para os quatro elementos conforme apresentado na Figura 11.

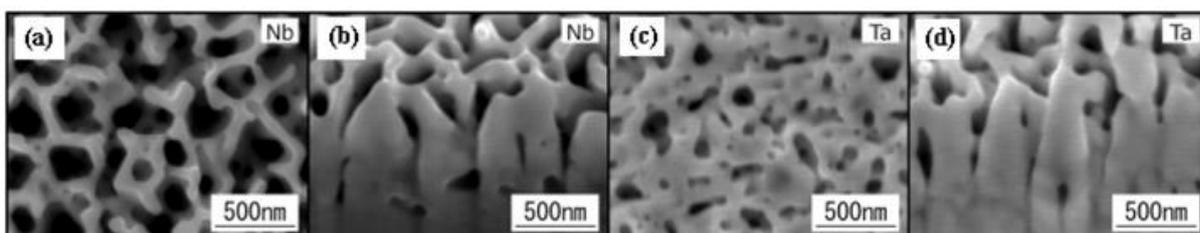


Figura 11. (a-b) imagens FE-SEM de Nb irradiadas com plasma de hélio. (c-d) imagens FE-SEM de Ta irradiadas com plasma de hélio [78].

Em seu estudo Omori et al [77] encontraram semelhanças entre os mesmos elementos do grupo para as nanoestruturas observadas após o tratamento com o plasma de He, sua explicação para tal fato é que as energias de ligação ao hélio dos elementos do grupo 6 da tabela periódica são maiores do que as dos elementos do grupo 5 da tabela periódica [77].

O tratamento a plasma em solução polimérica para obter nanofibras pelo processo de eletrofiação são utilizadas no meio científico, porém de maneira pouco expressiva, dentre os trabalhos apresentados com esse tema pode-se constatar a melhora na condutividade da solução. No artigo de Shi et al [8] utilizaram a solução aquosa de óxido de polietileno (PEO)

expondo-a a uma descarga de barreira dielétrica de pressão atmosférica. Os resultados mostraram que com o tratamento a plasma melhorou as nanofibras eletrofiadas apresentando diâmetro mais finos e com poucos defeitos de “contas, pérolas”, o mesmo resultado foi obtido por Colombo et al [9] quando investigaram o efeito do APPJ sobre a eletrofição de uma solução de poli (ácido L-ácido láctico) (PLLA) em diclorometano. Grande et al [10] utilizaram solução de policaprolactona (PCL) em mistura de clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e N,N-dimetilformamida (DMF), os autores chegaram a conclusão de que o tratamento a plasma na solução aumentou sua condutividade, melhorando a eletrofição e obtendo nanopartículas sem defeitos de “contas, pérolas”, os autores também relatam o aumento na viscosidade e também do pH.

O plasma também vem sendo aplicado na área da engenharia de tecidos para melhorar as propriedades da superfície das nanofibras eletrofiadas (molhabilidade e química da superfície. Asadian et al [11] utilizaram em seu trabalho três tipos de plasma que são o plasma de argônio, nitrogênio e plasma com amônia/hélio ( $\text{NH}_3/\text{He}$ ) para modificar as propriedades das superfícies das nanofibras de policaprolactona (PCL) eletrofiadas, os autores constataram que todos os tratamentos plasmáticos realizados foram capazes de aumentar significativamente a hidrofiliabilidade das nanofibras PCL, sem que sua morfologia fosse alterada, além de aumentar a hidrofiliabilidade, tal propriedade foi atribuída à incorporação de grupos funcionais contendo nitrogênio após o tratamento com plasma de nitrogênio e  $\text{NH}_3/\text{He}$  e devido à incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio após o tratamento com plasma com argônio.

Techaikool et al [79] observaram os efeitos do tratamento com o plasma na biocompatibilidade nas membranas eletrofiadas de Poli (L-lactide) (PLCL) - co (ε-caprolactona) e Poli (L-lactide) -co-glicolido (PLGA), com a finalidade de melhorar a hidrofiliabilidade e afinidade celular dessas membranas com a geração de grupos funcionais (hidroxila e amina) na superfície do polímero biodegradável, como resultado de sua pesquisa os autores observaram que os ângulos de contato dos copolímeros tratados eram mais hidrofílicos do que as amostras não tratadas, com o tratamento a plasma observou-se também o aumento na proliferação celular e a ligação celular. Pezzoli et al [80] utilizaram o tratamento com plasma para combinar a aminação superficial de ePET que é utilizado como enxerto vascular sintético para cirurgia de revascularização miocárdica com a produção de géis reticulados estáveis e citocombustíveis, como resultado houve uma melhora nas propriedades mecânicas das construções ePET, aumentando o módulo de elasticidade do material.

### 3 Metodologia

#### 3.1 Solução de PAN pura

O polímero utilizado no processamento das fibras de PAN de massa molar ponderal média  $M_w$  de 130.000 Daltons, foi utilizado N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente com PA de 99,80%.

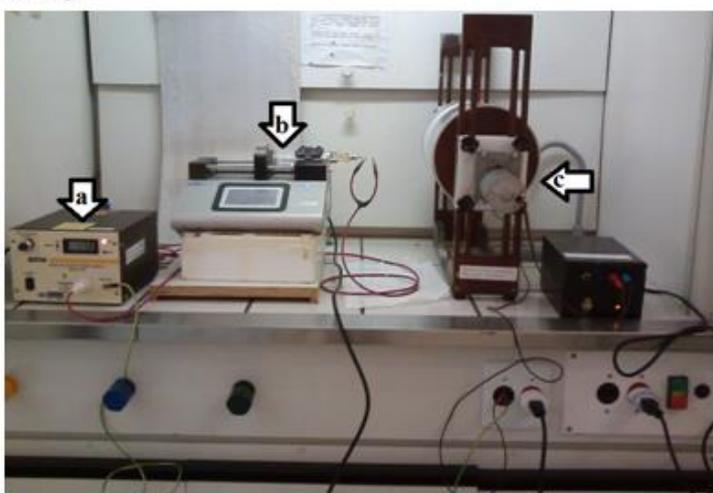
A solução homogênea de PAN/DMF de concentração de 12% m/m foi obtida após 5 h de agitação magnética constante em temperatura de aproximadamente 60°C.

Foi escolhido a concentração de 12% de PAN, pois conforme a literatura apresenta as concentrações de PAN (com concentração de 7% m/m ou maiores concentrações) podem efetivamente evitar a formação de grânulos e/ou nanofibras com defeito de “contas; pérolas”, o que está de acordo com estudos previamente relatados [22].

#### 3.2 Sistema de eletrofição e parâmetros de processo

O equipamento para realização do processo de eletrofição está ilustrado na Figura 12.

12.a)



12.b)

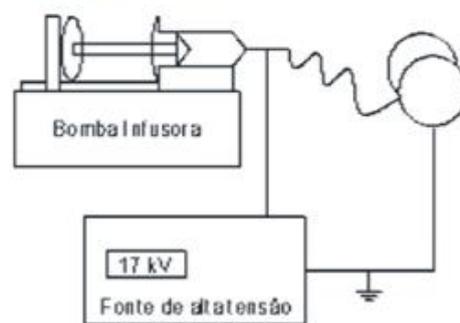


Figura 12.a): Fotografia do sistema de eletrofição posicionado em uma capela química de exaustão. (a) Fonte de alta tensão. (b) Bomba de infusão + seringa e agulha. (c) Cilindro giratório e controlador de rotação. 12.b) Esquema de eletrofição.

Este equipamento está localizado no Laboratório de Química da Unifesp de São José dos Campos. Antes de iniciar o processo de eletrofição, a solução foi colocada em uma

seringa de vidro de 10 ml, horizontalmente alinhada e equipada por uma agulha de aço inoxidável com diâmetro interno de 0,8 mm. O fluxo da solução foi controlado por uma bomba de infusão elétrica (NE-300, New Era Pump Syten, Inc). Para gerar uma diferença de potencial elétrico (DDP), um eletrodo de aço inoxidável foi posicionado na agulha e conectado a uma fonte de alta tensão (série BERTAN 230-30R), que pode gerar uma diferença de potencial de corrente contínua (CC) de até 30 kV entre o eletrodo e o contra-eletrodo. Um cilindro giratório foi utilizado como contra-eletrodo (coletor) e este foi aterrado. Foi utilizado folha de alumínio para envolver o coletor visando facilitar a adesão da manta. Todo o sistema foi montado em uma capela de exaustão de gases devido a toxicidade do solente utilizado.

Durante todos os experimentos foram utilizados parâmetros fixos conforme listados na Tabela 2

Tabela 2 - Parâmetro fixos do processo de eletrofição.

<b>Parâmetros fixos</b>	
Fluxo da solução na seringa (mL/h)	0,01
Distância de trabalho (cm)	10
Concentração (m/m %)	12
Agulha (mm)	0,8
Tempo de processamento (min)	20

Inicialmente foi realizada a eletrofição das mantas de fibras de PAN sob duas tensões de trabalho, para que fosse determinada a tensão que proporcionasse a obtenção de mantas com menor número de defeitos (formação de contas, por exemplo). A Tabela 3 apresenta as condições de temperatura e umidade do laboratório durante o processo de eletrofição.

Tabela 3 – Parâmetros variáveis do processo de eletrofição.

<b>Parâmetros variáveis</b>		
Tensão (kV)	15	17
Temperatura (°C)	21	22
Umidade (%)	61	59

### 3.3 Sistema de tratamento a plasma atmosférico tipo DBD (*Dielectric Barrier Discharge*)

Neste trabalho foram utilizados dois sistemas de plasma para o tratamento das mantas de fibras de PAN. O primeiro aparelho é o plasma DBD da marca Ibramed, conforme ilustrado na Figura 13.

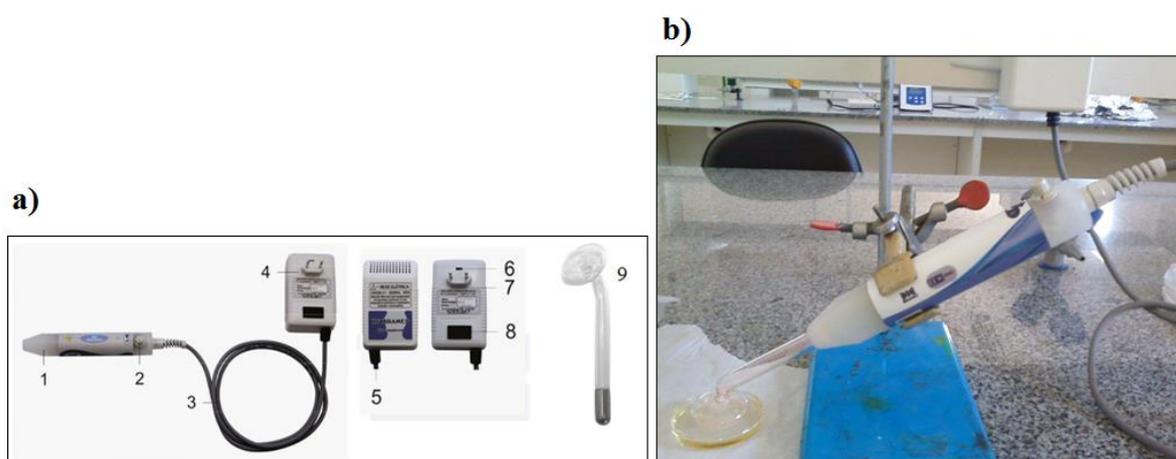


Figura 13: (a) aparelho de alta frequência; (b) tratamento da solução.

O aparelho contém (1) caneta HF aplicadora de alta frequência. (2) chave liga desliga e controle de intensidade da alta frequência. (3) cabo da caneta HF. (4) fonte de alimentação do equipamento. (5) saída do cabo da caneta HF. (6) chave comutadora 110/220 volts. (7) pinos de conexão da fonte de alimentação na tomada de rede elétrica. (8) fusível de proteção. (9) eletrodo aplicador de vidro tipo esférico.

Este aparelho contém um suporte plástico com o eletrodo polarizado em alta tensão (até 5 kV) / frequência (10 kHz). Este eletrodo é conectado a ponteira de vidro que está preenchida com ar em baixa corrente. Este eletrodo é responsável pela indução de um fluxo de corrente na superfície do vidro, que provoca a ionização do ar atmosférico quando um objeto sólido ou líquido é colocado próximo a ele (eletrodo aterrado), produzindo pequenas faíscas elétricas na face externa do eletrodo, características de uma descarga tipo DBD.

Este sistema de plasma DBD foi utilizado em dois momentos, sendo que o primeiro ocorreu para o tratamento na solução de PAN em que a mesma foi depositada em uma placa de Petri a uma distância de aproximadamente 2 mm do plasma DBD, o segundo momento foi

o tratamento da superfície das mantas obtidas pelo processo de eletrofição. A Tabela 4 apresenta os parâmetros variáveis durante o processamento das mantas de fibras de PAN.

Tabela 4 – Parâmetros variáveis no processo de eletrofição no tratamento com plasma DBD.

Tempo de tratamento (min)	Temperatura (°C)	Umidade (%)
0	20	62
5	20	55
10	20	56
15	20	64
25	28	41
35	28	40

### 3.4 Sistema de tratamento a plasma atmosférico tipo APPJ (Jato de Plasma em Pressão Atmosférica)

O dispositivo de APPJ foi desenvolvido pelo aluno Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão e está localizado no Laboratório de Plasmas do ITA [81] representados pela Figura 14.

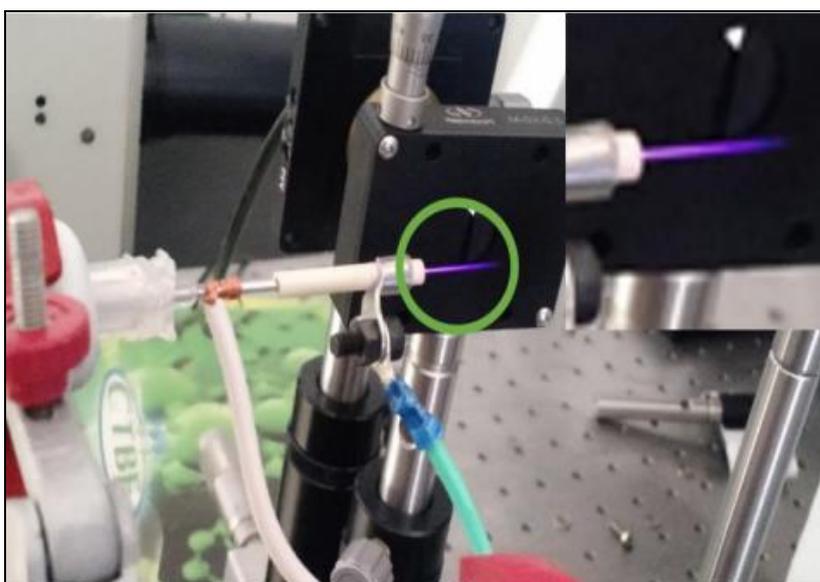


Figura 14: Representação do APPJ utilizado nesse trabalho.

Para que o dispositivo possa ser operado corretamente é necessário ligá-lo a uma fonte, onde o cátodo é energizado com tensões que podem chegar a 45 kV a uma frequência de 10 kHz. A fonte de tensão é composta por um gerador de sinais MINIPA (MFG-4221), um amplificador de potência (PROFISOM 6.2) e um transformador de alta tensão. Conecta-se o tubo de aço cirúrgico à saída de alta tensão do transformador, já o terminal elétrico foi aterrado. O monitoramento das propriedades elétricas do microjato foi realizado mediante a utilização de um osciloscópio digital (LECROY wavepro 735Zi), sonda de alta tensão (TEKTRONIX P6015A) e uma sonda de corrente (TEKTRONIX TCPA300). A partir desse aparato laboratorial, foi possível realizar a caracterização elétrica do microjato de plasma.

Um controlador de vazão ou fluxômetro digital foi utilizado para variar a vazão do gás que chega ao dispositivo. O gás hélio (He) foi utilizado para os experimentos com o APPJ. Os parâmetros utilizados foram frequência 10 kHz e amplitude de aproximadamente 7 kV. A Figura 15 apresenta o microjato de plasma proveniente do dispositivo laboratorial.

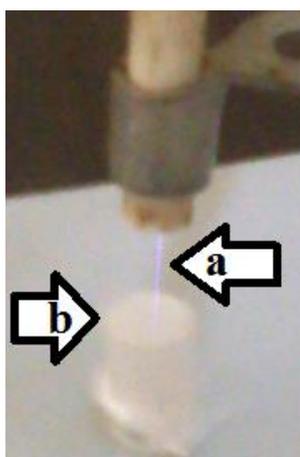


Figura 15: (a) microjato de plasma; (b) mantas de fibras de PAN.

Os tempos de tratamento com plasma proveniente do APPJ nas mantas de fibras de PAN foram de 30, 60 e 90 s.

Devido o equipamento de eletrofiação e o sistema de APPJ estarem localizados na Unifesp e ITA respectivamente, não foi possível realizar o experimento com o tratamento do plasma na solução, dessa forma foi feito o tratamento com o sistema de plasma apenas na superfície das mantas já processadas.

## **3.5 Caracterizações das mantas**

### **3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das mantas de fibras de PAN eletrofiadas foram observadas por microscópio eletrônico de varredura (modelo VAGA 3XMU, marca TESCAN) com filamentos de W 30 kV e resolução de 3,0 nm, os detectores utilizados foram o SE e BSE, modo de baixo vácuo (500 Pa), com câmara de largura interna de 300 mm, profundidade 330 mm, altura de amostra 145 mm e abertura de porta de 280 mm (largura) e 310 mm (altura); com estágio de 5 eixos compucêntrico, totalmente motorizado, com movimentos X: 130 mm, Y: 130 mm e Z: 100 mm, foi utilizado o software operacional VEGATC e sistema de processamento de dados e detector EDS 133eV, X-Act, Oxford. Foi utilizado o metalizador de Au e C - Q-150R ES para revestir as amostras.

### **3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-UATR)**

Para caracterização da mudança química das mantas de fibras de PAN foi utilizado um espectrofotômetro FT-IR SPECTRUM ONE PERKINELMER, DETECTOR MIR DTGS para a obtenção dos espectros, nas seguintes condições: região do infravermelho médio (MIR 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$ , ganho 1, 20 varreduras, utilizando-se o acessório de UATR. As amostras foram colocadas em contato com a superfície do cristal de ZnSe com diamante, com aplicação de um torque de 80N. O equipamento de FTIR se encontra no ITA.

### **3.5.3 Goniometria**

O ângulo de contato é o parâmetro utilizado para avaliar a interação sólido-líquido do equilíbrio termodinâmico entre as energias interfaciais envolvidas, para esse procedimento foram realizadas as medidas utilizando um instrumento de análise de ângulo de contato, utilizando o aparelho da marca Ramé-Hart Instrument co. Automatic Tilting Bae, nessa caracterização foi utilizada uma gota de 2  $\mu\text{L}$  de água deionizada que foi colocada na superfície da manta usando um método de gota séssil e o ângulo entre a queda de água e a superfície da manta foi registrado. Os experimentos de molhabilidade foram repetidos 3 vezes

para cada amostra desse trabalho afim de avaliar cada interação do líquido com as mantas. O equipamento de goniometria se encontra no ITA.

#### **3.5.4 Estatística para análise do diâmetro das fibras**

Os diâmetros médios das fibras eletrofiadas foram medidos com um software analisador de imagem ImageJ [82]. Para cada experimento, o diâmetro médio da fibra e sua distribuição foram determinados a partir de 100 medidas aleatórias das fibras onde os desvios-padrão, mínimos e máximos foram calculados.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Mantas de fibras de PAN eletrofiadas em tensão de 15 kV e 17 kV

As mantas de fibras de PAN 12% m/m eletrofiadas com tensão de 15 kV e 17 kV são apresentadas na Figura 16 e seus os diâmetros médios podem ser vistos na Figura 17.

Na Figura 16 pode-se perceber que as mantas de fibras de PAN apresentam-se sobrepostas aleatoriamente, sua morfologia se apresentou uniforme e sem defeitos de “grânulos”.

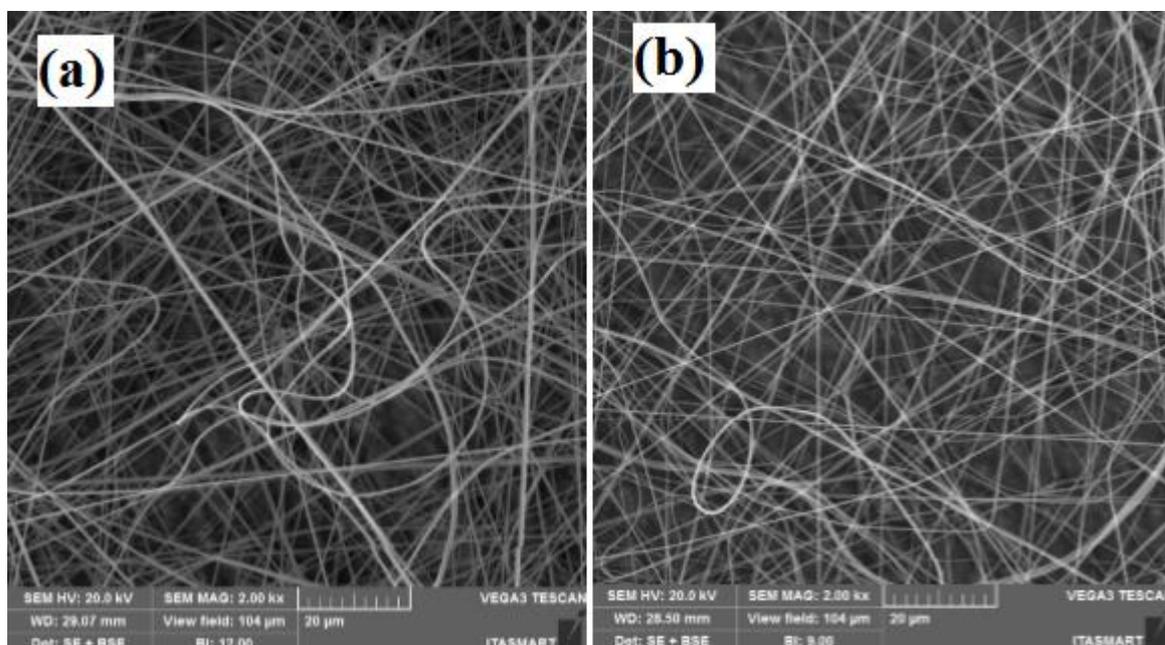
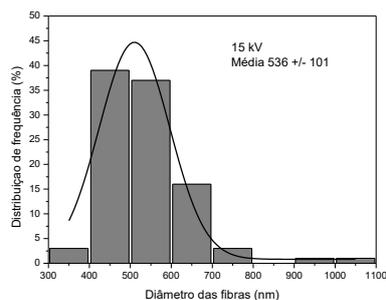


Figura 16: Micrografia das mantas de fibras de PAN eletrofiadas com tensão de (a) 15 kV e (b) 17 kV

(a)



(b)

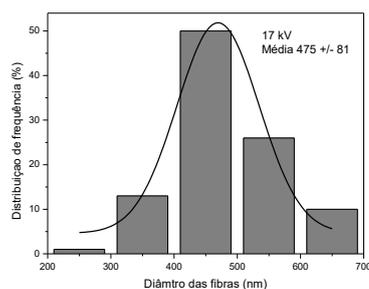


Figura 17: Diâmetro médio das fibras da PAN eletrofiadas com tensão: (a) 15 kV e (b) 17 kV

No presente trabalho foi encontrado partículas longilíneas com diâmetro médio de 536 nm e 475 nm para as mantas obtidas com tensão de 15 kV e 17 kV respectivamente.

Kao et al [83] evidenciaram um aumento do diâmetro das fibras de PAN 12% m/m, (495 +/- 30 nm) e para concentração mais baixas o valor do diâmetro sofreu uma diminuição.

Kaerkitcha et al [84] utilizaram uma tensão de 15 kV e distância de trabalho de 15 cm com a mesma concentração de PAN 12% m/m com DMF como solvente obtiveram diâmetros de 490 nm.

Gu et al [85] utilizaram uma tensão de 10 kV e concentração de PAN 12% m/m e DMF como solvente, obtiveram diâmetros das fibras na faixa de 800 a 1400 nm. De acordo com seu trabalho o mesmo informa que a variação de tensão entre 10-20 kV os diâmetros médios das fibras permanecem inalterados, somente a concentração tem o efeito de aumentar os diâmetros das fibras, pois a concentração de 12% m/m as mantas obtidas tornam-se grossas. Os autores citam que a mudança da morfologia da fibra provavelmente pode ser atribuída a uma competição entre tensão superficial e viscosidade, pois à medida que a concentração aumentava, a viscosidade da solução de polímero aumentava. Com a concentração de 12% m/m, a alta viscosidade e a rápida evaporação do solvente tornaram a extensão do jato mais difícil, tornando as fibras mais grossas e não uniformes.

Os autores Zafarulla et al [86] utilizaram a mesma concentração de PAN 12% m/m considerando o uso da tensão com 21 kV e distância de trabalho de 15 cm, com DMF como solvente. Eles observaram que houve um aumento dos diâmetros da fibra com o aumento da concentração, com a concentração de PAN 12% m/m a fibra apresentou diâmetro de 800 nm.

Conforme demonstrado na revisão, o equilíbrio entre a repulsão eletrostática, a tensão superficial e a força viscoelástica são muito importantes no processo de eletrofição, quando a tensão aplicada é de 15 kV, o campo elétrico não é forte o suficiente para fornecer a repulsão eletrostática necessária para equilibrar a tensão superficial e a força viscoelástica, e portanto, o jato líquido não é estável. A tensão de 17 kV pode, portanto, proporcionar um equilíbrio entre a repulsão eletrostática, a tensão superficial e as forças viscoelásticas, resultando na estabilização do jato líquido e na formação da morfologia da superfície lisa das fibras.

A Figura 18 representa o resultado do FTIR e evidencia que a manta de PAN eletrofiada com 15 e 17 kV permaneceram sem alteração em seu grupos que identificam o polímero, ou seja, todas as bandas se encontraram nos dois espectros.

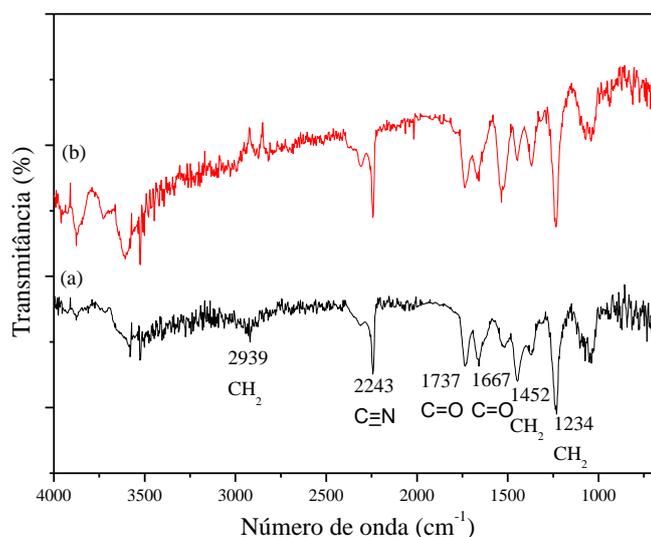


Figura 18: FTIR/UATR das mantas de fibras de PAN eletrofiadas com tensão de: (a) 15 kV e (b) 17 kV.

## 4.2 Mantas de fibras de PAN provenientes da solução tratada com plasma DBD

As amostras de PAN 12% m/m tratadas com plasma DBD na solução nos tempos de 5, 10, 15, 25 e 35 min para em seguida serem eletrofiadas. Após a produção das mantas foi avaliado mudança em sua morfologia por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e avaliado os diâmetros de cada manta confeccionada a partir das soluções tratadas. Nas Figuras 19 e 20 mostram a morfologia e os diâmetros médios das nanofibras.

A Figura 19, foi percebido que as mantas obtidas se encontram com as mesmas características da manta sem tratamento, independentemente do tempo em que a solução foi exposta ao plasma DBD, pois conforme a letra a que representa a micrografia da amostra controle não apresenta defeito de grânulos o que também pode ser observado para todos os tempos de tratamento que estão representados nas letras b, c, d, e, e f.

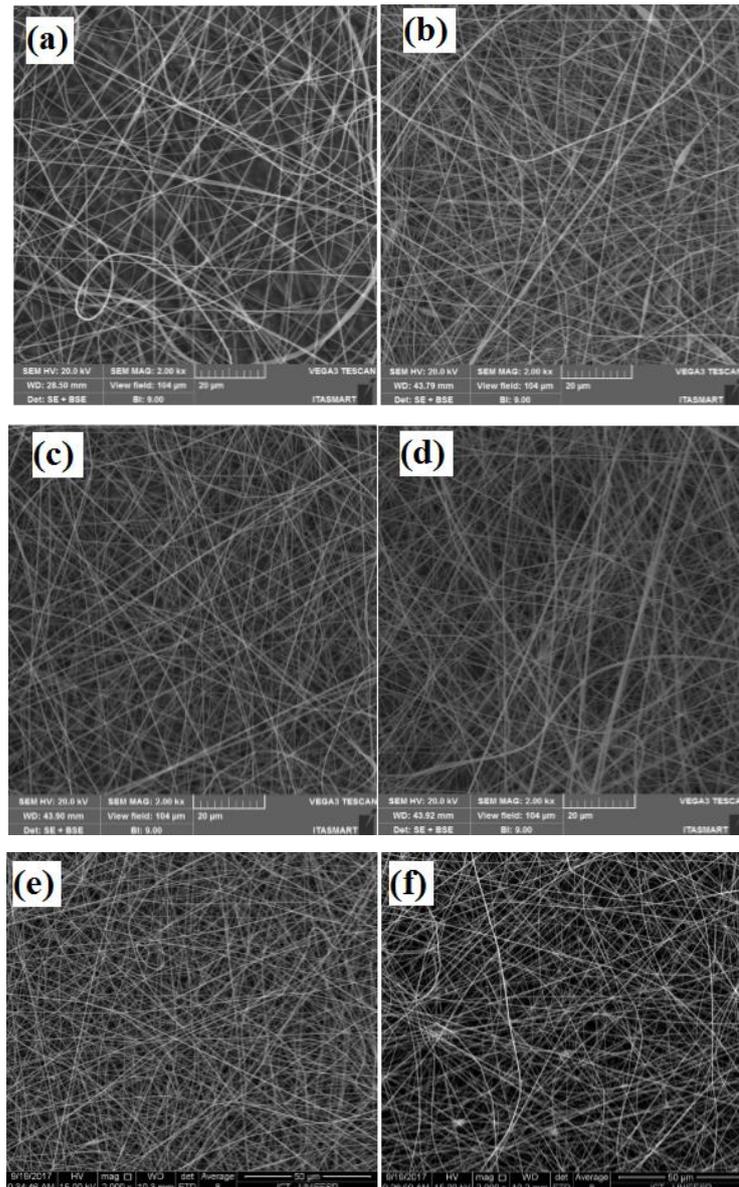


Figura 19: Micrografia das mantas de fibras de PAN provenientes da solução tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 25 min e (f) 35 min.

Na Figura 20 onde pode-se verificar que os diâmetros médios se mantiveram praticamente inalterados, visto que a amostra controle representada pela letra a se encontra com diâmetros médios de 373 nm, pode-se observar que as amostras tratadas apresentam valores de diâmetros médios próximos aos valores evidenciados na amostra controle, pois com 5 min de tratamento com plasma DBD o diâmetro médio foi de 375 nm, seguindo com 387, 353, 336 e 364 nm para os respectivos tempos de tratamentos de 10, 15, 25, e 35 min.

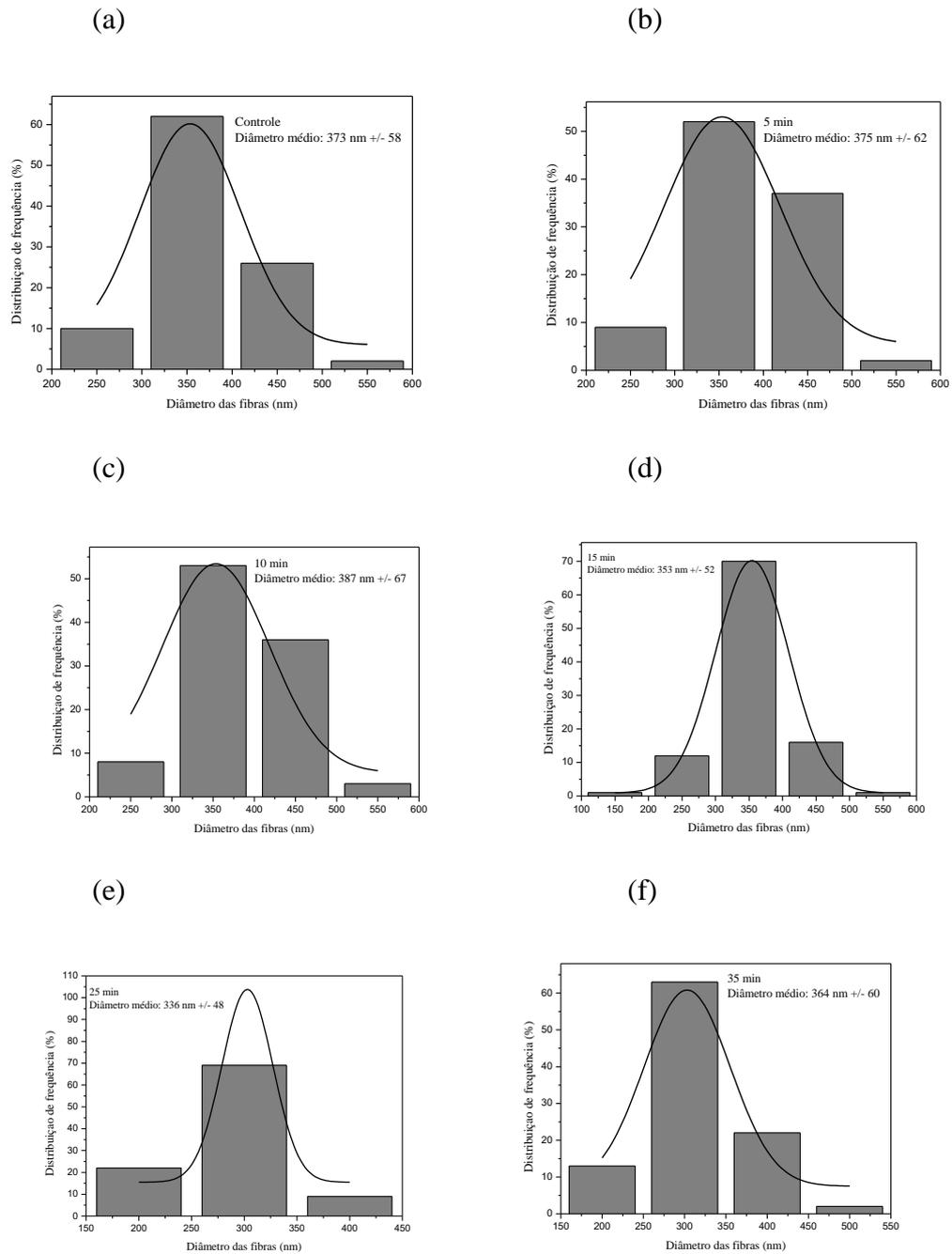


Figura 20: Diâmetro médio das fibras da PAN provenientes da solução tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 25 min e (f) 35 min.

A análise de FTIR/UATR das mantas de fibras de PAN provenientes das soluções tratadas com o plasma DBD nos tempos de 5, 10 e 15 min está representada pela Figura 21 e evidencia que as bandas identificadas no espectro da manta de PAN sem tratamento também se encontram em todos os espectros das mantas tratadas com o plasma DBD.

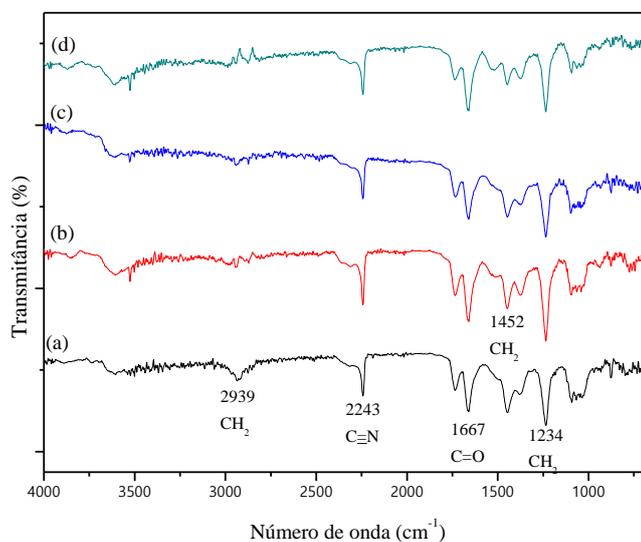


Figura 21: FTIR/UATR das mantas de fibras de PAN provenientes da solução tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 5 min; (c) 10 min e (d) 15 min.

A descrição das bandas características o espectro da PAN se encontra na Tabela 5.

A banda  $1667\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de  $\text{C}=\text{O}$  que representa a presença do nitrogênio amida do DMF, devido a afinidade primária pelo grupo nitrilo de PAN, portanto, essa banda pode resultar da interação do nitrogênio amida e do nitrilo na presença de DMF [87, 88].

Tabela 5 – Bandas características da PAN.

Banda $\text{cm}^{-1}$	Descrição	Referências
2939	Atribuída a alongamento $\nu\text{C-H}$ em $\text{CH}_2$	[89-95]
2243	Atribuída a alongamento $\nu\text{C}\equiv\text{N}$	[89-98]
1737	Atribuída a alongamento $\nu\text{C}=\text{O}$	[94]
1452	Atribuída a alongamento $\delta\text{C-H}$ em $\text{CH}_3$	[89, 92, 93, [95]
1373	Atribuída a alongamento $\nu\text{C-H}$ em $\text{CH}_2$	[89]
1234	Atribuída a alongamento $\nu\text{C-H}$ em $\text{CH}_2$	[89, 99]

A caracterização a seguir foi utilizada para a análise hidrofílica/hidrofóbica [100] das mantas de fibras de PAN após o tratamento do plasma DBD nos tempos de 5, 10, 15, 25 e 35 min está representada na Figura 22, podendo ser comprovado que as amostras tratadas se mantiveram hidrofóbicas.

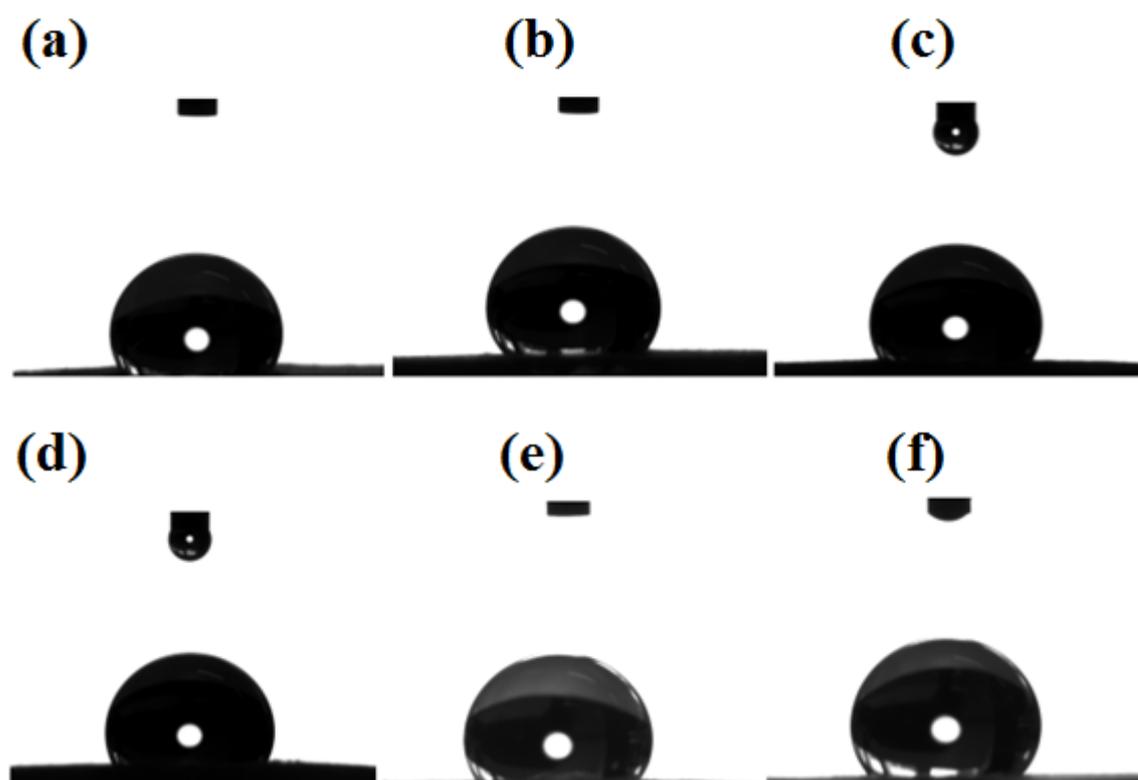


Figura 22: Ângulo de contato das mantas de fibras de PAN provenientes da solução tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 25 min e (f) 35 min.

A Tabela 6 constata que o plasma DBD não altera a superfície das mantas pois o ângulo de contato não sofreu mudança significativa.

Tabela 6 – Ângulo de contato das mantas de fibras de PAN provenientes da solução tratada com plasma DBD.

<b>Tempo de tratamento (min)</b>	<b>Ângulo (°)</b>	<b>Desvio</b>
0	120	± 4
5	118	± 9
10	112	± 11
15	107	± 9
25	132	± 6
35	136	± 9

### **4.3 Mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com plasma DBD**

Após a confecção das mantas de fibras de PAN com a solução de PAN 12% m/m a etapa seguinte foi de tratar sua superfície com plasma DBD nos tempos de 15, 25 e 35 min e em seguida foi avaliado mudança em sua morfologia por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e avaliado os diâmetros de cada manta tratada. Nas Figuras 23 e 24 mostram a morfologia e os diâmetros médios das nanofibras.

Com a Figura 23 pode-se perceber que as mantas tratadas se encontram com as mesmas características da manta sem tratamento, independentemente do tempo em que sua superfície foi exposta ao plasma DBD.

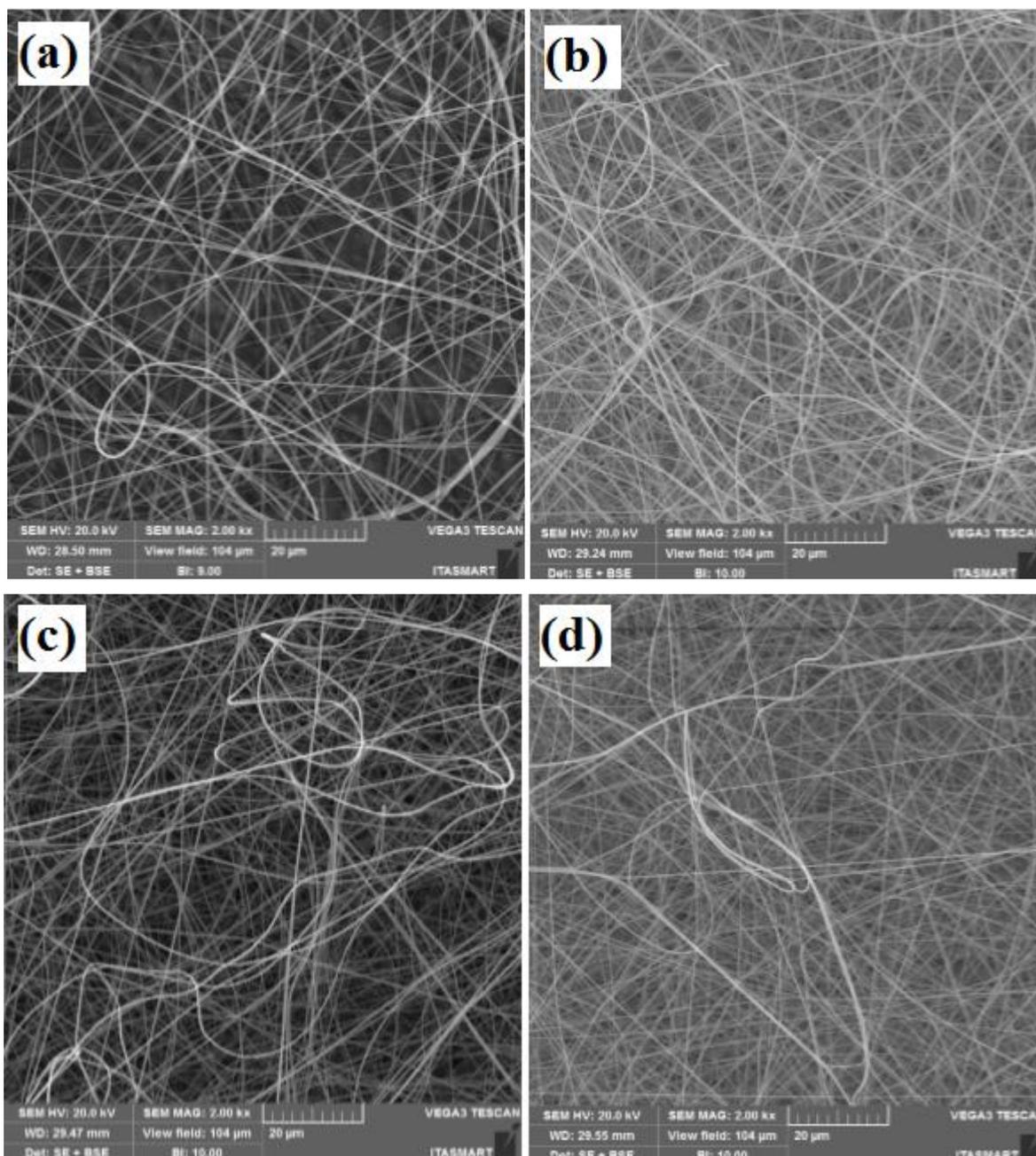


Figura 23: Micrografia das mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 15 min; (c) 25 min e (d) 35 min.

Na Figura 24 onde pode-se verificar que os diâmetros médios se mantiveram praticamente inalterados, visto que a amostra controle representada pela letra a se encontra com diâmetros médios de 373 nm, pode-se observar que as amostras tratadas apresentam valores de diâmetros médios próximos aos valores evidenciados na amostra controle, pois com 15 min de tratamento com plasma DBD o diâmetro médio foi de 375 nm, seguindo com 376, 422 nm para os respectivos tempos de tratamentos de 25 e 35 min.

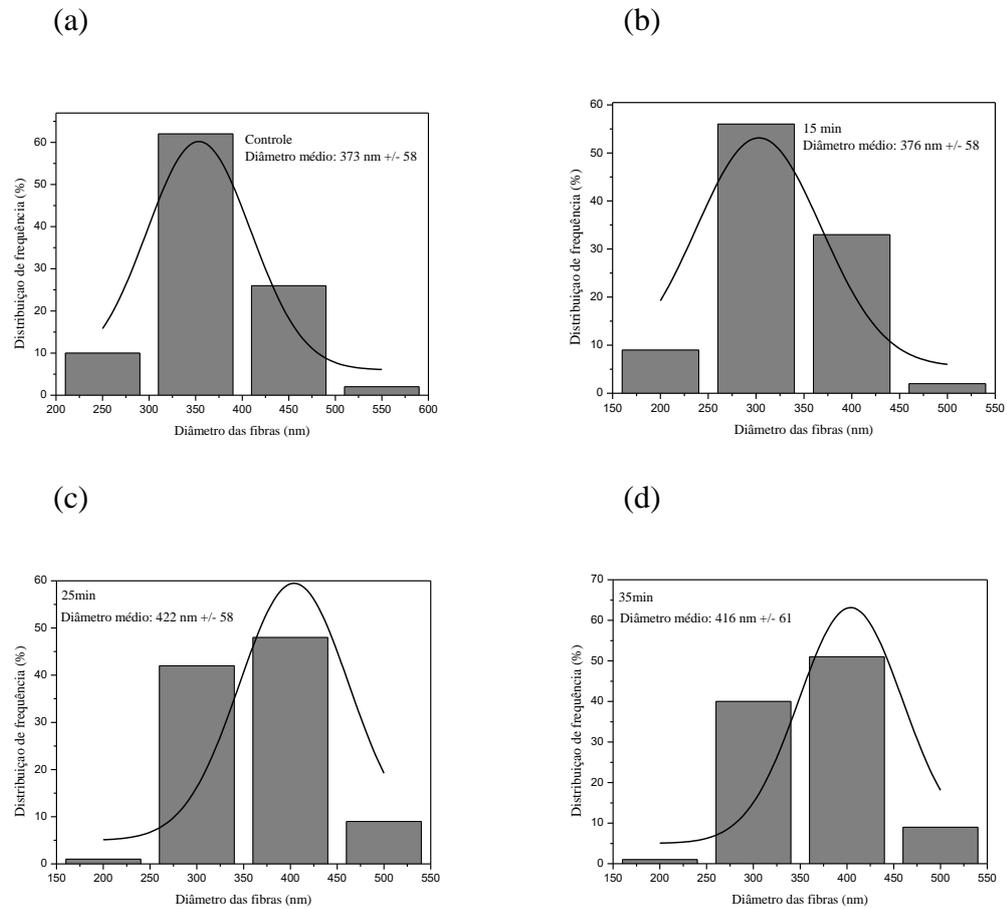


Figura 24: Diâmetro médio das fibras da PAN em que sua superfície foi tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 15 min; (c) 25 min e (d) 35 min.

A análise de FTIR/UATR das mantas de fibras de PAN tratadas com o plasma DBD nos tempos de 5, 10 e 15 min está representada pela Figura 25 e evidencia que as bandas identificadas no espectro da manta de PAN sem tratamento também se encontram em todos os espectros das mantas tratadas com o plasma DBD e conforme a Tabela 5 evidencia todas as bandas características da PAN.

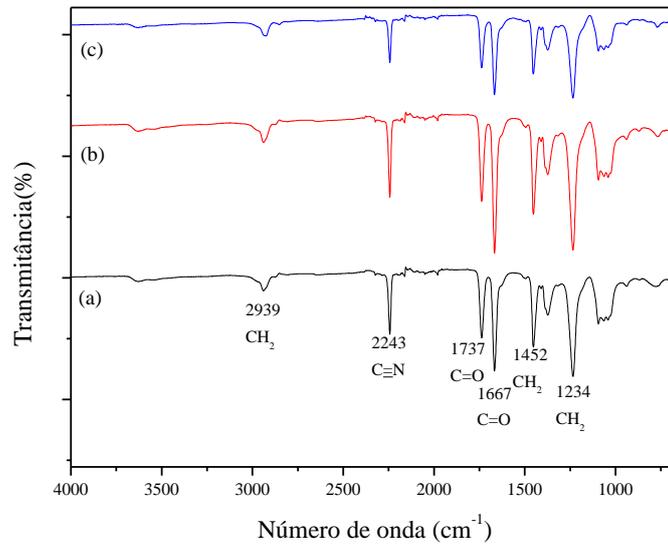


Figura 25: FTIR/UATR das mantas de de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 15 min; (c) 25 min.

Para caracterizar o aspecto hidrofílico/hidrofóbico das mantas de PAN está evidenciado na Figura 26 e Tabela 7 pode-se constatar que o tratamento sobre a superfície das mantas com o plasma DBD, assim como o tratamento na solução não apresentou mudanças no seu ângulo de contato, pois as mantas expostas em todos os tempos de tratamento se encontram com resultados próximos ao ângulo de contato da manta não tratada.

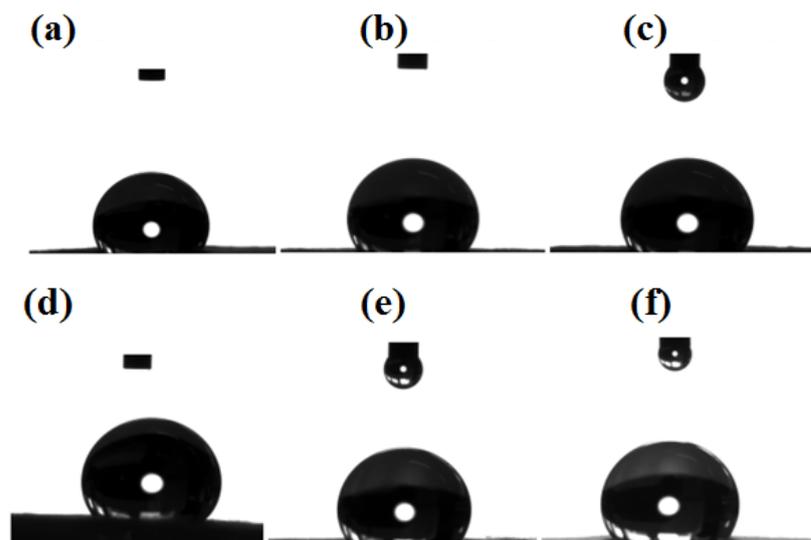


Figura 26: Ângulo de contato das mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com plasma DBD nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 25 min e (f) 35 min.

Tabela 7 – Ângulo de contato das mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com plasma DBD.

<b>Tempo de tratamento (min)</b>	<b>Ângulo (°)</b>	<b>Desvio</b>
0	120	± 4
5	122	± 2
10	121	± 6
15	121	± 9
25	123	± 6
35	125	± 9

#### **4.4 Mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com APPJ**

Após confecção das mantas de fibras de PAN com a solução de PAN 12% m/m a etapa seguinte foi de tratar sua superfície com APPJ nos tempos de 30, 60 e 90 s e em seguida foi avaliado mudança em sua morfologia por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e avaliado os diâmetros de cada manta tratada. Nas Figuras 27 e 28 mostram a morfologia e os diâmetros médios das nanofibras.

Com a Figura 27 pode-se perceber que as mantas tratadas se encontram com as mesmas características da manta sem tratamento, independentemente do tempo em que sua superfície foi exposta ao APPJ, não apresentado defeitos de grânulos para amostra sem tratamento assim como as amostras tratadas.

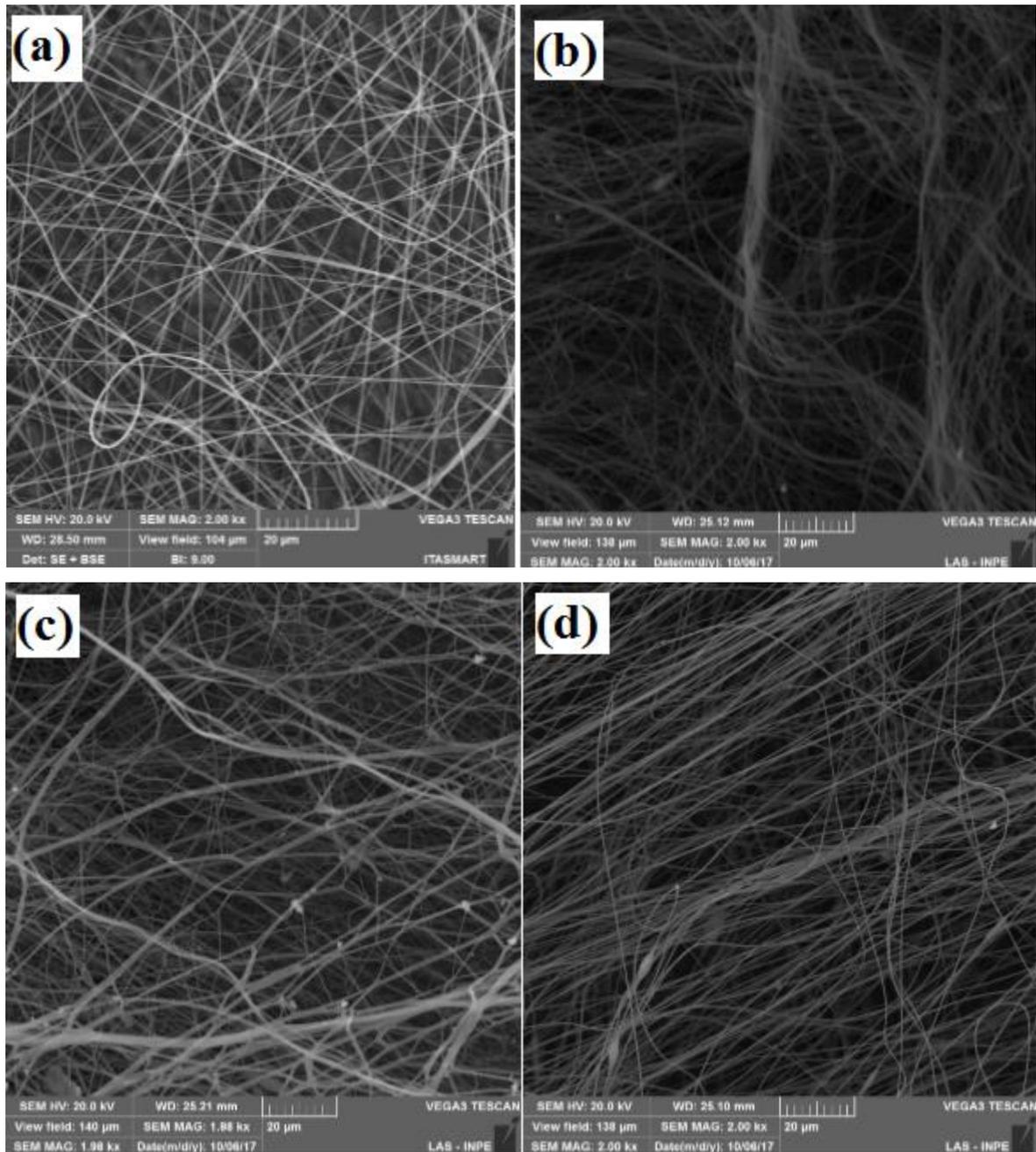


Figura 27: Micrografia das mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com APPJ nos tempos: (a) 0 s (sem tratamento); (b) 30 s; (c) 60 s e (d) 90 s.

Na Figura 28 onde pode-se verificar que os diâmetros médios se mantiveram praticamente inalterados, visto que a amostra controle representada pela letra a se encontra com diâmetros médios de 373 nm, pode-se observar que as amostras tratadas apresentam valores de diâmetros médios próximos aos valores evidenciados na amostra controle, pois com 30 s de tratamento com plasma APPJ o diâmetro médio foi de 445 nm, seguindo com 361, 450 nm para os respectivos tempos de tratamentos de 60 e 90 s.

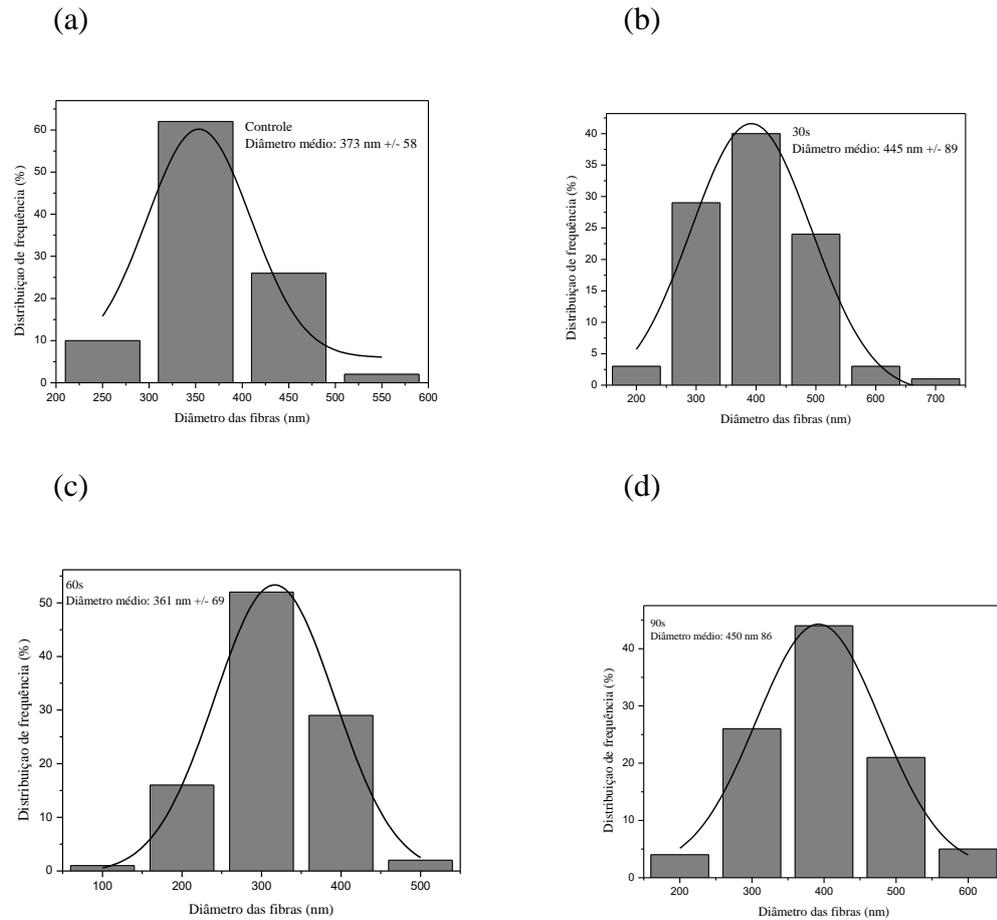


Figura 28: Diâmetro médio das fibras da PAN em que sua superfície foi tratada com APPJ nos tempos: (a) 0 min (sem tratamento); (b) 30 s; (c) 60 s e (d) 90 s.

A análise de FTIR/UATR das mantas de fibras de PAN tratadas com APPJ nos tempos de 30, 60 e 90 s, está representada pela Figura 29, foi feita uma réplica da análise para certificar a real mudança nas mantas, os resultados se repetem para as duas análises feitas.

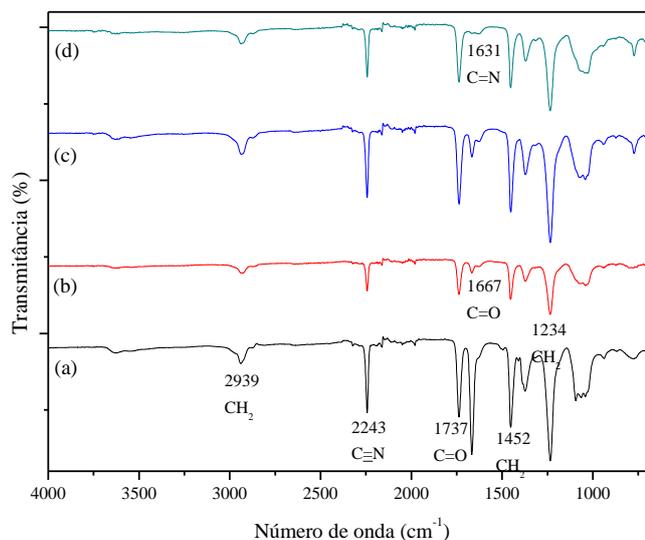


Figura 29: FTIR/UATR das mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com APPJ nos tempos: (a) 0 s (sem tratamento); (b) 30 s; (c) 60 s e (d) 90 s.

Todas as bandas características do espectro da PAN se encontram na Tabela 5.

As alterações proeminentes observadas ocorreram quando foi utilizado o APPJ, evidenciou a diminuição das bandas  $1667\text{ cm}^{-1}$ .

Foi constatado a presença da banda  $1631\text{ cm}^{-1}$  quando a manta foi tratada durante 90 s o que não é observado nos tempos de exposição 30 e 60 s.

A banda  $1631\text{ cm}^{-1}$  também pode ser atribuída a grupos  $\nu_{\text{C=N}}$  em CN que são ligações características do anel tetrazol [97]. Os grupos tetrazóis são semelhantes aos grupos carboxílicos quando se refere ao tamanho e acidez e são muito utilizados na química medicinal e também são utilizados como inibidores de corrosão para ferro, cobre, alumínio e suas ligas.

Para avaliar a mudança na molhabilidade das mantas de fibras de PAN com e sem tratamento com o APPJ, uma série de medidas do ângulo de contato foram conduzidas com o total de três repetições para cada amostra. Pela Figura 30 observa-se que o plasma agiu na superfície das mantas a partir do primeiro tempo de tratamento que foi de 30 s, tornando as mantas totalmente hidrofílicas, devido à formação de grupos na superfície do material de alta energia em reações e entre os grupos de superfície nativos do polímero e as espécies reativas de plasma.

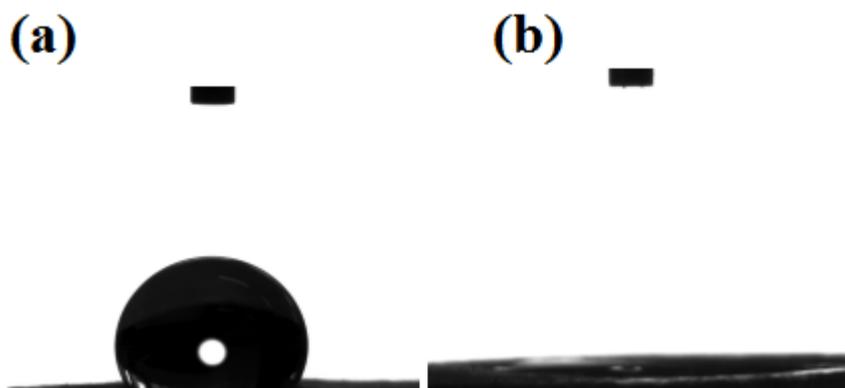


Figura 30: Ângulo de contato das mantas de fibras de PAN: (a) sem tratamento e (b) tratamento com 30 s com APPJ

Pela Tabela 8 pode-se verificar que a manta de PAN sem tratamento é totalmente hidrofóbica, com seu ângulo de contato com  $120,5 \pm 4,42$  e para todos os tempos de tratamento com o APPJ o ângulo de contato entre a gota e a superfície foi de  $0,00$ .

Li et al [95] apresentaram uma abordagem efetiva para melhorar a dispersão e a interação entre nanofibras de carbono e matriz PAN usando etilodiamina (EDA), em seu artigo os autores também citam como a EDA pode atuar como fonte de nitrogênio durante a carbonização a uma temperatura de  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , alterando surpreendentemente a molhabilidade da superfície do material.

Neisiany et al [101] utilizaram grupos glicídila (em GMA) que foram enxertados em pó de polímero de PAN através de uma reação de radical livre, em seguida foi depositado as nanofibras PAN e PAN-G-GMA na superfície de tecidos de carbono unidirecionais usando o processo eletrofição, com a avaliação do comportamento de molhabilidade de uma gota típica de epóxi na superfície de nanofibras PAN-g-GMA puro, constatou claramente que a mistura do agente de cura de epóxi viscoso penetrou nos microporos das nanofibras PAN e PAN-G-GMA, evidenciando a compatibilidade química entre os tapetes de nanofibra e o sistema epóxi.

Yang et al [102] avaliaram nanoestruturas resistente a solventes para uso em aplicação do sistema de solventes orgânicos. Utilizaram uma membrana comercial de PAN e a mergulhou em uma solução de NaOH  $2 \text{ mol/L}$  durante  $1 \text{ h}$  para converter os grupos cianeto na superfície da membrana em grupos amidas e carboxílicos por hidrólise, com a análise do ângulo de contato da membrana PAN pura foi de  $37^\circ$  enquanto que a membrana de PAN

mergulhada de NaOH foi de 29°, o que indicava que NaOH pode melhorar enormemente a hidrofilicidade do suporte PAN.

Song e Xu [103] estudaram a permeabilidade, propriedades térmicas e hidrofílicas das membranas de nanofibras compostas alinhadas contendo nanotubos de carbono/Poliacrilonitrila (SWNTs / PAN) modificados com dodecil benzenosulfonatos de sódio (SDBS), os autores utilizaram o método paralelo ao sistema de eletrofiação a fim de obter nanofibras altamente alinhadas, os resultados experimentais mostraram que a adição dos SWNT modificados com SDBS poderia aumentar a hidrofilicidade das nanofibras PAN. A explicação para tal fato se deve ao potencial geométrico em capilares, uma distância mais longa das nanofibras adjacentes previu uma força de repulsão mais fraca, como resultado o ângulo de contato da água tornou-se menor.

Fleming et al [104] trataram com plasmas de nitrogênio e argônio blendas de PAN/PVA obtidas pelo processo de extrusão e avaliou a propriedade de adesão do filme, como resultado obtido verificou-se que com 30 s de tratamento de plasma utilizando o gás nitrogênio o ângulo de contato que era de 65° diminuiu para 20° e quando utilizou o plasma com gás argônio o ângulo de contato diminuiu de 45° para 17°, o autor informa que com a redução no ângulo de contato a molhabilidade superficial do filme aumentou significativamente após o tratamento com plasma. A justificativa para tal fato é o aparecimento de grupos polares na superfície do filme. Como as forças intermoleculares dipolo-dipolo (van der Waals) existem entre as moléculas polares, então uma das razões para a redução do ângulo de contato é as interações entre o dipolo forte da molécula de água com o dipolo do grupo nitrilo ( $C\equiv N$ ) no polímero PAN.

Tabela 8 – Ângulo de contato das mantas de fibras de PAN em que sua superfície foi tratada com o APPJ.

<b>Tempo de tratamento (s)</b>	<b>Ângulo (°)</b>		<b>Desvio</b>
0	120	±	4
30	0,00	±	0
60	0,00	±	0
90	0,00	±	0

## 5 Conclusão

Neste estudo, dois tipos de dispositivos de plasma foram utilizados, o primeiro foi o dispositivo de “plasma DBD” e o segundo foi o “APPJ”. Com o plasma DBD foram tratadas as soluções de PAN 12% e a superfície das mantas de fibras de PAN nos tempos de 5, 10, 15, 25, 35 min e para o APPJ foi tratado somente a superfície das mantas de fibras de PAN nos tempos de 30, 60 e 90 s. Os resultados apresentados demonstram que após o tratamento com o APPJ, alguns grupos hidrofílicos, tais como amida e carboxila, foram introduzidos na superfície da fibra.

Por meio da caracterização do MEV foi investigado alteração de estrutura física das mantas, assim como a mudança do diâmetro, constatou-se que independente do dispositivo utilizado as mantas não sofreram mudanças física e alteração em seus diâmetros.

Utilizamos a caracterização de FTIR/UATR para verificar alteração na funcionalidade das mantas da PAN, no plasma DBD as bandas características da PAN se encontraram intactas, certificou-se a ausência de qualquer outra banda que não fosse características da PAN, já para o APPJ evidenciou a diminuição das bandas  $1667\text{ cm}^{-1}$ ; as bandas  $1094\text{ cm}^{-1}$  e  $1064\text{ cm}^{-1}$  foram substituídas pela banda  $1072\text{ cm}^{-1}$ ; ocorreu o aumento da banda  $772\text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento do tempo de exposição ao plasma; constatou-se a presença da banda  $1631\text{ cm}^{-1}$  para a exposição ao plasma no tempo de 90 s o que não é observado nos tempos de exposição 30 e 60 s.

A técnica de goniometria foi utilizada para avaliar a propriedade hidrofílica/hidrofóbica das mantas de fibras de PAN, com essa técnica foi comprovado que o APPJ tem influência na molhabilidade das mantas, pois a partir de 30 s de tratamento as mantas de fibras de PAN tornaram-se hidrofílicas, tal resultado não foi evidenciado nas mantas tratadas com o plasma DBD. Os resultados indicam que o uso do APPJ obteve resultados significativos quanto à propriedade de adesão das mantas de fibras de PAN, enquanto que o plasma DBD não apresentou mudança significativa nas mantas de fibras de PAN. A provável justificativa para o não funcionamento do plasma DBD está relacionada com a tensão de trabalho aplicada, pois o aparelho de plasma DBD tinha uma tensão de 5 kV e sendo suficiente para a ionização do plasma.

## **6 Sugestões para Trabalhos Futuros**

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, propõem dar continuidade ao trabalho:

- 1) Realizar tratamento da solução com o APPJ.
- 2) Utilizar outros polímeros para produção de nanofibras.
- 3) Estudar do processo de polimerização a plasma.
- 4) Modelamento do processo de eletrofição e das descargas elétricas empregadas.

## Referências

- [1] DOSHI, J; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.
- [2] WUNNER, F. M; FLORCZAK, S.; MIESZNEK, P.; BRAS, O; DE-JUAN-PARDO, E. M. Electrospinning with polymer melts—state of the art and future perspectives. In: DUCHEYN, P. (Ed.). **Comprehensive biomaterials II**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 217-235.
- [3] VASILYEV, G.; BURMAN, M.; ARINSTEIN, A.; ZUSSMAN, E. Estimating the degree of polymer stretching during electrospinning: an experimental imitation method. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 8, 1600554, Aug. 2017.
- [4] VASHAGHIAN, Mahshid et al. Toward a new generation of pelvic floor implants with electrospun nanofibrous matrices: a feasibility study. **Neurourology and urodynamics**, v. 36, n. 3, p. 565-573, 2017.
- [5] LEVITT, A. S.; KNITTEL, C. E; VALLETT, R.; KOERNER, M.; DION, G.; SCHAUER, C. L. Investigation of nanoyarn preparation by modified electrospinning setup. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 19, 44813, 2017.
- [6] CAI, X.; ZHU, P.; LU, X.; LIU, Y.; LEI, T.; SUN, D. Electrospinning of very long and highly aligned fibers. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 24, p. 14004-14010, 2017.
- [7] MORADI, G.; ZINADINI, S.; RAJABI, L.; DADARI, S. Fabrication of high flux and antifouling mixed matrix fumarate-alumoxane/PAN membranes via electrospinning for application in membrane bioreactors. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 830-842, 2018.
- [8] SHI, Q.; VITCHULI, N.; NOWAK, J.; LIN, Z., GUO, B.; MCCORD, M.; ZHANG, X. Atmospheric plasma treatment of pre-electrospinning polymer solution: A feasible method to improve electrospinnability. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 2, p. 115-122, 2011.
- [9] COLOMBO, V.; FABIANI, D.; FOCARETE, M. L.; GHERARDI, M.; GUALANDI, C.; LAURITA, R.; ZACCARIA, M. Atmospheric pressure non-equilibrium plasma treatment to improve the electrospinnability of poly (L-Lactic Acid) polymeric solution. **Plasma Processes and Polymers**, v. 11, n. 3, p. 247-255, 2014.
- [10] GRANDE, S.; VAN GUYSE, J.; NIKIFOROV, A. Y.; ONYSHCHENKO, I.; ASADIAN, M.; MORENT, R.; DE GEYTER, N. Atmospheric pressure plasma jet treatment of Poly- $\epsilon$ -caprolactone polymer solutions to improve electrospinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 38, p. 33080-33090, 2017.
- [11] ASADIAN, M.; DECLERCQ, H.; CORNELISSEN, M.; MORENT, R.; DE GEYTER, N. Effects of plasma treatment on the surface chemistry, wettability, and cellular interactions

of nanofibrous scaffolds. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE MODIFICATION TECHNOLOGIES, 31., 2017, Mons. **Proceedings...** Ghent: Ghent University Academic, 2017.

[12] VALENTE, Clemilda de Oliveira. **Ativação de feltro de PAN em plasma de oxigênio**. 2001. 108 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

[13] SANTOS, Vasilson Malaquias dos. **Estudos dos filmes de poliacrilonitrila modificados pela adição de clorofilas citocromo C, Fe (II) e Fe (III)**. 2010. 148 f. Dissertação (Mestrado em Concentração Síntese e Caracterização de Materiais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

[14] MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. **Química Experimental de Polímeros**. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 2004. 326 p.

[15] FLEMING, Robson Ribeiro. **Caracterização de fibras e filmes de poliacrilonitrila extrudada**. 2010. 138 f. Dissertação (Mestrado em Concentração Síntese e Caracterização de Materiais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

[16] PAVANI JUNIOR, Paulo Afonso. **Compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono com recobrimento de Si-SiC obtidos por meio de técnicas assistidas por plasma**. 2016. 67 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

[17] ALVES, N. P.; BRITO, C. A.; GARCIA, E. Um novo material de grande potencial tecnológico obtido com glicerina de biodiesel. **Revista Plástico Moderno**, n. 412, 2009. (Versão on-line).

[18] LIU, Y. C.; LU, D. N. Surface energy and wettability of plasma-treated polyacrylonitrile fibers. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 26, n. 2, p. 119-126, 2006.

[19] ARAUJO, Evandro Santos. **Otimização de micro/nanofibras de polímeros biocompatíveis sintetizadas pela técnica de eletrospinning para aplicações farmacológicas**. 2015. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

[20] LEINDECKER, Gisele Cristina. **Síntese por electrospinning de fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e caracterização microestrutural e de propriedades ópticas**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande de Sul, Porto Alegre.

[21] PORTELA, Pedro Miguel Dourado. **Montagem e automatização de um sistema de electrospinning**. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrônica Industrial e Computadores) – Universidade do Minho, Praga.

[22] ZHANG, D.; WEI, S.; GUO, Z. Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: fabrication and property analysis. **Polymer**, v. 50, n. 17, p. 4189-4198, 2009.

- [23] CHRONAKIS, I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 167, n. 2, p. 283-293, 2005.
- [24] PICCIANI, P. H.; SOARES, B. G.; MEDEIROS, E. S.; SOUZA, F. G. de; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. Electrospinning of Polyaniline/Poly (Lactic Acid) ultrathin fibers: process and statistical modeling using a non-gaussian approach. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 18, n. 9, p. 528-536, 2009.
- 5)
- [25] SOUZA, Sarah Oliveira Lamas de. **Desenvolvimento e caracterização de nanofibras pela técnica de eletrofiação coaxial visando a liberação de Bevacizumabe para o tratamento de degeneração macular relacionada a idade**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [26] CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: electrical and morphological properties. **Polymer**, v. 47, n. 5, p. 1597-1603, 2006.
- [27] HE, J. H; WAN, Y. Q.; YU, J. Y. Allometric scaling and instability in electrospinning. **International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation**, v. 5, n. 3, p. 243-252, 2004.
- [28] RENEKER, D. H. et al. Electrospinning of nanofibers from polymer solutions and melts. **Advances in Applied Mechanics**, v. 41, p. 43-346, 2007.
- [29] MCCANN, J. T.; LI, D; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 735-738, 2005.
- [30] ÁVILA J. J. de; FERREIRA Á. A.; TRIPLETT, M H. Caracterização morfológica de nanomembranas de poliamida-66 dopadas com grafeno obtidas por electrospinning. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 74-81, 2013.
- [31] COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Morphological and photocatalytic properties of PVA/TiO<sub>2</sub> nanocomposite fibers produced by electrospinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 8, p. 5144-5152, 2010.
- [32] COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F. de; PICCIANI, P. H. de S.; MEDEIROS, E. S. de; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.
- [33] DHANDAYUTHAPANI, B.; YASUHIKO, Y.; MAEKAWA, T.; KUMAR, D. S. Fabrication and characterization of nanofibrous scaffold developed by electrospinning. **Materials Research**, v. 14, n. 3, p. 317-325, 2011.
- [34] LI, J.; HE, B.; PAN, N.; PAN, Z. J. Study on Taylor cone and trajectory of spinning jet by altering the properties of negative electrode. **Advanced Materials Research**, v. 796, p. 317-322, Sept. 2013.

- [35] HEIKKILÄ, P.; HARLIN, A. Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: effect of conductive additive and filler on the process. **Express Polymer Letters**, v. 3, n. 7, p. 437-445, 2009.
- [36] BORROTTI, M.; LANZARONE, E.; MANGANINI, F.; ORTELLI, S.; PIEVATOLO, A.; TONETTI, C. Defect minimization and feature control in electrospinning through design of experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 17, 44740, 2017.
- [37] MEDINA, V; SILVA, A. Integrando nanofibras aos meios filtrantes. **Revista Meio Fitrante**, v. 8, n. 42, jan.-fev. 2010. (Versão on-line).
- [38] OZCAN, F.; YILMAZ, B.; EETUL, S. Electrospun nanofibrous polyacrylonitrile/calixarene mats: an excellent adsorbent for the removal of chromate ions from aqueous solutions. **Acta Chimica Slovenica**, v. 64, n. 3, p. 679-685, 2017.
- [39] LEE, S. H.; JEONG, Y. G.; YOON, Y. I.; PARK, W. H. Hydrolysis of oxidized polyacrylonitrile nanofibrous webs and selective adsorption of harmful heavy metal ions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 143, p. 207-213, 2017.6)
- [40] SHOKROLLAHZADEH, S.; TAJIK, S. Fabrication of thin film composite forward osmosis membrane using electrospun polysulfone/polyacrylonitrile blend nanofibers as porous substrate. **Desalination**, v. 425, p. 68-76, 2017.
- [41] MATULEVICIUS, J.; KLIUCININKAS, L.; PRASAUSKAS, T.; BUIVYDIENE, D.; MARTUZEVICIUS, D. The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media. **Journal of Aerosol Science**, v. 92, p. 27-37, 2016.
- [42] YANILMAZ, M.; LU, Y.; ZHU, J.; ZHANG, X. Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators via sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 313, p. 205-212, 2016.
- [43] UEHARA, Mituo. **Aspectos formais de teorias cinéticas de plasmas e modelos para a coluna positiva de descargas elétricas luminosas**. 1987. 207 f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [44] NASCIMENTO, Janaína Corrêa do. **Caracterização elétrica e óptica de microjatos de plasma de corrente alternada gerados na pressão atmosférica**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [45] COSTA, Luis Madson da Silva. **Caracterização óptica de micro jato de plasma de argônio com frequência 10 kHz em ambiente atmosférico**. 2003. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [46] SAGÁS, Júlio César. **Caracterização de descarga de arco deslizante**. 2009. 178f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

- [47] RICCARDI, C.; BARNI, R.; SELLI, E.; MAZZONE, G.; MASSAFRA, M. R.; MARCANDALLI, B.; POLETTI, G. Surface modification of poly (ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1, p. 386-397, 2003.
- [48] MOTTA, Cláudio Costa. **Canhão pulsado para produção de feixe de elétrons**. 1987. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [49] DUARTE, Diego Alexandre. **Crescimento de filmes finos cristalinos de dióxido de titânio por sistemas magnetron sputtering**. 2010. 141 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [50] PEREIRA FILHO, Alberto Carlos Pereira. **Confinamento eletrostático por camada dupla em plasma triplo**. 2002. 150 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [51] TESTONI, Giorgio Ernesto. **Processo a plasma para obtenção de biomateriais nanoestruturados no revestimento de telas de polipropileno de uso cirúrgico**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [52] FOLLADOR, Quirion. **Gaseificação de glicerina via plasma térmico**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [53] GANCARZ, I.; BRYJAK, J.; BRYJAK, M.; POZNJAK, G.; TYLUS, W. Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization 1: Allyl alcohol plasma. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 8, p. 1615-1622, 2003.
- [54] SURUCU, S.; MASUR, K.; SASMAZEL, H. T.; VON WOEDTKE, T.; WELTMANN, K. D. Atmospheric plasma surface modifications of electrospun PCL/chitosan/PCL hybrid scaffolds by nozzle type plasma jets for usage of cell cultivation. **Applied Surface Science**, v. 385, p. 400-409, 2016.
- [55] CORREIA, D. M.; RIBEIRO, C.; SENCADAS, V.; BOTELHO, G.; CARABINEIRO, S. A. C.; RIBELLES, J. G.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly (vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 151-158, 2015.
- [56] JI, Y. Y.; HONG, Y. C.; LEE, S. H.; KIM, S. D.; KIM, S. S. Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with Hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 22, p. 5663-5667, 2008.
- [57] JIA, C.; CHEN, P.; LIU, W.; LI, B.; WANG, Q. Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4165-4170, 2011.

- [58] DILSIZ, N.; ERINC, N. K.; BAYRAMLI, E. Surface energy and mechanical properties of plasma-modified carbon fibers. **Carbon**, v. 33, n. 6, p. 853-858, 1995.
- [59] KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p. 1-46, 2003.
- [60] AHMED, H. M.; AHMED, K. A.; MASHALY, H. M.; EL-HALWAG, A. A. Treatment of cotton fabric with Dielectric Barrier Discharge (DBD) plasma and printing with cochineal natural dye. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 10, n. 10, 2017.
- [61] MORGAN, N. N.; METAWA, A.; GARAMOON, A. Planar atmospheric pressure dielectric barrier discharge for ozone production. **Indian Journal of Physics**, v. 85, n. 11, p. 1631-1642, 2011.
- [62] KHATUN, H.; SHARMA, A. K.; BARHAI, P. K. Experimental study of low-pressure nitrogen dielectric barrier discharge. **Brazilian Journal of Physics**, v. 40, n. 4, p. 450-453, 2010.
- [63] GIBALOV, V. I.; PIETSCH, G. J. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 20, p. 2618-2636, 2000.
- [64] COOLS, P.; MORENT, R.; DE GEYTER, N. **Plasma modified textiles for biomedical applications**. London: Intechopen, 2016.
- [65] KARKI, S. B.; YILDIRIM-AYAN, E.; EISENMANN, K. M.; AYAN, H. Miniature Dielectric Barrier Discharge nonthermal plasma induces apoptosis in lung cancer cells and inhibits cell migration. **BioMed Research International**, v. 2017, 8058307, Jan. 2017.
- [66] SHAO, T.; LIU, F.; HAI, B.; MA, Y.; WANG, R.; REN, C. Surface modification of epoxy using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge to accelerate surface charge dissipation. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 24, n. 3, p. 1557-1565, 2017.
- [67] VILA, N. T.; FERREIRA, A.; SILVA, M. G. da; FERNANDES, M.; FIORI, S. Surface modification of silk by (DBD) Dielectric Barrier Discharge treatment for dyeing with natural dye yerba mate (*Ilex paraguariensis*). **Procedia Engineering**, v. 200, p. 170-177, 2017.
- [68] HERRMANN, Hans W. et al. Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ). **Physics of plasmas**, v. 6, n. 5, p. 2284-2289, 1999.
- [69] YAN, Wen; ECONOMOU, Demetre J. Gas flow rate dependence of the discharge characteristics of a helium atmospheric pressure plasma jet interacting with a substrate. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 41, p. 415205, 2017.
- [70] VAN DEYNSE, Annick et al. Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 269-278, 2015.

[71] VAN GESSEL, A. F. H. et al. Laser scattering on an atmospheric pressure plasma jet: disentangling Rayleigh, Raman and Thomson scattering. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 21, n. 1, p. 015003, 2012.

[72] WAN, Ting-Hao et al. A Comparison Study of Furnace and Atmospheric-Pressure-Plasma Jet Calcined Pt-Decorated Reduced Graphene Oxides for Dye-Sensitized Solar Cell Application. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p. H931-H935, 2017.

[73] LOMMATZSCH, Uwe et al. Atmospheric pressure plasma jet treatment of polyethylene surfaces for adhesion improvement. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. S1, 2007.

[74] REZAEI, F.; DICKEY, M. D.; BOURHAM, M.; HAUSER, P. J. Surface modification of PET film via a large area atmospheric pressure plasma: an optical analysis of the plasma and surface characterization of the polymer film. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 371-381, 2017.

[75] WAGNER, H. E.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, K. V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J. F. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. **Vacuum**, v. 71, n. 3, p. 417-436, 2003.

[76] GUO, X.; MURPHY, A. B.; LI, X. Thermodynamic properties and transport coefficients of two-temperature helium thermal plasmas. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 12, p. 125202, 2017.

[77] OMORI, K.; ITO, A. M.; SHIGA, K.; YAMASHITA, N.; IBANO, K.; LEE, H. T.; UEDA, Y. Comparison between helium plasma induced surface structures in group 5 (Nb, Ta) and group 6 elements (Mo, W). **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 15, 155301, 2017.

[78] ZHU, J.; WEI, S.; RUTMAN, D.; HALDOLAARACHCHIGE, N.; YOUNG, D. P.; GUO, Z. Magnetic polyacrylonitrile-Fe@ FeO nanocomposite fibers-electrospinning, stabilization and carbonization. **Polymer**, v. 52, n. 13, p. 2947-2955, 2011.

[79] TECHAIKOOL, P.; GARARON, D.; KONGSUK, J.; BOONYAWAN, D.; HARON, N.; HARLEY, W. S.; PUNYODOM, W. Effects of Plasma Treatment on Biocompatibility of Poly (L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone)(PLCL) and Poly (L-lactide-co-glycolide)(PLGA) electrospun nanofibrous membranes. **Polymer International**, v. 66, n. 11, p. 1640-1650, Nov. 2017.

[80] PEZZOLI, D.; CAULI, E.; CHEVALLIER, P.; FARÈ, S.; MANTOVANI, D. Biomimetic coating of cross-linked gelatin to improve mechanical and biological properties of electrospun PET: a promising approach for small caliber vascular graft applications. **Journal of Biomedical Materials Research: Part A**, v. 105, n. 9, p. 2405-2415, Sept. 2017.

[81] ARAGÃO, Eduardo Cezar Barbosa de Barros. **Modificação superficial do polietileno de alta densidade via microjatos de plasma operando em pressão atmosférica**. 2017. 128 f. Tese (Doutorado em Física, Área de Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

- [82] IMAGEJ. **Homepage**. University of Wisconsin, 2016. Software. Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 06/10/2017.
- [83] KAO, T. H.; SU, S. K.; SU, C. I.; LEE, A. W.; CHEN, J. K. Polyacrylonitrile microscaffolds assembled from mesh structures of aligned electrospun nanofibers as high-efficiency particulate air filters. **Aerosol Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 615-625, 2016.
- [84] KAERKITCHA, N.; CHUANGCHOTE, S.; HACHIYA, K.; SAGAWA, T. Influence of the viscosity ratio of polyacrylonitrile/poly (methyl methacrylate) solutions on core-shell fibers prepared by coaxial electrospinning. **Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 497-502, 2017.
- [85] GU, S. Y.; REN, J.; VANCOSO, G. J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 11, p. 2559-2568, 2005.
- [86] ZAFARULLA KHAN, F. K.; SHAFI, H. Z.; NUFAIEI, F.; FURQUAN, S. A.; MATIN, A. Morphology, mechanical properties and surface characteristics of Electrospun Polyacrylonitrile (PAN) nanofiber mats. **IJAENT**, v. 2, n. 3, p. 15-22, 2015.
- [87] CETINER, S.; KARAKAS, H.; CIOBANU, R.; OLARIU, M.; KAYA, N. U.; UNSAL, C.; SARAC, A. S. Polymerization of pyrrole derivatives on polyacrylonitrile matrix, FTIR-ATR and dielectric spectroscopic characterization of composite thin films. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 11, p. 1189-1196, 2010.
- [88] SU, S.; LI, J. L.; ZHOU, L.; WAN, S.; BI, H. C.; MA, Q.; SUN, L. T. Ultra-thin electrospun PAN nanofiber membrane for high-efficient inhalable PM<sub>2.5</sub> Particles Filtration. **Journal of Nano Research**, v. 46, p. 73-81, Mar. 2017.
- [89] DEVASIA, R.; NAIR, C. P.; SADHANA, R.; BABU, N. S.; NINAN, K. N. Fourier transform infrared and wide-angle X-ray diffraction studies of the thermal cyclization reactions of high-molar-mass poly (acrylonitrile-co-itaconic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 4, p. 3055-3062, 2006.
- [90] OUYANG, Q.; CHENG, L.; WANG, H.; LI, K. FTIR Study of the retardation effect of boric acid on the cyclization reaction of polyacrylonitrile. **E-polymers**, v. 9, n. 1, p. 169-176, 2009.
- [91] HE, D. X.; WANG, C. G.; BAI, Y. J.; LUN, N.; ZHU, B.; WANG, Y. X. Microstructural evolution during thermal stabilization of PAN fibers. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p. 7402-7407, 2007.
- [92] RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1421-1432, 2007.
- [93] OUYANG, Q.; CHENG, L.; WANG, H.; LI, K. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1415-1421, 2008.

- [94] LEE, S.; KIM, J.; KU, B. C.; KIM, J.; JOH, H. I. Structural evolution of polyacrylonitrile fibers in stabilization and carbonization. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 2, n. 02, p. 275, 2012.
- [95] LI, Z.; ZABIHI, O.; WANG, J.; LI, Q.; WANG, J.; LEI, W.; NAEBE, M. Hydrophilic PAN based carbon nanofibres with improved graphitic structure and enhanced mechanical performance using ethylenediamine functionalized graphene. **RSC Advances**, v. 7, n. 5, p. 2621-2628, 2017.
- [96] SANTOS, L. G. C. dos; KAWANO, Y. Degradation of polyacrylonitrile by X-ray radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 44, n. 1, p. 27-32, 1994.
- [97] COLEMAN, M. M.; SIVY, G. T. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers I: introduction and comparative rates of the degradation of three copolymers below 200 C and under reduced pressure. **Carbon**, v. 19, n. 2, p. 123-126, 1981.
- [98] MUSALE, D. A.; KUMAR, A.; PLEIZIER, G. Formation and characterization of poly (acrylonitrile)/chitosan composite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 154, n. 2, p. 163-173, 1999.
- [99] ARBAB, S.; MIRBAHA, H.; ZEINOLEBADI, A.; NOURPANAH, P. Indicators for evaluation of progress in thermal stabilization reactions of polyacrylonitrile fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, 40343, 2014.
- [100] KARAMAN, M.; GÜRSOY, M.; AYKÜL, F.; TOSUN, Z.; KARS, M. D.; YILDIZ, H. B. Hydrophobic coating of surfaces by plasma polymerization in an RF plasma reactor with an outer planar electrode: synthesis, characterization and biocompatibility. **Plasma Science and Technology**, v. 19, n. 8, 085503, 2017.
- [101] YANG, S.; ZHEN, H.; SU, B. Improving mechanical properties of carbon/epoxy composite by incorporating functionalized electrospun polyacrylonitrile nanofibers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 5, 1600551, May 2017.
- [102] YANG, S.; ZHEN, H.; SU, B. Polyimide Thin Film Composite (TFC) membranes via interfacial polymerization on hydrolyzed polyacrylonitrile support for solvent resistant nanofiltration. **RSC Advances**, v. 7, n. 68, p. 42800-42810, 2017.
- [103] SONG, Y.; XU, L. Permeability, thermal and wetting properties of aligned composite nanofiber membranes containing carbon nanotubes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19961-19966, 2017.
- [104] FLEMING, R. R.; PPARDINI, L. C.; BRITO, C. A. R.; OLIVEIRA, M. S.; ALVES, N. P.; MASSI, M. Plasma treatment of polyacrylonitrile/vinyl acetate films obtained by the extrusion process. **Polymer Bulletin**, v. 66, n. 2, p. 277-288, 2011.

**FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO**

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <b>DM</b>	2. DATA 22 de março de 2018	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-013/2018	4. N° DE PÁGINAS 68
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Estudo do efeito do plasma atmosférico nas mantas de fibras de poliacrilonitrila obtidas pelo processo de eletrofiação.			
6. AUTOR(ES): <b>Maria Helena dos Santos Araújo</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  1. Plasma. 2. Eletrofiação. 3. Poliacrilonitrila			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Plasmas (Física); Eletrofiação; Poliacrilonitrila; Processamento de materiais a plasma; Microscopia eletrônica; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <p align="right"><b>X Nacional      Internacional</b></p> ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasma. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa. Defesa em 06/03/2018. Publicada em 2018.			
11. RESUMO:  A técnica de eletrofiação é um processo largamente utilizado na obtenção de mantas de fibras poliméricas com diâmetros de micro a nanômetros, motivo pelo qual tem sido largamente utilizada em aplicações que vão das engenharias à biomedicina. Quando essas mantas de fibras são tratadas com tecnologia de plasmas frios, ocorrem mudanças em sua estrutura química, mudando funcionalidades como por exemplo a molhabilidade. Nesse trabalho se fez uso de dois dispositivos de plasmas atmosféricos para tratamento da solução e da manta de fibra de poliacrilonitrila (PAN): (1) descarga de barreira dielétrica, DBD, operada em ar atmosférico estático e (2) jato de plasma de hélio, APPJ. Para constatar as mudanças químicas na estrutura da manta foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com módulo UATR, para avaliar mudanças físicas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e a técnica de goniometria para avaliar mudanças no ângulo de contato. Foi utilizando o plasma DBD nos tempos de 5, 10, 15, 25, 35 min para tratamento das soluções e das mantas de fibras de PAN. Com o APPJ foi tratado somente a superfície das mantas de fibras de PAN nos tempos de 30, 60 e 90 s. Com as caracterizações observou-se que os dois plasmas utilizados não proporcionaram mudanças relacionadas aos diâmetros das fibras, assim como não tiveram influência em sua morfologia. Quanto ao ângulo de contato foi constatado que o APPJ alterou a superfície das mantas de fibras de PAN, com a mudança no ângulo de 120° da amostra controle para aproximadamente 0° para as amostras tratadas, ou seja, tornando a manta totalmente hidrofílica. Com a caracterização de FTIR foi verificado que as bandas características da PAN permaneceram nas mantas tratadas com o plasma DBD sem a inclusão de bandas como também mudanças ou deslocamento de bandas, porém utilizado o APPJ observou-se diminuição das ligações C=O (1667 cm <sup>-1</sup> ) e a inserção de C=N (1631 cm <sup>-1</sup> ). Os resultados obtidos utilizando o dispositivo de plasma APPJ demonstrou ser eficaz no tratamento de superfície das mantas de fibras de PAN.			
12. GRAU DE SIGILO:  <b>(X) OSTENSIVO      ( ) RESERVADO      ( ) SECRETO</b>			