

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Tese**



**Influência do tipo de solvente e da temperatura no processo de  
rotofiação de fibras de poliestireno**

**Guilherme Duarte de Barros**

**Pelotas, 2017.**

**Guilherme Duarte de Barros**

**Influência do tipo de solvente e da temperatura no processo de  
rotofiação de fibras de poliestireno**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Biomateriais).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Co-Orientador: Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari

Pelotas, 2017.

**Guilherme Duarte de Barros**

**Influência do tipo de solvente e da temperatura no processo de rotofiação de fibras de poliestireno**

**Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Biomateriais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.**

**Data da Defesa: 12/12/2017**

**Banca examinadora:**

**Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi (Orientador)  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)**

**Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari (Co-Orientador)  
Doutor em Odontologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)**

**Profa. Dra. Rosane Michele Duarte Soares  
Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)**

**Prof. Dr. Christian Viezzer  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)**

**Profa. Dra. Silvana Da Dalt  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)**

**Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)**

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

B277i Barros, Guilherme Duarte de

Influência do tipo de solvente e da temperatura no processo de rotofiação de fibras de poliestireno / Guilherme Duarte de Barros ; Antonio Shigueaki Takimi, orientador. — Pelotas, 2017.

138 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Poliestireno. 2. Nanofibras. 3. Rotofiação. 4. Massa molar polimérica. 5. Tipo de solvente. I. Takimi, Antonio Shigueaki, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Dedico este trabalho a minha noiva, meus pais, meus avós e a todos que colaboraram de alguma maneira para a sua realização.

## Agradecimentos

Aos meus pais, Celiane e Geraldo, e à minha irmã Aline, pelo amor e incentivo.

À minha noiva Carolina Elicker, minha companheira na vida e na ciência, por ser meu porto seguro e devolver minha sanidade nos muitos momentos em que pensei em desistir.

À minha família e a família da Carolina pelo apoio incondicional.

Ao Prof. Antonio Shigueaki Takimi, por sua orientação e apoio durante essa jornada. Ao meu co-orientador Fabrício Aulo Ogliari por ter tornado possível essa empreitada.

Ao meu colega de grupo de pesquisa Gian pelos ensinamentos e montagem do equipamento de rotofiação, e também por abrir as portas de sua casa para a realização desse projeto.

Ao professor Antonio Feteira pela indescritível oportunidade de poder realizar a etapa de caracterização mais crucial.

Ao Materials and Engineering Research institute e à Sheffield Hallam University, por me receber de braços abertos. À Clare, Corrie, Rachel e Gail, que tornaram toda a burocracia apenas um pequeno obstáculo. Aos técnicos Tony, Paul, Deeba, Gary e Jeremy pelo imensurável auxílio e paciência.

Ao CDCBio em especial à técnica de laboratório Josiane, por me auxiliar na avaliação do comportamento reológico das soluções.

À professora Patrícia Diaz de Oliveira e ao laboratório de Biopolímeros (Biotec-UFPel) por me auxiliar na avaliação do comportamento reológico das soluções.

À mestranda Arianne da UFRGS, por ter me auxiliado na caracterização da tensão superficial.

À Dra. Fabiana N. Grosser e ao professor Dr. César Petzhold da central analítica (Instituto de Química - UFRGS), por terem realizado a caracterização da massa molar dos polímeros utilizados nesse trabalho.

À CAPES pela bolsa de Doutorado.

E a você, que está dedicando um pouco do seu tempo na leitura desta tese.

## Resumo

BARROS, Guilherme Duarte de. **Influência do tipo de solvente e da temperatura no processo de rotofiação de fibras de poliestireno**. 2017. 139f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Rotofiação foi empregada para a produção de sub-micro e microfibras de poliestireno, investigando a influência das variáveis independentes (1) massa molar do polímero, (2) tipo do solvente e (3) temperatura. As propriedades que foram relacionadas as variáveis foram: (i) diâmetro médio das fibras; (ii) número de defeitos por área; e (iii) percentual de estruturas perolizadas (*beads*) por área. O diâmetro médio das fibras e sua morfologia foram determinadas através da análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foi possível obter fibras contínuas interconectadas em diversos grupos produzidos, dentre os quais, destacou-se a amostra *EPS-CHCl<sub>3</sub>/THF-20* por ser praticamente isenta de defeitos. Os diâmetros médios mostraram-se variáveis entre 516-2829 nm. A massa molar apresentou proporcionalidade em relação ao diâmetro médio das fibras e foi a variável independente mais influente em relação as demais. Ela também se demonstrou inversamente proporcional ao número de estruturas perolizadas. O emprego de solvente *THF* aparentemente diminui o diâmetro médio das fibras obtidas. O aumento da temperatura, por sua vez, atua aumentando o diâmetro médio da maioria dos grupos de *EPS* e tem efeito inverso nos grupos de *PS*, exceto quando empregado clorofórmio. A temperatura também aparenta ser inversamente proporcional ao percentual de estrutura perolizada por área.

**Palavras-chave:** Poliestireno. Nanofibras. Rotofiação. Massa molar polimérica. Tipo de solvente.

## Abstract

BARROS, Guilherme Duarte de. **Experimental investigation of the physical mechanisms responsible for the formation of polymer nanofibers by centrifugal spinning**. 2017. 139p. Thesis – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Centrifugal spinning was used for the production of submicron and microfibers of polystyrene, it was investigated the influence of the independent variables (1) molar mass of the polymer, (2) type of solvent and (3) temperature. The properties that were related to the variables were: (i) mean fiber diameter; (ii) number of beads by area; and (iii) percentage of beaded structures by area. The mean diameter of the fibers and their morphology were determined through the analysis of images obtained by scanning electron microscopy. It was possible to obtain continuous fibers interconnected in several groups produced, among which, the *EPS-CHCl<sub>3</sub>/THF-20* sample was outstanding because it was practically free of defects. The mean diameters were varied between 516-2929 nm. The molar mass presented proportionality in relation to the mean diameter of the fibers and was the most influent independent variable in relation to the others. It was also inversely proportional to the number of beads structures. The use of *THF* solvent apparently decreases the average diameter of the fibers obtained. The increase in temperature acts to increase the mean diameter of most *EPS* groups and has an inverse effect on *PS* groups, except when used chloroform. The temperature also appears to be inversely proportional to the percentage of beads by area.

**Key-words:** *Polystyrene. Nanofibers. Centrifugal spinning. Polymer molar mass. Solvent tipe.*

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b>	Publicações relacionadas à nanofibras produzidas por rotofiação, desde a primeira publicação até novembro de 2017.	19
<b>Figura 2</b>	Publicações relacionadas à nanofibras produzidas por rotofiação, nas principais bases de dados.	19
<b>Figura 3</b>	Reação de adição para a obtenção de poliestireno.	22
<b>Figura 4</b>	Esquema ilustrativo dos componentes básicos do equipamento de rotofiação.	26
<b>Figura 5</b>	Ilustração ampliada dos mecanismos envolvidos para extrusão da solução polimérica contida no rotor i) início do jato ii) extensão do jato iii) evaporação do solvente.	27
<b>Figura 6</b>	Variação da morfologia das fibras.	28
<b>Figura 7</b>	Representação esquemática de soluções poliméricas em diferentes regimes de concentração.	30
<b>Figura 8</b>	Viscosidade específica versus concentração PAN em solução.	33
<b>Figura 9</b>	Trajetória da fibra produzida por centrifugal spinning.	36
<b>Figura 10</b>	Fluxograma do procedimento experimental.	41
<b>Figura 11</b>	Representação esquemática tridimensional do equipamento.	42
<b>Figura 12</b>	Equipamento construído.	43
<b>Figura 13</b>	Viscosidade das soluções utilizadas no trabalho com PS (178.742 g.mol <sup>-1</sup> ).	47
<b>Figura 14</b>	Viscosidade das soluções utilizadas no trabalho com EPS (206.184 g.mol <sup>-1</sup> ).	49
<b>Figura 15</b>	Tensão superficial das soluções utilizadas no trabalho com PS (178.000 g.mol <sup>-1</sup> ).	50
<b>Figura 16</b>	Tensão superficial das soluções utilizadas no trabalho com EPS (206.184 g.mol <sup>-1</sup> ).	51
<b>Figura 17</b>	Exemplo das principais morfologias encontradas no estudo.	52
<b>Figura 18</b>	MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 20 °C. Barra de escala 50 μm.	53
<b>Figura 19</b>	Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 20 °C.	54
<b>Figura 20</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	55
<b>Figura 21</b>	Morfologia das estruturas perolizadas obtidas no estudo.	56
<b>Figura 22</b>	Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 20 °C.	57
<b>Figura 23</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.	58
<b>Figura 24</b>	MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 30 °C. Barra de escala 50 μm.	59

<b>Figura 25</b>	Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 30 °C.	59
<b>Figura 26</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	61
<b>Figura 27</b>	Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 30 °C.	61
<b>Figura 28</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.	62
<b>Figura 29</b>	MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 40 °C. Barra de escala 50 µm.	63
<b>Figura 30</b>	Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 40 °C.	63
<b>Figura 31</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	64
<b>Figura 32</b>	Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 40 °C.	65
<b>Figura 33</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.	66
<b>Figura 34</b>	MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 20 °C. Barra de escala 50 µm.	66
<b>Figura 35</b>	Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 20 °C.	67
<b>Figura 36</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 20 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	68
<b>Figura 37</b>	Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 20 °C.	69
<b>Figura 38</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 20 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	70
<b>Figura 39</b>	MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 30 °C. Barra de escala 100 µm (EPS-CHCl3-30), demais imagens escala 50 µm.	71
<b>Figura 40</b>	Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 30 °C.	72
<b>Figura 41</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	73
<b>Figura 42</b>	Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 30 °C.	73
<b>Figura 43</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	74
<b>Figura 44</b>	MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e	75

	soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 40 °C. Barra de escala 50 $\mu\text{m}$ .	
<b>Figura 45</b>	Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 40 °C.	77
<b>Figura 46</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	77
<b>Figura 47</b>	Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 40 °C.	78
<b>Figura 48</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	79
<b>Figura 49</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente clorofórmio a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 $\mu\text{m}$ .	80
<b>Figura 50</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	81
<b>Figura 51</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	82
<b>Figura 52</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente clorofórmio a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 $\mu\text{m}$ .	82
<b>Figura 53</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	83
<b>Figura 54</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	84
<b>Figura 55</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 $\mu\text{m}$ .	85
<b>Figura 56</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	85
<b>Figura 57</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	86
<b>Figura 58</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 $\mu\text{m}$ .	87
<b>Figura 59</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas) para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	88
<b>Figura 60</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	89
<b>Figura 61</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente DMF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 $\mu\text{m}$ .	89
<b>Figura 62</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	90
<b>Figura 63</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos	91

	de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	
<b>Figura 64</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente DMF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 µm.	92
<b>Figura 65</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	93
<b>Figura 66</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	94
<b>Figura 67</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente CHCl <sub>3</sub> /THF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 µm.	94
<b>Figura 68</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	95
<b>Figura 69</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	96
<b>Figura 70</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente CHCl <sub>3</sub> /THF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 µm.	97
<b>Figura 71</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	98
<b>Figura 72</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	99
<b>Figura 73</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente CHCl <sub>3</sub> /DMF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 µm.	99
<b>Figura 74</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	100
<b>Figura 75</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	101
<b>Figura 76</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente CHCl <sub>3</sub> /DMF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 µm.	102
<b>Figura 77</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	103
<b>Figura 78</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	104
<b>Figura 79</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF/DMF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 µm.	105
<b>Figura 80</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	106
<b>Figura 81</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas) para os grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	107

<b>Figura 82</b>	MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF/DMF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 $\mu\text{m}$ .	108
<b>Figura 83</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	108
<b>Figura 84</b>	Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	109
<b>Figura 85</b>	Resultados de cromatografia por permeação em gel do poliestireno.	125
<b>Figura 86</b>	Resultados de cromatografia por permeação em gel do poliestireno expandido.	126

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b>	Sumarização de alguns trabalhos relacionados à rotofiação.	39-40
<b>Tabela 2</b>	Parâmetros utilizados neste trabalho para a produção de fibras pela técnica de rotofiação.	44
<b>Tabela 3</b>	Grupos de fibras produzidas neste trabalho	45-46
<b>Tabela 4</b>	Algumas propriedades de soluções de PS	48
<b>Tabela 5</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	127
<b>Tabela 6</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.	127
<b>Tabela 7</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	127
<b>Tabela 8</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.	128
<b>Tabela 9</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	128
<b>Tabela 10</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.	128
<b>Tabela 11</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de EPS produzidos a 20 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	129
<b>Tabela 12</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de EPS produzidos a 20 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	129
<b>Tabela 13</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	129
<b>Tabela 14</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	130
<b>Tabela 15</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	130
<b>Tabela 16</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	130
<b>Tabela 17</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	131
<b>Tabela 18</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação	131

	a relação de defeitos por área das fibras.	
<b>Tabela 19</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	131
<b>Tabela 20</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.	132
<b>Tabela 21</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	132
<b>Tabela 22</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	132
<b>Tabela 23</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	133
<b>Tabela 24</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	133
<b>Tabela 25</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	133
<b>Tabela 26</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	134
<b>Tabela 27</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	134
<b>Tabela 28</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	134
<b>Tabela 29</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	135
<b>Tabela 30</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	135
<b>Tabela 31</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	135
<b>Tabela 32</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	136
<b>Tabela 33</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.	136
<b>Tabela 34</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de CHCl <sub>3</sub> /DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.	136
<b>Tabela 35</b>	Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os	137

grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

**Tabela 36** Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os 137 grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

**Tabela 37** Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os 137 grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

**Tabela 38** Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os 138 grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

**Tabela 39** Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os 138 grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

**Tabela 40** Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os 138 grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS).....	23
3.2 Micro e nanofibras poliméricas: histórico e perspectivas.....	25
3.3 Rotofiação.....	26
3.4.1 Parâmetros da solução.....	29
3.4.1.1 Tipo, massa molar e concentração do polímero.....	30
3.4.1.2 Viscosidade e tensão superficial.....	31
3.4.2 Parâmetros de processo.....	35
3.4.3 Parâmetros ambientais.....	38
4 METODOLOGIA.....	42
4.1 Projeto e construção do equipamento de rotação.....	43
4.2 Materiais.....	44
4.2.1 Caracterização das soluções poliméricas.....	45
4.3 Produção de fibras por rotação.....	45
4.3.1 Caracterização das fibras.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
6. CONCLUSÃO.....	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
Referências.....	115
Anexos.....	125
Anexo A - Cromatografia por permeação em gel do poliestireno.....	126
Anexo B - Cromatografia por permeação em gel do poliestireno expandido.....	127
Anexo C - Análise estatística dos grupos avaliados no trabalho.....	128

## 1. INTRODUÇÃO

Nanofibras, definidas como fibras com o diâmetro, ou dimensional externo, de 1-100 nm e fibras submicrométricas 101-999 nm (COZMUTA, BLANCO e GODDARD, 2007; VALIPOURI *et al.*, 2015), são desejadas para uma série de aplicações, incluindo biomédicas (WANG *et al.*, 2011; YILDIRIMER e SEIFALIAN, 2014), filtros (LEUNG, HUNG e YUEN, 2010; CHO *et al.*, 2013; HASSAN *et al.*, 2013), tecidos protetores, eletrônicas (GIBSON *et al.*, 2007) e óticas (BERGSHOEF e VANCSO, 1999).

Entre os diversos métodos utilizados para a produção das nanofibras estão *drawing*, (ONDARCUHU e JOACHIM, 1998), síntese com pré-forma (*template synthesis*) (MARTIN, 1996; FENG, 2002), auto-montagem (*self-assembly*) (LIU *et al.*, 1999) e eletrofiação, esta é a técnica mais bem estabelecida e intensamente investigada (FRIDRIKH *et al.*, 2003; HUANG *et al.*, 2003; LI e XIA, 2004).

O maior desafio relacionado à técnica de eletrofiação é a taxa de produção, inferior quando comparada as técnicas de produção de fibras convencionais. Vários esforços vem sendo realizados para melhorar a taxa de produção de nanofibras, tais como modificações na agulha ejetora (PARUCHURI e BRENNER, 2007), sistemas com múltiplas agulhas (THERON *et al.*, 2005; TOMASZEWSKI e SZADKOWSKI, 2005; KIM, CHO e KIM, 2006; SRIVASTAVA, MARQUEZ e THORSEN, 2007; VASEASHTA, 2007; VARESANO *et al.*, 2010; XIE e ZENG, 2012), sistemas sem agulhas (YARIN e ZUSSMAN, 2004; DOSUNMU *et al.*, 2006; LIU e HE, 2007; JIRSAK *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2012) e rotofiação (VALIPOURI *et al.*, 2015).

A técnica de rotofiação (*Centrifugal spinning*), também conhecida como *forcespinning*<sup>TM</sup> ou *rotary jet spinning* foi uma técnica desenvolvida para produção de nano e microfibras de polímeros em solução ou fundidos, baseada na ação da força centrípeta, que apresenta grande vantagem em relação a outras técnicas. É capaz de ser utilizada industrialmente, produz uma elevada quantidade de massa de fibras por minuto e possibilita a utilização de uma gama de diferentes polímeros (LU *et al.*, 2013). Um equipamento de rotofiação é constituído basicamente de um motor de alto giro, coletor, rotor contendo bicos injetores e reservatório. A primeira etapa do processo produtivo é a de alimentação das soluções/polímero fundido no reservatório. Quando o motor gira em velocidade de rotação crítica, no qual

forçacentrípeta vence a tensão superficial, a força centrípeta mais a pressão hidrostática vencem a força capilar, ejetando o polímero fundido ou solubilizado através do orifício. À medida que o polímero é ejetado, ele solidifica formando a fibra (GOLECKI *et al.*, 2014; PADRON *et al.*, 2013; AHMED, LALIA e HASHAIKEH, 2015).

Alguns trabalhos contribuíram de maneira significativa no entendimento da técnica de rotofiação. Grupos de pesquisa iniciaram o modelamento matemático do processo (GOLECKI *et al.*, 2014; TAGHAVI e LARSON, 2014; NOROOZI *et al.*, 2017). Referente as características do processo associadas à parâmetros da solução polimérica, diversos grupos testaram a variação da massa molar do polímero, concentração de polímero em solução, tensão superficial e viscosidade em *bulk* (ZHANG e LU, 2014; LI *et al.*, 2017; GOLECKI *et al.*, 2014; PADRON *et al.*, 2013; REN *et al.*, 2013; ZANDER 2015). Outros trabalhos investigaram parâmetros relacionados ao processo de rotofiação, tais como, velocidade angular, distância do orifício aos coletores, diâmetro interno do orifício (ZHANG e LU, 2014; LI *et al.*, 2017; GOLECKI *et al.*, 2014; PADRON *et al.*, 2013; REN *et al.*, 2013; ZANDER 2015). Todavia, muitos parâmetros e fatores relacionados ao processo permanecem não completamente compreendidos, tais como influência da temperatura e do tipo de solvente durante a produção das fibras, pois a técnica de rotofiação ainda é muito recente quando comparada à eletrofiação como é demonstrado na figura 1.

A Figura 1 apresenta a bibliometria de produções relacionadas aos termos “*centrifugal spinning*”, “*rotary jet spinning*” e “*forcespinning*” + “*nanofiber*”, presentes nos títulos dos trabalhos científicos indexados à *Web of Science*, desde suas primeiras edições até novembro de 2017. A pesquisa resultou em 99 publicações com o total de 848 citações.

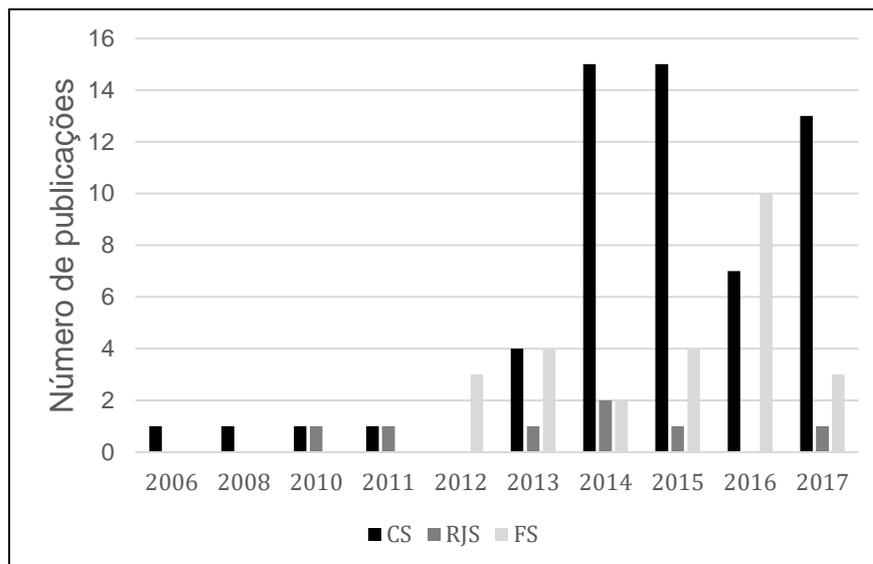


Figura 1 – Publicações relacionadas à nanofibras produzidas por rotofiação, desde a primeira publicação até novembro de 2017. CS (centrifugal spinning); RTS (rotary jet spinning); FS (forcespinning). Elaborado pelo autor.

A Figura 2 apresenta a bibliometria de produções relacionadas aos termos “*cetrifugal spinning*”, “*rotary jet spinning*” ou “*forcespinning*” + “*nanofiber*” presentes nos títulos dos trabalhos científicos, retornados em pesquisas nas bases de dados *Web of Science*, Portal de Periódicos da CAPES, *ScienceDirect* e Google Scholar. A pesquisa resultou em 320 publicações com o total de 1580 citações.

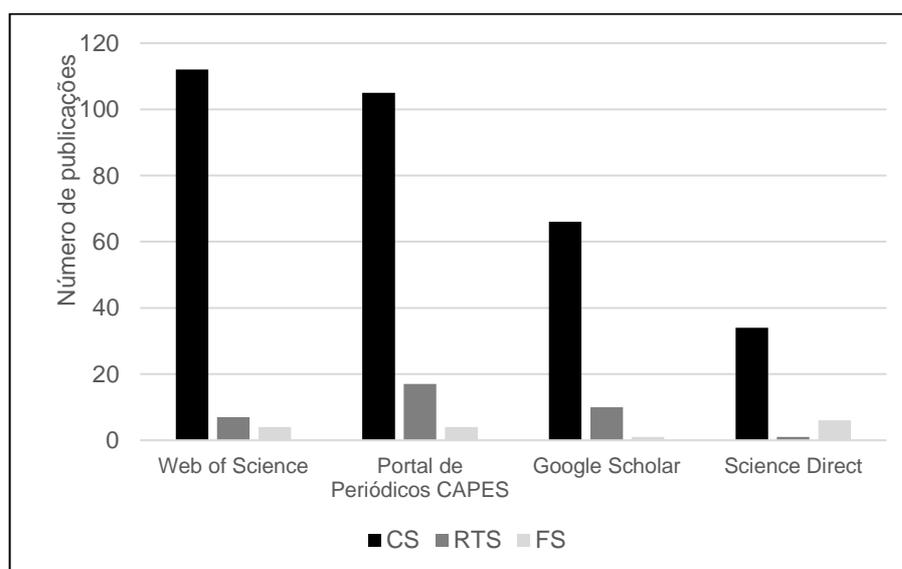


Figura 2 - Publicações relacionadas à nanofibras produzidas por rotofiação. CS (*centrifugal spinning*); RTS (*rotary jet spinning*); FS (*forcespinning*), nas principais bases de dados.

Com base nas publicações existentes até o presente momento pode observar-se que a técnica de rotofiação é muito recente. Portanto o presente trabalho investigou a influência do tipo de solvente e da temperatura na morfologia de fibras de poliestireno produzidas por rotofiação, parâmetros que até o momento não estão presentes no estado da arte relacionado a produção de fibras.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a influência do tipo de solvente e da temperatura na morfologia de fibras de poliestireno produzidas por rotofiação.

Para atingir o objetivo proposto, foram necessários atingir os seguintes objetivos específicos:

- Otimizar parâmetros de processo para possibilitar a obtenção das fibras;
- Estudar a influência do tipo de solvente, bem como da tensão superficial e viscosidade das soluções precursoras sobre as propriedades morfológicas e estruturais das fibras obtidas;
- Avaliar a influência da temperatura sobre as propriedades morfológicas e estruturais das fibras obtidas;
- Estudar a correlação entre a massa molar do polímero empregado sobre as propriedades morfológicas e estruturais das fibras obtidas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS)

O poliestireno (PS) é um polímero sintético formado pela adição sucessiva de monômeros de estireno, também chamado de vinil-benzeno (FOGAÇA, 2016). A reação de polimerização do poliestireno pode ser visualizada na Figura 3, onde a ligação carbono-carbono do grupo *-vinila* é quebrada e uma nova ligação carbono-carbono simples é formada, anexando um outro monômero de estireno para a cadeia. Essa nova ligação é muito mais forte do que a ligação que anterior, tornando mais difícil de despolimerizar o poliestireno (PORTO, 2016).

Este material é uma resina do grupo dos termoplásticos, permanecendo em estado sólido à temperatura ambiente, mas fundido quando aquecido à uma temperatura superior 100 °C, sendo capaz de tornar-se rígido novamente quando resfriado. Este comportamento é explorado durante o processo de moldagem, uma vez que pode ser convertido em moldes com altos níveis de detalhes (PORTO, 2016).

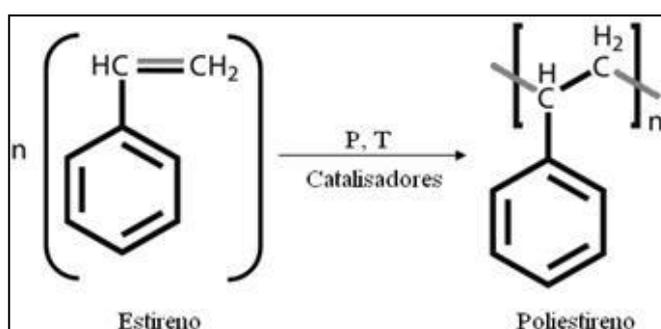


Figura 3 - Reação de adição para a obtenção de poliestireno (FOGAÇA, 2016).

O PS foi descoberto em 1839 por Eduard Simon, um boticário, ao destilar a resina da árvore-do-âmbar *Liquidambar orientalis*, obtendo um produto ao que deu o nome de estírol. Vários dias depois, Simon descobriu que o estírol havia engrossado, presumivelmente pela oxidação, tornando-se uma solução gelificada, que ele

chamou de óxido de estireno. Em 1845, os químicos John Blyth e August Wilhelm von Hofmann provaram que a mesma transformação de estírol ocorria mesmo na ausência de oxigênio. Em 1866, Marcelin Berthelot identificou corretamente que a formação deste composto era resultado de um processo de polimerização. Cerca de 80 anos mais tarde, percebeu-se que o aquecimento do estírol desencadeia uma reação que produz macromoléculas. Esta descoberta levou à substância que conhecemos hoje por poliestireno. Finalmente, o poliestireno começou a ser produzido em larga escala em 1931 (PORTO, 2016).

O poliestireno expandido (*EPS*), conhecido comumente como Isopor®, foi descoberto em 1949 por Fritz Stastny e Karl Buchholz, químicos da BASF. Sua produção envolve a polimerização do estireno em água na presença de agente expensor, usualmente pentano. No processo de transformação os *pellets* com massa molar entre 160.00 e 260.000, são expandidos com auxílio de agentes expansores 4-7%, normalmente pentano ou butano, em até 50 vezes o seu tamanho original, fundindo-se e moldando-se em formas diversas. O material final consiste em até 98% de ar e apenas 2% de PS. Em 1 m<sup>3</sup> de EPS, por exemplo, existem de 3 a 6 bilhões de células fechadas e cheias de ar (ABRAPEX, 2016; SHIN, CHASE e RENEKER, 2005).

EPS é geralmente utilizado para isolamento e embalagens. Muitas indústrias usam EPS devido a sua versatilidade, estabilidade dimensional, facilidade de limpeza e baixo custo. Após o uso, o EPS geralmente acaba em aterros ou incinerado. Em 2006, por exemplo, 135 toneladas de produtos de isopor foram despejadas em lixões em Hong Kong – menos de 5% de todo o lixo plástico descartado no país. Há uma estimativa de que apenas nos Estados Unidos 25 bilhões de copos de café de isopor são jogados no lixo em um ano (SHIN, 2006; BORSOI *et al.*, 2013).

Várias técnicas são utilizadas para reciclagem de polímeros como reciclagem química, térmica e material. A reciclagem do EPS, entretanto, é uma das com menor atração econômica, dentre os polímeros, devido à quantidade de ar que compõe esse material, o que o transporte muito oneroso para os pontos de reciclagem. Caso o EPS seja reciclado na forma de materiais tecnológicos, como o caso das nanofibras, sua reciclagem pode se tornar economicamente mais favorável (SHIN *et al.*, 2005).

### 3.2 Micro e nanofibras poliméricas: histórico e perspectivas

Processos formadores de fibras e as fibras resultantes desses processos são itens essenciais em muitas aplicações modernas (PADRON *et al.*, 2013). Por séculos, a utilização das fibras foi limitada aos materiais naturais como o algodão e linho, os quais possuem problemas inerentes relacionados ao enrugamento (WEI *et al.*, 2011).

Fibras de Nylon foram as primeiras fibras realmente sintéticas que foram produzidas industrialmente em 1939, graças ao grupo liderado por Wallace H. Carothers. O Nylon foi o primeiro polímero sintético comercialmente bem-sucedido, e levou a revolução global nas fibras sintéticas. Ao contrário do rayon e do acetato, que foram obtidos a partir de celulose renovável, o nylon foi sintetizado inteiramente de produtos petroquímicos. Esta descoberta levou ao primeiro campo de aplicação das macromoléculas e do novo mundo das fibras sintéticas. Este material foi utilizado pela primeira vez em uma escova de dentes com cerdas de nylon (1938), e em seguida em meias para senhoras (1940), e finalmente em uso militar, onde substituiu a seda em paraquedas e em coletes a prova de balas (WEI *et al.*, 2012). Atualmente, o poliéster é predominante dentre todas as fibras sintéticas e é encontrado em quase todas as roupas e em muitas outras aplicações. As fibras de poliéster tem sido desenvolvidas com formas especiais, acabamentos, corantes, pigmentos, e conseqüentemente oferecem um maior nível de controle sobre o desempenho dos atributos importantes para aplicações industriais (YARIN *et al.*, 2014).

O nascimento das nanofibras está relacionado à patente de Anton Formhals (1934), no qual ele propôs a produção dessas fibras pela técnica de *electrospinning* para produção de fibras de acetato de celulose. A nano-escala das fibras, na verdade, foi considerada uma desvantagem na época de Fromhals, uma vez que elas não podiam ser utilizadas na indústria têxtil. Como resultado esse assunto não acendeu o interesse da comunidade científica. Entretanto, a situação mudou drasticamente depois do trabalho publicado pelo grupo de Darrell H. Reneker na década de 90 (DOSHI e RENEKER, 1995; FONG *et al.*, 1999). Estes pesquisadores produziram fibras com diâmetros muito reduzidos a partir de óxido de polietileno ( $1.450.00 \text{ g mol}^{-1}$ ), empregando soluções entre 1 a 7 % de polímero em solução.

Variando o potencial elétrico, pressão hidrostática e distância entre a agulha e o coletor, foram obtidas fibras de 0,05 a 5  $\mu\text{m}$  com grande comprimento e, conseqüentemente, grande área superficial. Estas características foram consideradas ideias para a produção de fibras com potencial aplicação em diversas áreas. Desde então, novas aplicações de nanofibras foram imediatamente reconhecidas e o número de publicações dedicadas a este assunto começou a aumentar exponencialmente (YARIN *et al.*, 2014). A aplicação das fibras em escalas reduzidas se estende a filtros, membranas, eletrodos, revestimentos, nano-fluidos, comunicação (fibra óptica), sensores, suportes para crescimento celular (*scaffolds*), entrega controlada de fármacos (*drug delivery*), bem como várias aplicações de uso militar, além da tradicional indústria têxtil (YARIN *et al.*, 2014). Da mesma forma, os processos existentes para obtenção de micro- e nanofibras aumentaram rapidamente desde a patente de Formhals, e hoje englobam, além de eletrofiação (*electrospinning*), *drawing* (ONDARCUHU e JOACHIM, 1998), polimerização interfacial (HUANG *et al.*, 2003; YAN *et al.*, 2007), sopro do material no estado fundido (*meltblowing*) (ELLISON *et al.*, 2007), separação de fases (MA e ZHANG, 1999), *self-assembly* (ACAR *et al.*, 2012), extrusão de pré-moldado (LI *et al.*, 2006), síntese de pré-forma (FENG *et al.*, 2002), solução para sopro (*solution blowing*), rotofiação (*centrifugal spinning*), dentre outros.

### 3.3 Rotofiação

Um equipamento de rotofiação é constituído de um motor de alto giro, coletor, rotor contendo bicos ejetores e reservatório (Figura 4). Seu funcionamento é baseado no uso do momento de inércia angular para expelir um jato da solução precursora, geralmente polimérica, através de um orifício, de maneira semelhante ao funcionamento de uma máquina de algodão doce.

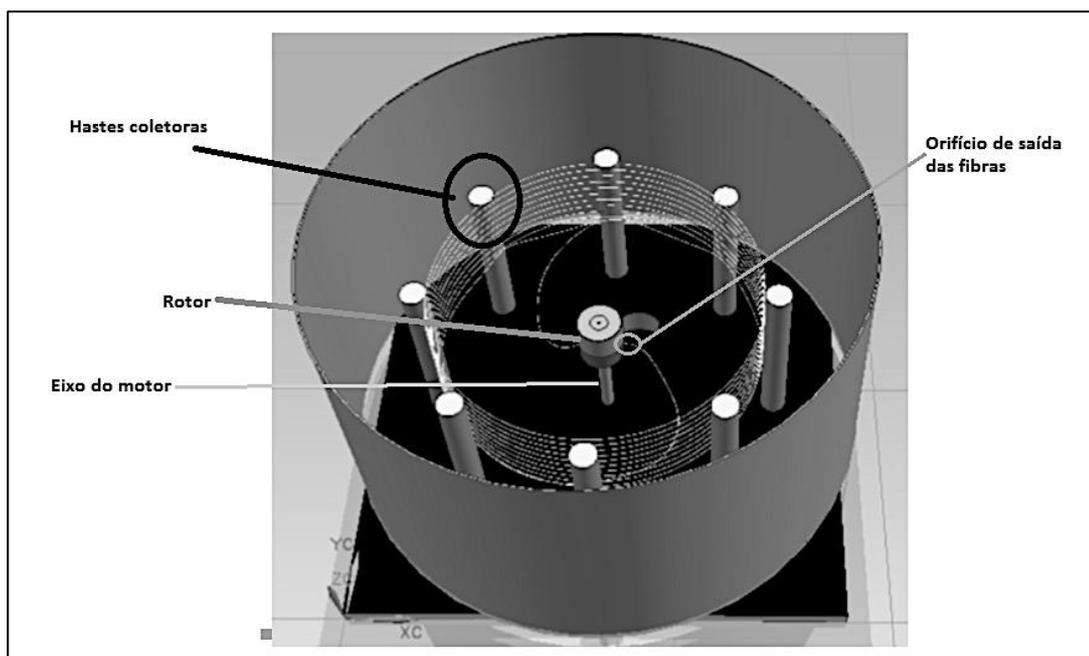


Figura 4 – Esquema ilustrativo dos componentes básicos do equipamento de rotofiação. Adaptado de (RON e KOTHA, 2014).

No momento em que o rotor começa seu movimento de giro, ele cria um momento que é conservado e lança a solução em sentido às paredes do rotor. Desta forma, a solução é pressionada contra a mesma, criando uma força de reação contrária ao movimento de fuga do centro. Devido à existência de um orifício de pequeno diâmetro na parede externa do rotor ( $100 - 800 \mu\text{m}$ ), ao atingir velocidade de rotação crítica, no qual a força centrípeta supera a tensão superficial na solução polimérica, a pressão criada pela força centrípeta somada à pressão hidrostática torna-se maior do que a força capilar, ejetando o polímero fundido ou solubilizado através do orifício de saída. À medida que o polímero é ejetado, ele sofre desaceleração, que provoca o estiramento da solução polimérica, ao mesmo tempo em que se solidifica ou se torna extremamente viscosa devido a evaporação do solvente, formando assim as fibras. Esta segue uma trajetória curvilínea até atingir o coletor, onde fica aprisionada (AHMED, LALIA e HASHAIKEH, 2015). A Figura 5 apresenta um esquema ilustrativo das etapas descritas anteriormente.

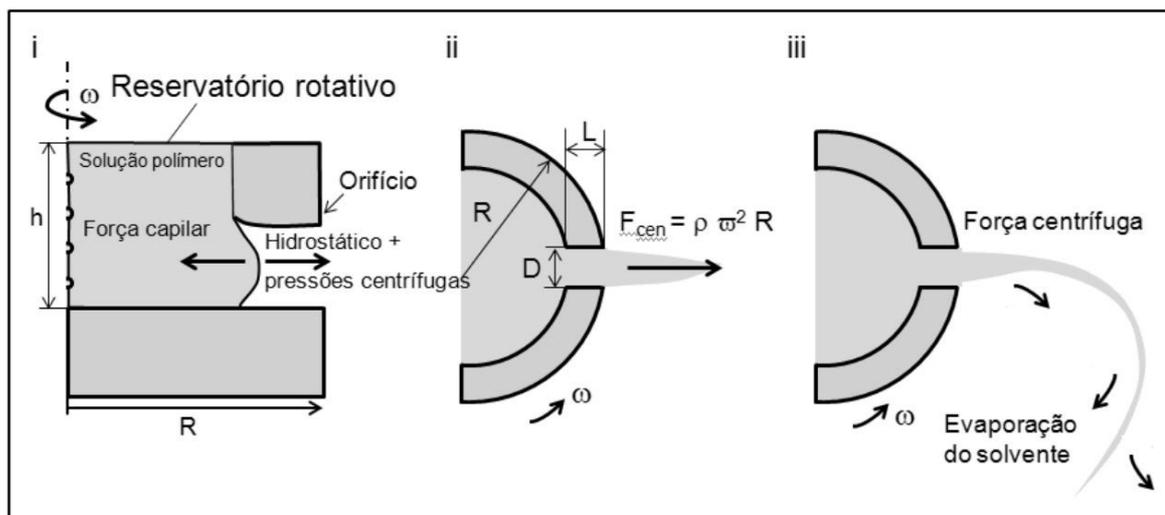


Figura 5 – Ilustração ampliada dos mecanismos envolvidos para extrusão da solução polimérica contida no rotor i) início do jato ii) extensão do jato iii) evaporação do solvente (Adaptado de RIGON, 2013).

Apesar de ser relativamente simples, parâmetros como tensão superficial da solução polimérica, propriedades viscoelásticas do polímero, velocidade angular utilizada, diâmetro do bico injetor, raio do coletor das fibras, controle do ambiente (umidade e temperatura) e taxa de evaporação do solvente, tornam-se extremamente importantes no que diz respeito ao controle para produção de fibras adequadas (GOLECKI *et al.*, 2014; RIGON, 2013). A inadequação dos parâmetros pode gerar defeitos nas fibras ou até mesmo não as formar. A formação de estruturas perolizadas, também conhecidas como *beads* (Figura 6), é um exemplo de defeito citado pela literatura que serve como pontos de fragilidade da fibra, afetando sua resistência mecânica. Em aplicações biomédicas como *scaffolds*, por exemplo, os *beads* diminuem drasticamente o crescimento celular (MELLADO *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2012; GOLECKI *et al.*, 2014).

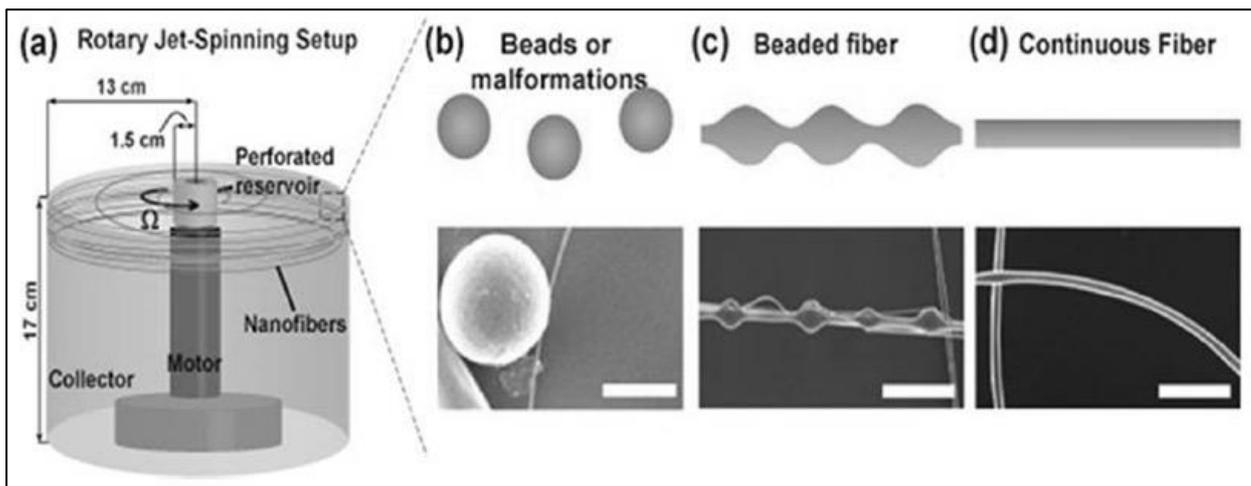


Figura 6 – Variação da morfologia das fibras. (a) Esquema de um equipamento de rotofiação; (b) beads; (c) fibras com beads, e (d) fibras contínuas (GOLECKI *et al.*, 2014).

Diversos parâmetros influenciam no processo de rotofiação. Esses parâmetros podem ser divididos em três principais categorias: parâmetros da solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais.

### 3.4.1 Parâmetros da solução

Parâmetros da solução são os mais intensamente investigados na literatura. Parâmetros de solução incluem tipo e concentração do polímero em solução (DEITZEL *et al.*, 2001; GUPTA *et al.*, 2005; VELEIRINHO *et al.*, 2008), massa molar do polímero (CASPER *et al.*, 2004; GENG *et al.*, 2005; GUPTA *et al.*, 2005; HAGHI e AKBARI, 2007), viscosidade (SON *et al.*, 2004), viscosidade interfacial (REGEV *et al.*, 2010) e tensão superficial (ZUO *et al.*, 2005).

Entretanto, a maioria das pesquisas não os correlaciona com parâmetros ambientais e de processo (PELIPENKO *et al.*, 2015). Em alguns casos, se apenas os parâmetros de solução são avaliados, podem ser erroneamente interpretados como se a solução polimérica não seja adequada para o processo de rotofiação (ZHANG e LU, 2014), caso em que mantendo a solução polimérica e ajustando os parâmetros de processo e/ou ambientais, fibras homogêneas contínuas podem ser obtidas (ROSIC, PELIPENKO, KRISTL, *et al.*, 2012; PELIPENKO *et al.*, 2015).

São muitos os polímeros capazes de serem solubilizados, assim como solventes disponíveis, e que podem ser empregados na rotofiação. A escolha do polímero é feita em função da futura aplicação das fibras, e os solventes devem ser escolhidos visando a total solubilização do polímero e sua taxa de evaporação (TRIPATANASUWAN *et al.*, 2007; PADRON *et al.*, 2013; GOLECKI *et al.*, 2014; SINHA-RAY *et al.*, 2015).

### 3.4.1.1 Tipo, massa molar e concentração do polímero

O tipo de polímero tem efeito significativo sobre as interações inter e intramoleculares que agem diretamente nas propriedades físicas da solução, incluindo o valor  $c^*$ , que representa a concentração na qual as cadeias poliméricas se sobrepõem (GUPTA *et al.*, 2005). É possível obter melhores resultados na rotofiação quando utilizado polímeros lineares em alternativa à polímeros ramificados, uma vez que com baixa concentração de polímeros alinhados as soluções possuem alta viscosidade (MCKEE *et al.*, 2006).

Polímeros com altas massas molares (alto grau de polimerização) são mais adequados para rotofiação, a fim de permitir um número suficiente de emaranhados intermoleculares. Entretanto, foi observado que nem sempre altas massas molares são essenciais para a formação de nanofibras se o enovelamento do polímero for substituído por suficientes interações intermoleculares (MCKEE *et al.*, 2006). Normalmente, soluções poliméricas com baixa massa molar tendem a gerar *beads* (estruturas perolizadas ocasionadas geralmente por instabilidade no jato durante a formação da fibra) ao invés de fibras. Aumentar a massa molar dos polímeros resulta na redução no número de *beads* nas fibras produzidas por rotofiação (GOLECKI, 2014).

A concentração de polímero, que é diretamente correlacionada com a viscosidade da solução, é o parâmetro mais investigado. Não há uma regra geral para seleção da concentração ótima de polímero em solução, uma vez que isto depende de características do polímero e do solvente. De acordo com Gupta e colaboradores (2005) as soluções poliméricas podem ser divididas em três categorias baseado na razão  $c/c^*$  (onde  $c$  é a concentração de polímero e  $c^*$

representa a concentração de polímero na qual ocorre sobreposição entre cadeias): (i) diluído ( $c/c^* = 1$ ); (ii) semidiluído não entrelaçado ( $1 < c/c^* < 2$ ); e (iii) semidiluído entrelaçado ( $c/c^* > 2$ ). Para a formação de nanofibras uniformes é ideal que a solução polimérica possua razão  $c/c^*$  superior a seis, essa relação é apresentada na Figura 7 (GUPTA *et al.*, 2005). O fato de altas concentrações de polímero em solução resultar em nanofibras mais uniformes é reportado por diversos trabalhos na literatura (DEITZEL *ET AL.*, 2001; HAGHI e AKBARI, 2007; ROSIC, PELIPENKO, KRISTL, *et al.*, 2012).

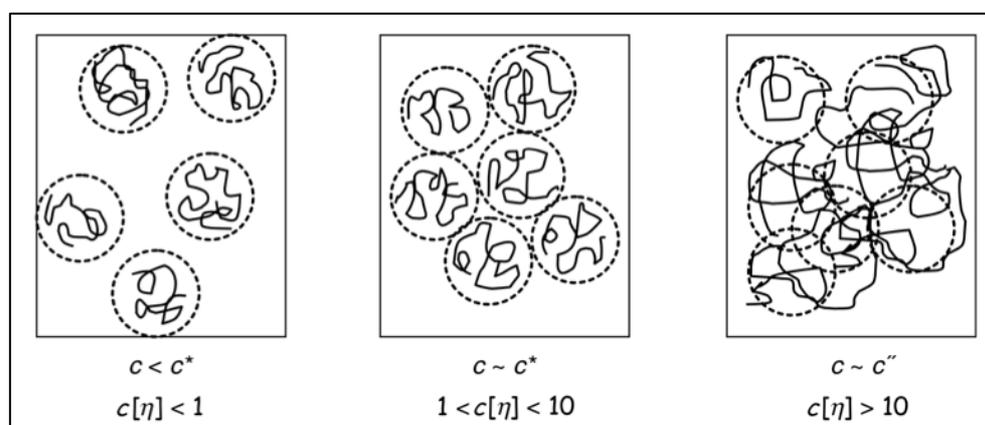


Figura 7 - Representação esquemática de soluções poliméricas em diferentes regimes de concentração (ANDRADY, 2008).

O entrelaçamento das cadeias poliméricas é um fator chave na transição da morfologia da fibra curta através de esferas alongadas para nanofibras contínuas com uma superfície lisa (ROSIC, PELIPENKO, KOCBEK, *et al.*, 2012), conforme pode ser visualizado na Figura 7.

#### 3.4.1.2 Viscosidade e tensão superficial

Vários fenômenos que são de extrema importância nos processos formadores de fibras estão relacionados à física e reologia dos polímeros (MELLADO *et al.*, 2011). Uma macromolécula polimérica linear pode ser representada como a

sucessão de segmentos rígidos idênticos conectados em ângulos arbitrários, livremente ligados entre si (FLORY, 1979).

A caracterização do comportamento reológico viscoelástico das soluções poliméricas e dos polímeros fundidos nos processos formadores de fibras devem incluir ensaios reológicos de alongamento e cisalhamento. Em particular, não somente a viscosidade sem cisalhamento e curvas de fluxo simples em um único fluxo de cisalhamento deveriam ser medidas para caracterizar o comportamento reológico dos líquidos poliméricos, mas também seu tempo de relaxação elástica, pois estes líquidos possuem comportamento viscoelástico. Além disso, é altamente desejável medir as propriedades de viscoelasticidade no fluxo de alongamento uniaxial com altas taxas de deformação, ou seja, em situações semelhantes às dos processos formadores de fibras (RUBIN e YARIN, 1993); (BECKER e MCKINLEY, 2000); (KWON *et al.*, 2000); (THERON *et al.*, 2004); (RENEKER *et al.*, 2007); (TRIPATANASUWAN *et al.*, 2007); (TIWARI *et al.*, 2009).

Para o caso particular das fibras poliméricas produzidas por rotofiação, uma das características físicas e reológicas mais importante é a viscosidade (PADRON *et al.*, 2013). A literatura estabelece que o aumento da viscosidade das soluções produz fibras mais grossas e com menos *beads* (HUANG *et al.*, 2003; ZHAO *et al.*, 2013), enquanto em soluções poliméricas com baixa viscosidade a formação de fibras contínuas é dificultada.

Adicionalmente não apenas a viscosidade, mas também as propriedades viscoelásticas das soluções poliméricas afetam muito a estabilidade na formação do jato, e dessa forma a morfologia das fibras (ROSIC *et al.*, 2012). Um equilíbrio entre os módulos elástico ( $G'$ ) e plástico ( $G''$ ) deve ser atingido. A elasticidade deve ser muito menor do que a plasticidade para evitar a quebra do jato e formação de gotículas, mas ainda deve estar presente para permitir o início do jato. A força elástica aumenta a tendência do jato contrair, o que dificulta a formação do jato e seu alongamento, e leva a quebra do jato e formação de gotículas, enquanto a plasticidade adequada permite que as cadeias poliméricas não sejam alongadas excessivamente e fornece estabilidade durante a evaporação do solvente no estiramento do jato (PELIPENKO *et al.*, 2013).

A tensão superficial é a tendência que a superfície de um líquido tem em resistir a deformações devido à ação de uma força externa e depende da característica do solvente e do soluto. Conforme a velocidade angular começa a

sobrepor a tensão superficial, a solução inicia a formação do jato. A tensão superficial influencia o processo de rotofiação, uma vez que é a principal força agindo contra a formação e alongamento do jato. O efeito da tensão superficial sobre a morfologia das fibras produzidas por rotofiação é investigada por inúmeros autores (HOHMAN *et al.*, 2001; JARUSUWANNAPOOM *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2005; BHARDWAJ e KUNDU, 2010), entretanto, uma correlação decisiva entre a tensão superficial e a morfologia das fibras obtidas por rotofiação ainda não foi estabelecida. Geralmente, baixa tensão superficial resulta em fibras contínuas isentas de *beads*. Entretanto, baixa tensão superficial não resolve o problema que ocorre como resultado de polímeros com muito baixa massa molar (PELIPENKO *et al.*, 2015).

A viscosidade interfacial combina características da viscosidade clássica e tensão superficial da solução, por isso serve como uma ferramenta para prever a morfologia das nanofibras no processo de rotofiação. Enquanto a viscosidade da massa (clássica) é fortemente correlacionada à concentração de polímero em solução e é essencial para prever a formação do jato, a viscosidade interfacial prediz a continuação do jato (PELIPENKO *et al.*, 2015).

A influência da viscosidade do solvente, do polímero e a tensão superficial da solução e de que maneira estas influenciam na morfologia final das fibras obtidas de uma solução de poliacrilonitrila (PAN) em N, N-dimetil-formamida (DMF) foi investigada por Lu e colaboradores (2013). Através das relações de viscosidade e tensão superficial foi possível determinar uma concentração crítica em que o sistema passa de semidiluído para o sistema concentrado. Este valor foi observado na concentração com 10% massa de PAN, como pode ser observado na Figura 8 (LU *et al.*, 2013). Se a viscosidade é muito alta as forças que expõem o polímero pelo orifício podem não ser altas o suficiente para iniciar o jato. Por outro lado, se a viscosidade é muito baixa, o jato pode se quebrar ou formar fibras com contas (*beads*). A viscoelasticidade do polímero dá origem a fenômenos como o aumento do material extrudado, o que aumenta o diâmetro do jato à medida que este é extrudado pelo orifício. Este fenômeno é explicado pela relaxação da tensão devido ao comportamento elástico do polímero. As propriedades viscoelásticas também aumentam instabilidades a medida que o diâmetro da fibra é reduzido e o solvente começa a evaporar (GOLECKI *et al.*, 2014; PADRON *et al.*, 2013).

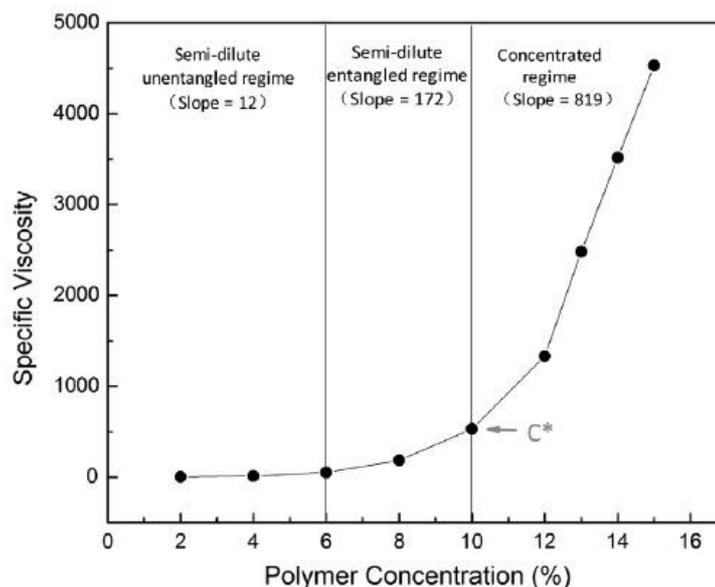


Figura 8 - Viscosidade específica versus concentração PAN em solução. Variação na curva denota transição do estado semidiluído não enovelado, semidiluído enovelado, e o regime concentrado. O ponto  $C^*$  foi observado em 10% massa. Fonte (LU *et al.*, 2013).

Durante a etapa de início do jato e formação da gota pendente, a viscosidade dominante é a viscosidade da solução polimérica, que por possuir em geral baixas concentrações de polímero em solução é determinada de maneira mais influente pela viscosidade do solvente, que é muito menor do que quando comparado à viscosidade do polímero. Conforme o jato é expelido para fora do ejetor, o jato entra em contato com o ar e começa a sofrer cisalhamento, que auxilia na evaporação do solvente. Neste ponto a viscosidade do polímero em alongamento começa a exercer um papel mais influente uma vez que o solvente está sendo eliminado (PADRON *et al.*, 2013).

Cabe salientar, entretanto, que fibras produzidas por rotofiação são melhores correlacionadas às características reológicas interfaciais do que características reológicas clássicas, uma vez que durante o processo de rotofiação o jato diminui drasticamente para escalas próximas a um milímetro até poucas dezenas de nanômetros, tornando as propriedades superficiais mais influentes do que as propriedades reológicas da massa da solução (REGEV *et al.*, 2010).

### 3.4.2 Parâmetros de processo

Parâmetros de processo incluem velocidade angular, diâmetro do reservatório, distância entre a ponta do ejetor e os coletores, diâmetro interno e formato do ejetor e coletores, dentre outros.

Velocidade angular do reservatório está relacionada diretamente com o momento de inércia angular e o cisalhamento do ar com o jato, é um dos parâmetros operacionais mais importantes (ZHANG e LU 2014), uma vez que a aceleração angular juntamente com o cisalhamento do ar alonga o jato formando fibras. A força centrípeta envolvida na rotofiação ( $F_{centri}$ ) que expelle o jato pode ser descrita por:

$$(F_{centri}) = m\omega^2 D/2 \quad (1)$$

onde  $m$  é a massa de fluido,  $\omega$  é a velocidade de rotação do reservatório e  $D$  é o diâmetro do reservatório (ZHANG e LU 2014).

Com propósito de simplificar a técnica de rotofiação, esta pode ser dividida em três principais etapas início do jato, extensão do jato e evaporação do solvente (MELLADO *et. al.*, 2011). Uma vez que o primeiro estágio depende da pressão hidrostática  $\rho gh$  no orifício essa é de três ordens de grandeza menor do que a força centrípeta  $\rho \Omega^2 s_0 a$  no raio do orifício  $a$  no raio do reservatório  $s_0$ , seu papel na ejeção do jato é insignificante (MELLADO *et. al.*, 2011). Uma vez que o jato sai do orifício, seu alongamento é controlado pelo balanço entre a viscosidade e a força centrípeta, durante o segundo estágio de formação da fibra. Mellado e colaboradores (2011), desenvolveram uma equação do raio do jato em função da viscosidade e da velocidade angular:

$$r \sim \frac{aU^{1/2}v^{1/2}}{R_c^{3/2}\Omega} \quad (2)$$

onde  $a$  é o raio inicial do jato,  $\nu = \mu/\rho$ , é a viscosidade cinemática e  $R_c$  é o raio do coletor. Neste trabalho os autores comprovaram experimentalmente e através de

aplicações do modelo a relação proposta para o diâmetro do jato e consequentemente das fibras e a viscosidade e velocidade angular.

Padron e colaboradores (2013) montaram um sistema de rotofiação monitorado por câmera de alta velocidade visando avaliar o início do jato e a trajetória das fibras a partir de soluções poliméricas. O efeito da variação da velocidade angular, geometria do orifício, razão de aspecto do orifício, concentração do polímero e nível de enchimento de fluido nas trajetórias e diâmetros finais das fibras foram avaliados por Padron e colaboradores (2013) para a produção de fibras de poli(óxido de etileno) (PEO) dissolvido em água deionizada em concentrações variáveis entre 6-10%. Foi observada uma correlação entre as rotações por minutos e características das fibras tais como diâmetro médio, bem como uma faixa de valores em que o processo de rotofiação ocorre. Adicionalmente, verificou-se que o ângulo do bico ejetor das fibras pode alterar a espessura das mesmas, de modo que variando o bico a 90° no sentido contrário ao da rotação, obtêm-se fibras com diâmetros maiores, enquanto manter o bico inalterado (reto) resulta em fibras com diâmetros menores. Na variação do raio do bico ejetor ocorreu mudanças, porém, para mesma rotação, não foram significantes (PADRON *et al.*, 2013).

A trajetória geral das fibras produzidas por rotofiação é apresentada na Figura 9 e inicia com o jato sendo expelido para o exterior, em seguida, quase imediatamente, ele é puxado para o interior, até atingir uma distância radial fixa do centro de rotação para algumas rotações da fieira, durante o qual a fibra continua sendo estirada. Dependendo do material e da velocidade angular da fieira, estiramento estacionário foi observado ocorrendo entre 2 e 5 revoluções da fieira. Uma vez que a fibra é reduzida a um diâmetro crítico, ela começa novamente a ser estirada radialmente para fora devido, principalmente, às forças aerodinâmicas que são produzidos pela fieira, e na deposição nos coletores. Para a produção de nanofibras esse comportamento orbital é desejado, uma vez que o processo de estiramento da fibra ocorre por um período longo de tempo antes de atingir o coletor (PADRON *et al.*, 2013).

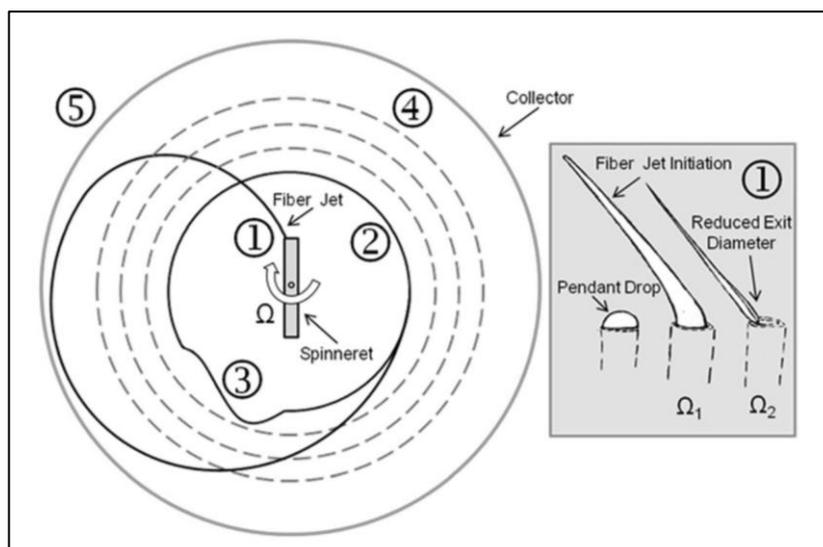


Figura 9 - Trajetória da fibra produzida por centrifugal spinning: (1) saída do jato; (2) trajetória orbital; (3) variação da fibra a partir do distúrbio aerodinâmico; (4) expansão orbital e (5) coleta da fibra (PADRON et. al., 2013).

Ajustar o diâmetro do bocal é outro meio para controlar a estrutura da nanofibra. Nesta abordagem, o rendimento em massa do jato de líquido é ajustado para alterar a estrutura da nanofibra (ZHANG e LU, 2014). A redução do diâmetro também diminuiu o diâmetro médio das fibras. A orientação e geometria do orifício também tem efeito na formação das fibras (PADRON *et al.*, 2013). Em um trabalho anterior realizado por esse grupo de pesquisa (2016), foi evidenciado que durante o processo de rotofiação de soluções poliméricas produzidas a partir de EPS ( $208.184 \text{ g.mol}^{-1}$ ) solubilizado em clorofórmio 10% (m/v), a 10.000 rpm., o aumento do diâmetro interno da agulha no equipamento aumentou o diâmetro médio das fibras obtidas (PAGANOTTO et. al., 2016). Quando utilizado diâmetro de  $450 \mu\text{m}$  foi obtido diâmetro médio de fibras de  $1,68 \pm 0,83 \mu\text{m}$ , o diâmetro de  $600 \mu\text{m}$  resultou em fibras com diâmetro médio de  $2,43 \pm 1,25 \mu\text{m}$ , o diâmetro de  $800 \mu\text{m}$  não produziu fibras (PAGANOTTO et. al., 2016). Os autores justificam a não formação de fibras com o diâmetro de  $800 \mu\text{m}$  com o aumento da taxa de transferência de massa, formando uma gota pendente maior, existindo uma maior quantidade de massa de solução a ser alongada e estirada, desta forma, necessitando o aumento das forças de estiramento para o alinhamento das moléculas de EPS (PAGANOTTO et. al., 2016). No entanto, se o diâmetro do bocal for muito pequeno, torna-se impossível extrudar

o jato de líquido e, portanto, as nanofibras não podem ser formadas (ZHANG e LU, 2014).

### 3.4.3 Parâmetros ambientais

Parâmetros ambientais são pouco investigados na literatura relacionada ao *eletrospinning* (PELIPENKO *et. al.* 2015), em relação a técnica de rotofiação esses parâmetros não foram investigados até o momento, entretanto estes parâmetros tem um papel fundamental na formação e morfologia das fibras produzidas por ambas as técnicas. A temperatura ambiente no interior da câmara do equipamento afeta a taxa de evaporação do solvente e a viscosidade da solução polimérica ou fundido produzidas por *eletrospinning* (SU *et. al.*, 2011). Altas temperaturas geram altas taxas de evaporação e fibras mais espessas a relação inversa é mantida para o processo de *electrospinning* (DE VRIEZE *et. al.*, 2009). A relação entre a temperatura e a viscosidade é inversa, pois altas temperaturas diminuem a viscosidade (PELIPENKO *et. al.* 2015).

A evaporação do solvente é um importante parâmetro. GOLECKI e colaboradores (2014) modelaram o efeito da evaporação do solvente no diâmetro da fibra e a condição necessária para a produção de fibras contínuas sem a presença de estruturas perolizadas. Os autores mostraram que a redução das estruturas peroladas pode ser conseguida através do aumento da viscosidade (o que diminui a instabilidade *Rayleigh*), ou aumentando a taxa de solidificação superficial através da rápida evaporação do solvente (GOLECKI *et al.*, 2014).

À medida que o jato é expelido pelo orifício e acelera em direção aos coletores, o jato experimenta uma rápida evaporação que promove a diminuição do diâmetro da fibra. Se a evaporação do solvente é muito lenta, então o jato é convertido em uma película fina na medida em que as camadas são depositadas nos coletores e se mesclam com fibras ainda molhadas. Porém, se a taxa de evaporação é relativamente alta, ocorre uma distorção no processo de alongamento do jato formando assim fibras com diâmetros maiores. Este fenômeno depende de vários fatores como: pressão de vapor, ponto de ebulição, calor específico, a taxa de aquecimento, interação entre as moléculas do soluto e do solvente, tensão

superficial do líquido e o fluxo de ar na superfície do líquido (PADRON *et al.*, 2013; AHMED *et al.*, 2015).

O efeito da umidade relativa no electrospinning depende da composição da solução polimérica. No caso de polímeros hidrofóbicos dissolvidos em solventes orgânicos, a água atua como um não solvente e altas umidades relativas tendem a formar nanofibras porosas (MEDEIROS *et al.*, 2008). Devido a evaporação do solvente, um filme fino de polímero é formado na superfície do jato e poros aparecem para permitir a difusão das moléculas de solvente aprisionadas e completar a solidificação das nanofibras (MEDEIROS *et al.*, 2008).

A Tabela 1 sumariza os principais parâmetros de produção e principais resultados obtidos de alguns dos trabalhos relacionados à rotofiação.

Tabela 1 - Sumarização de alguns trabalhos relacionados à rotofiação.

Polímero (massa molar)	Solvente (concentração)	Rotação por minuto (rpm)	Distância da ponta da agulha – coletores / diâmetro interno da agulha	Temperatura / umidade	Diâmetro das fibras	Referência
Poliamida 6 (n/i)	Ácido fórmico (15, 20, e 25 wt%)	4000 6000 9000	(n/i) / 0.159 mm	(n/i)	100 nm – vários microns	KRIFA <i>et al.</i> (2014)
Poliamida 6 (n/i)	Ácido fórmico (25 wt%)	8000	(n/i)	(n/i)	100 nm – microns	MIHUT, LOZANO e FOLTZ (2014)
Poliamida 6 (n/i)	Ácido fórmico (15 e 25 wt%)	(n/i)	(n/i)	(n/i)	60 - 260 nm (15%) 100 - 600 nm (20%) 200 - 1000 nm (25%)	KRIFA e YUAN (2015)
Olanzapine (312.43 g/mol) Piroxicam (331.34 g/mol) Itraconazole (705.64 g/mol) Sacarose(342.29 g/mol)	Dimetilsulfóxido Acetonitrila Dodecil sulfato de sódio (10 w/w%)	2400	(n/i)	25 ± 5.0 °C / (n/i)	5.84 ± 2.97 µm – ITZ-sucrose 9.77 ± 3.10 µm – sucrose 10.87 ± 2.94 µm - OLZ-sucrose 14.10 ± 4.53 µm - PRX-sucrose	MARANO <i>et al.</i> (2017)
Policaprolactona (n/i)	(n/i)	(n/i)	(n/i)	(n/i)	(2.7 ±1.5 mm) e nanofibras (338 ±90 nm) (1.6 ±0.6 mm); (440 ±110 nm) (2.4 ±1.9 mm); 470 ±103 nm (2.1 ±0.9 mm) (453 ±95 nm)	BUZGO <i>et al.</i> (2017)
Policaprolactona (n/i)	Diclorometano (10-20%) Polímero fundido	3000-9000 (solução) 8000-18000 (fundido)	12,5 cm (solução), 25,4-35,56 cm (fundido); / (n/i)	(n/i)	7,05 a 12,82 (fundido) 0.816 a 3.456 µm (solução)	ZANDER (2014)
Poli(vinilideno fluoreto) Poli(acrilonitrila) (50 kg/mol)	Dimetilformamida (DMF)	16000	(n/i) / 0,5 mm	(n/i)	centenas de nanômetros a alguns microns	LV <i>et al.</i> (2016)
Poliacrilonitrila (PAN)* [Mw150,000]; PMMA**; PVDF***	Dimetilformamida (DMF) / 10%*; 0, 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%**;	(n/i)	(n/i)	(n/i)	400 - 1000 nm	ZHAO <i>et al.</i> (2017)

Tabela 1 - Sumarização de alguns trabalhos relacionados à rotofiação

Policaprolactona (45,000 g/mol) - PCL45 (80,000 g/mol) - PCL80	Clorofórmio; Etanol; Methanol; acetato de etila; dimetilsulfóxido (DMSO); dimetilacetamida (DMAc); Clorofórmio/metanol 9:1; 7 wt% PCL80 em clorofórmio/metanol 3:1; 24 wt% PCL45 em acetato de etila/DMSO 8:2; 24 wt% PCL45 em acetato de etila/DMAc 8:2.	27 m/s	10 cm / (n/i)	23 °C (34 %)	500 - 4000 nm (solução); 7000 - 8500 nm (fundido)	KOSTAKOVA <i>et. al</i> (2017)
Polivinilpirrolidona (1,300,000) Etilcelulose (n/i)	Etanol (15%); EC/PVP (10/90, 30/70, 50/50, 70/30, e 90/10 %); etanol/água (70/30, 80/20 e 90/10 %)	3500	12 cm / (n/i)	(n/i)	2 - 4 µm	HOU <i>et. al</i> (2017)
PVP (Mw 1,300,00) + SiO <sub>2</sub>	(n/i)	7000	50 cm / (n/i)	(n/i)	2 - 3,5 µm (após rotofiação) 1,5 - 2 µm (após calcinação)	HROMADKO <i>et. al.</i> (2017)
PVP Mw 1,300,000	(n/i)	(n/i)	(n/i)	(n/i)	(n/i)	XU <i>et. al.</i> (2014)
PVP + 1-Triacontanol	Acetona, (99.8 %)	6000 - 15000	11,5 cm / (n/i)	(n/i)	1,02 a 7.88 µm	O'HAIRE, RUSSELL, CARR, (2016)
PS (Mw ¼ 260 000 g mol) + TEOS	Dimetilformamida / (16, 18, 20, 22 e 24 wt%)	5000 - 8000	6 - 12 cm / 0.4, 0.5, e 0.6 mm.	(n/i)	2 µm a 11.5 µm (PS)	LI <i>et.al.</i> (2017)
Poliestireno expandido	Acetona / (1:25)	4000	(n/i)	(n/i)	8 µm	FAUZI <i>et. al.</i> (2015)
PVA (85000-124000)	Água destilada / 14% w/w em água destilada e Si 19% (w/w)*; 10% w/w**	5000* e 6000**	(n/i)	(n/i)	(n/i)	NAVA <i>et. al.</i> (2016)

## 4 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho subdivide-se em etapas. A primeira consistiu no projeto e construção de um equipamento de rotofiação. A segunda tratou do preparo das diferentes soluções poliméricas e a sua caracterização posteriormente. A terceira focou na etapa de rotofiação e ajustes dos parâmetros de produção das nanofibras. A quarta na caracterização das nanofibras, conforme demonstrado na Figura 10.

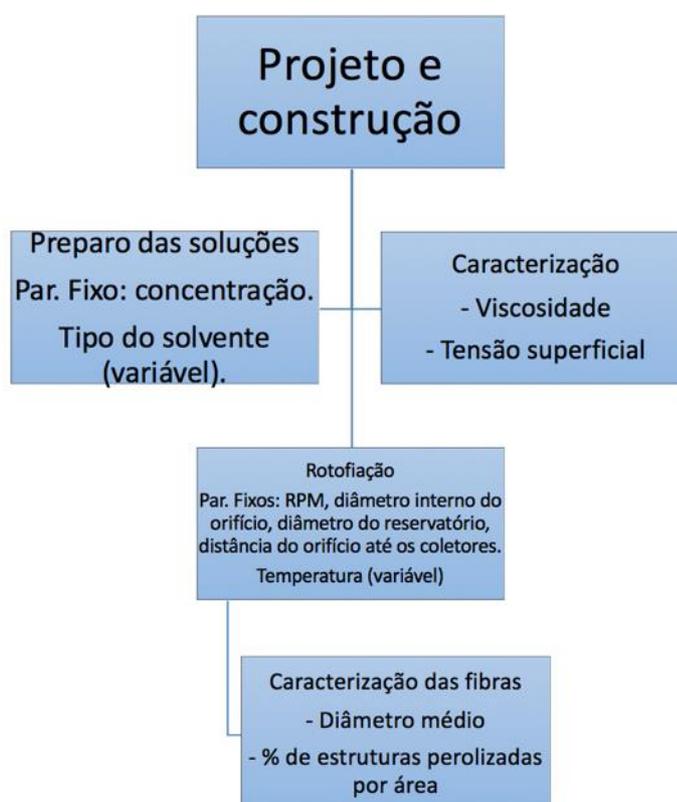


Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental.

#### 4.1 Projeto e construção do equipamento de rotofiação

O equipamento de rotofiação utilizado neste trabalho foi projetado e construído por nosso grupo de pesquisa. O *layout* tridimensional do equipamento pode ser visualizado na Figura 11.

A estrutura externa do equipamento é constituída por aço carbono, MDF e policarbonato transparente. Um motor síncrono com potência de 530 watts, monofásico, com capacidade para atingir 30.000 rpm foi utilizado associado a um variador de tensão monofásico (Variac) com capacidade de até 2kW para controlar a velocidade de rotação, e a um tacômetro digital portátil Instrutherm modelo TD-812. Para variação de temperatura foram instaladas resistências elétricas. A temperatura foi monitorada com termo-higrômetro e um multímetro com termopar tipo (k). Hastes de nylon foram utilizadas como coletores. O reservatório para a solução polimérica foi feito em alumínio e possui bicos injetores onde foram acopladas as agulhas. Um maior detalhamento das etapas de construção pode ser verificado no trabalho de Paganotto (2016). O equipamento construído pode ser visualizado na Figura 12.

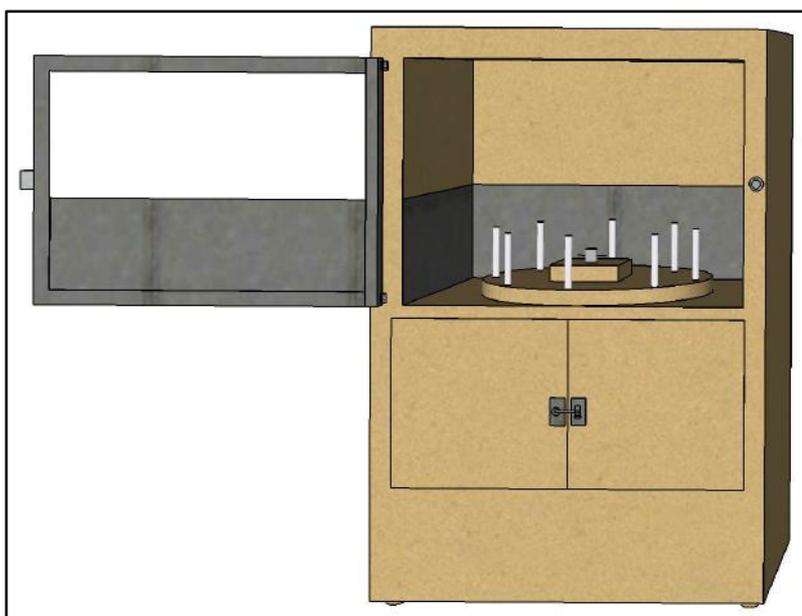


Figura 11 – Representação esquemática tridimensional do equipamento (PAGANOTTO, 2016).



Figura 12 – Equipamento construído (PAGANOTTO, 2016).

## 4.2 Materiais

Foram utilizados dois tipos de poliestireno<sup>1</sup>:

- Poliestireno comercial (PS - Piramidal, Mw 178.742 Da);
- Poliestireno expandido (EPS - Isoart, Mw 206.184 Da).

Os polímeros foram solubilizados durante 24 h sob agitação de agitação magnética em seis combinações (10% em massa) com os seguintes solventes:

- Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ , <99% Synth);
- Tetraidrofurano (THF -  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , <99% Merck);
- N,N-dimetilformamida (DMF -  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , <99% Synth);
- $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  1:1 v/v;
- $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  1:1 v/v;
- THF/DMF 1:1 v/v.

<sup>1</sup> A massa molar do PS e do EPS foi determinada através de Cromatografia por Permeação em Gel na Central Analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi utilizado Cromatógrafo por Permeação em Gel Viscotek VE 2001 acoplado ao detector Viscotek TDA 302. Tetraidrofurano foi utilizado como fase móvel. Outros parâmetros foram fluxo de 1,0 mL/min; detector de índice de refração; 4 colunas dispostas em série e temperatura de forno 45°C. Os cromatogramas resultantes podem ser verificados nos Anexos A e B.

### 4.2.1 Caracterização das soluções poliméricas

O comportamento reológico das soluções poliméricas foi caracterizado no Laboratório de Controle e Caracterização de Biomateriais no curso de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, utilizando um reômetro da marca Brookfield (modelo RS-CPS+ RHEOMETER, Brookfield – Middleboro, MA, USA). A norma DIN 53018 foi utilizada para determinar as curvas reológicas das soluções poliméricas.

A tensão superficial das soluções poliméricas foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando um goniômetro Digidrop, (modelo LB-DX, Labometric). Para cálculo da tensão superficial foi utilizada a técnica da gota pendente com auxílio do software Fiji® e do plugin *Pendent\_drop*.

### 4.3 Produção de fibras por rotofiação

Os parâmetros utilizados foram baseados em estudos relatados na literatura (BRODSSOMAY et al., 2010; MELLO et al., 2006; PADRON et al., 2013; PAGANOTTO, 2016; REN; KOTHA, 2014). Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros fixos e variáveis do equipamento utilizados neste trabalho para produção das fibras. Os grupos de fibras produzidas neste trabalho estão sumarizados na Tabela 3.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados neste trabalho para a produção de fibras pela técnica de rotofiação.

<b>Rotação (rpm)</b>	<b>Raio do coletor (cm)</b>	<b>Raio do rotor (cm)</b>	<b>Diâmetro do bico injetor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Umidade relativa (%)</b>	<b>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
10000	19	6	450	47-85	20, 30, 40

Tabela 3 - Grupos de fibras produzidas neste trabalho

<b>Amostra</b>	<b>Polímero</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura</b>
EPS-CHCl <sub>3</sub> -20	EPS	CHCl <sub>3</sub>	20
EPS-THF-20	EPS	THF	20
EPS-DMF-20	EPS	DMF	20
EPS- CHCl <sub>3</sub> /THF-20	EPS	CHCl <sub>3</sub> /THF	20
EPS- CHCl <sub>3</sub> /DMF-20	EPS	CHCl <sub>3</sub> /DMF	20
EPS- THF/DMF-20	EPS	THF/DMF	20
EPS-CHCl <sub>3</sub> -30	EPS	CHCl <sub>3</sub>	30
EPS-THF-30	EPS	THF	30
EPS-DMF-30	EPS	DMF	30
EPS- CHCl <sub>3</sub> /THF-30	EPS	CHCl <sub>3</sub> /THF	30
EPS- CHCl <sub>3</sub> /DMF-30	EPS	CHCl <sub>3</sub> /DMF	30
EPS- THF/DMF-30	EPS	THF/DMF	30
EPS-CHCl <sub>3</sub> -40	EPS	CHCl <sub>3</sub>	40
EPS-THF-40	EPS	THF	40
EPS-DMF-40	EPS	DMF	40
EPS- CHCl <sub>3</sub> /THF-40	EPS	CHCl <sub>3</sub> /THF	40
EPS- CHCl <sub>3</sub> /DMF-40	EPS	CHCl <sub>3</sub> /DMF	40
EPS- THF/DMF-40	EPS	THF/DMF	40
PS-CHCl <sub>3</sub> -20	PS	CHCl <sub>3</sub>	20
PS-THF-20	PS	THF	20
PS-DMF-20	PS	DMF	20
PS- CHCl <sub>3</sub> /THF-20	PS	CHCl <sub>3</sub> /THF	20
PS- CHCl <sub>3</sub> /DMF-20	PS	CHCl <sub>3</sub> /DMF	20
PS- THF/DMF-20	PS	THF/DMF	20
PS-CHCl <sub>3</sub> -30	PS	CHCl <sub>3</sub>	30
PS-THF-30	PS	THF	30
PS-DMF-30	PS	DMF	30
PS- CHCl <sub>3</sub> /THF-30	PS	CHCl <sub>3</sub> /THF	30
PS- CHCl <sub>3</sub> /DMF-30	PS	CHCl <sub>3</sub> /DMF	30
PS- THF/DMF-30	PS	THF/DMF	30
PS-CHCl <sub>3</sub> -40	PS	CHCl <sub>3</sub>	40
PS-THF-40	PS	THF	40
PS-DMF-40	PS	DMF	40

Amostra	Polímero	Solvente	Temperatura
PS- CHCl <sub>3</sub> /THF-40	PS	CHCl <sub>3</sub> /THF	40
PS- CHCl <sub>3</sub> /DMF-40	PS	CHCl <sub>3</sub> /DMF	40
PS- THF/DMF-40	PS	THF/DMF	40

#### 4.3.1 Caracterização das fibras

Microscopia Eletrônica de Varredura (Marca FEI, modelo NOVANO200), foi usada para avaliar a microestrutura das fibras produzidas, obtendo detalhes das suas dimensões, entrelaçamento, distribuição e formato de estruturas perolizadas. Esta etapa foi realizada no *Materials and Engineering Research Institute (MERI)* na *Sheffield Hallam University* (Reino Unido). Para possibilitar a visualização de imagens as amostras foram fixadas ao suporte através de fita adesiva dupla-face eletricamente condutiva e recobertas com um filme fino de ouro através da técnica de *sputtering*. A determinação dos diâmetros das fibras foi realizada com a contagem de 50 fibras usando como base a norma ASTM E1617 09 (2014), utilizando software ImageJ 1.49. Para a contagem das fibras, três *set-ups* com a mesma configuração foram utilizados e três amostras diferentes foram selecionadas por *set-up*, originando n=9 para os estudos estatísticos. Para a contagem da proporção de *beads* por área uma imagem de cada uma das fibras obtidas por *set-up* foi obtida por MEV-FEG (Marca FEI, modelo NOVANO200), e a proporção da área dos *beads* em relação a área da imagem foi obtida gerando um n=9.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como o trabalho apresentado foi motivado a partir de um estudo realizado anteriormente pelo mesmo grupo de pesquisa (PAGANOTTO, 2016), trabalhamos com resultados otimizados que possibilitaram que os 36 grupos delineados previamente, gerassem amostras representativas para análise das variáveis.

Características reológicas das soluções poliméricas afetam decisivamente o processo de rotofiação. Já foi comprovado que o aumento da viscosidade resulta em fibras mais espessas, diminui o número de defeitos e em alguns casos impede a formação do jato (ZHANG e LU, 2014; PAGANOTTO, 2016). A Figura 13 apresenta a viscosidade das soluções poliméricas utilizadas na produção de fibras por rotofiação a partir de PS.

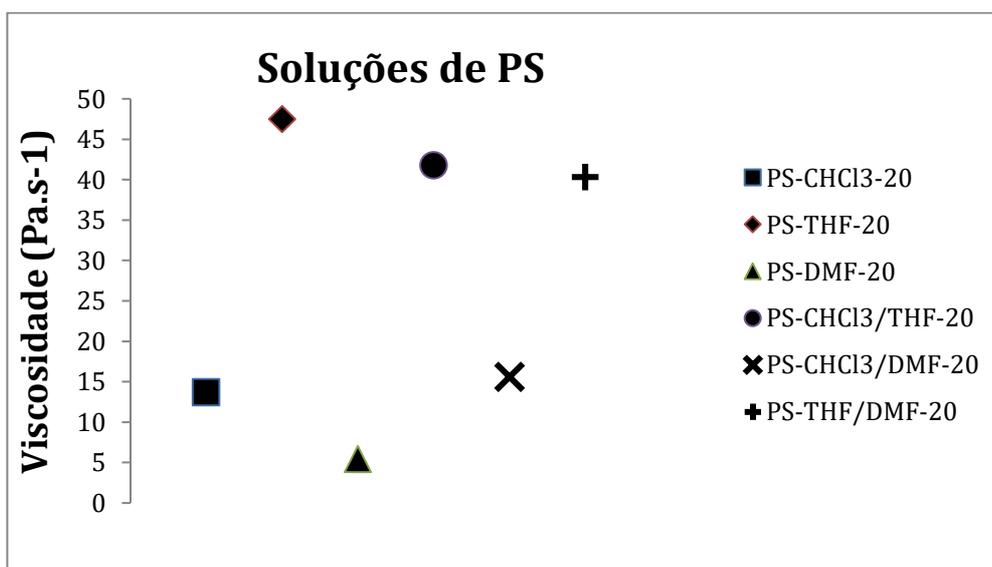


Figura 13 – Viscosidade das soluções utilizadas no trabalho com PS ( $178.742 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Os resultados encontrados estão aproximadamente próximos aos encontrados na literatura, considerando a diferença de massa molar entre os reportados e os utilizados no estudo PS e EPS,  $178.742$  e  $206.184 \text{ g.mol}^{-1}$ , respectivamente. A Tabela 4 apresenta valores reportados na literatura (JARUSUWANNAPOOM et al., 2005).

Tabela 4 – Algumas propriedades de soluções de PS (adaptado de JARUSUWANNAPOOM et al., 2005).

Solvente	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade (cP)			Parâmetro de solubilidade (MPa) <sup>1/2</sup>	Tensão Superficial (mN/m)				
				Solvente puro	10%PS (m/v)	20%PS (m/v)		30%PS (m/v)	Solvente puro	10%PS (m/v)	20%PS (m/v)	30%PS (m/v)
Benzeno	78,1	80,1	0,868	0,56	46	298	1292	18,7	27,6	30,9	30,9	32,4
<i>t</i> -Butil acetato	116,2	94-96	0,857	0,53	27	290	1936	16,0	21,1	22,6	23,4	27,3
Tetracloroeto de Carbono	153,8	76,8	1,574	0,84	59	516	2830	17,6	25,7	16,2	17,6	19,4
Clorobenzeno	112,6	131,7	1,096	0,69	47	283	1172	19,3	32,3	28,8	30,2	30,4
Clorofórmio	119,4	61,2	1,470	0,51	38	239	1210	19,0	26,0	19,5	20,0	20,8
Ciclohexano	84,2	80,7	0,769	0,84	37	562	4491	16,7	24,1	21,9	22,0	22,2
Decahidronaftaleno	138,3	189-191	0,891	2,92	80	969	-	17,6	31,2	-	-	-
1,2-Diclorometano	99,0	83,5	1,239	0,72	82	398	1610	20,2	31,6	2,9	24,9	25,2
Dimetilformamida	73,1	153,0	0,940	0,79	24	210	924	24,0	33,9	36,8	36,5	36,2
1,4-Dioxano	88,1	101,3	1,023	1,10	56	352	1410	20,1	32,2	31,4	31,7	32,7
Etilacetato	88,1	77,1	0,888	0,40	17	138	690	18,3	22,7	18,8	18,9	19,0
Etilbenzeno	106,2	134-137	0,861	0,60	35	269	1162	18,0	28,0	26,5	30,0	31,2
Hexano	86,2	68,7	0,652	0,28	-	-	-	15,0	17,4	-	-	-
Metiletilcetona	72,1	79,6	0,794	0,38	14	142	562	18,8	23,4	25,8	26,9	28,0
Nitrobenzeno	123,1	210,8	1,194	1,73	58	282	1579	22,6	42,7	22,8	22,1	20,6
Tetrahidrofurano	72,1	66,0	0,875	0,44	37	297	2069	19,1	24,4	22,8	22,6	22,3
1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno	132,2	204-207	0,964	1,85	110	831	3769	19,5	32,7	32,3	31,7	31,3
Tolueno	92,1	110,6	0,820	0,52	33	236	1098	18,3	27,4	30,2	30,0	29,9

A seleção do solvente possui papel fundamental na escala de tempo de solidificação da camada superficial das fibras durante a rotofiação e consequentemente na transferência do fluxo de massa do solvente na superfície do jato (GOLECKI *et. al.*, 2014). O tempo de solidificação da camada superficial é governado por dois fenômenos físicos principais: (i) Evaporação do solvente na fronteira da superfície da fibra e (ii) Difusão do solvente do centro da fibra para a fronteira da fibra.

O ponto de ebulição dos solventes utilizados,  $\text{CHCl}_3$  (61,2 °C), THF (66 °C) e DMF (153 °C), interfere de maneira significativa durante a evaporação e difusão do solvente (GOLECKI *et. al.*, 2014). Apesar da característica caótica do processo de rotofiação, essas etapas e fenômenos são experimentados para todos os tipos de solventes, com alguns fatores favorecendo ou dificultando o estiramento do jato dependendo do tipo de solvente, polímero e processo (GOKI, LIU e SHIVKUMAR, 2007). Goki e colaboradores, identificaram que para o processo de eletrofiação o DMF produzia fibras com menor diâmetro e com menos defeitos em comparação ao THF e clorofórmio (GOKI, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 14 apresenta a viscosidade das soluções poliméricas utilizadas na produção de fibras por rotofiação a partir de EPS (206.184  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

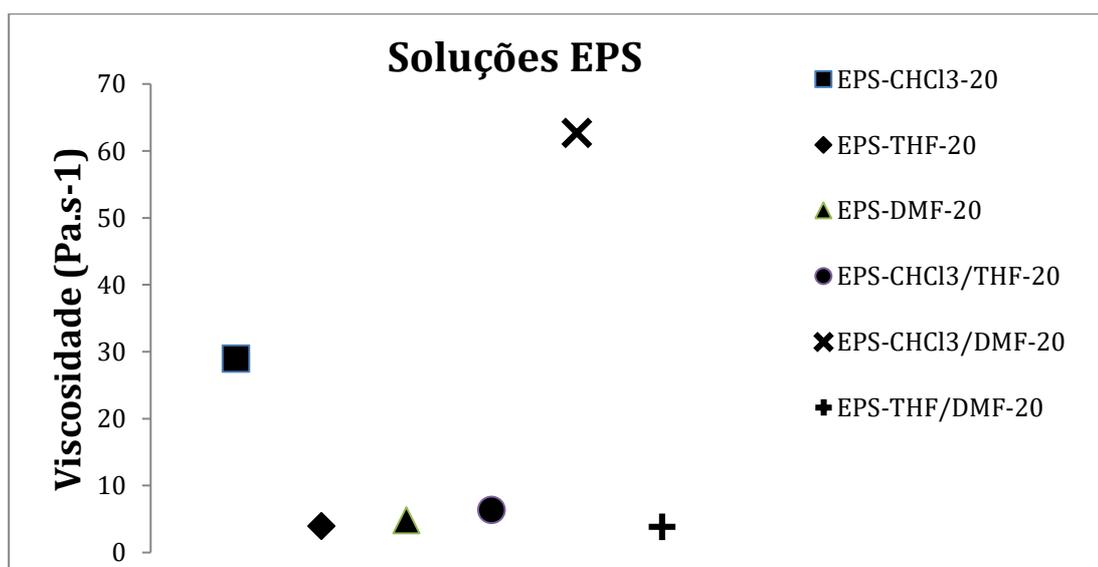


Figura 14 – Viscosidade das soluções utilizadas no trabalho com EPS (206.184  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Com exceção das soluções de EPS-CHCl<sub>3</sub> e EPS-CHCl<sub>3</sub>/DMF, com viscosidade 28,93 e 62,67 (Pa.s<sup>-1</sup>), respectivamente, os resultados obtidos para as soluções de EPS e THF (4,83 Pa.s<sup>-1</sup>), DMF (3,98 Pa.s<sup>-1</sup>), CHCl<sub>3</sub>/THF (6,35 Pa.s<sup>-1</sup>) e THF/DMF (3,84 Pa.s<sup>-1</sup>), não condizem com a literatura apresentada na tabela 6 (JARUSUWANNAPOOM et al., 2005). Esses resultados devem ser repetidos para que se possa entender melhor esse fenômeno. Uma vez que o EPS possui maior massa molar em comparação com o PS (206.000 e 178.000 g.mol<sup>-1</sup>, respectivamente), é esperado que também possua maior viscosidade, como reportado na literatura (GUPTA et al., 2005).

A Figura 15 apresenta os resultados das tensões superficiais das soluções de PS a 20 °C utilizadas nesse estudo.

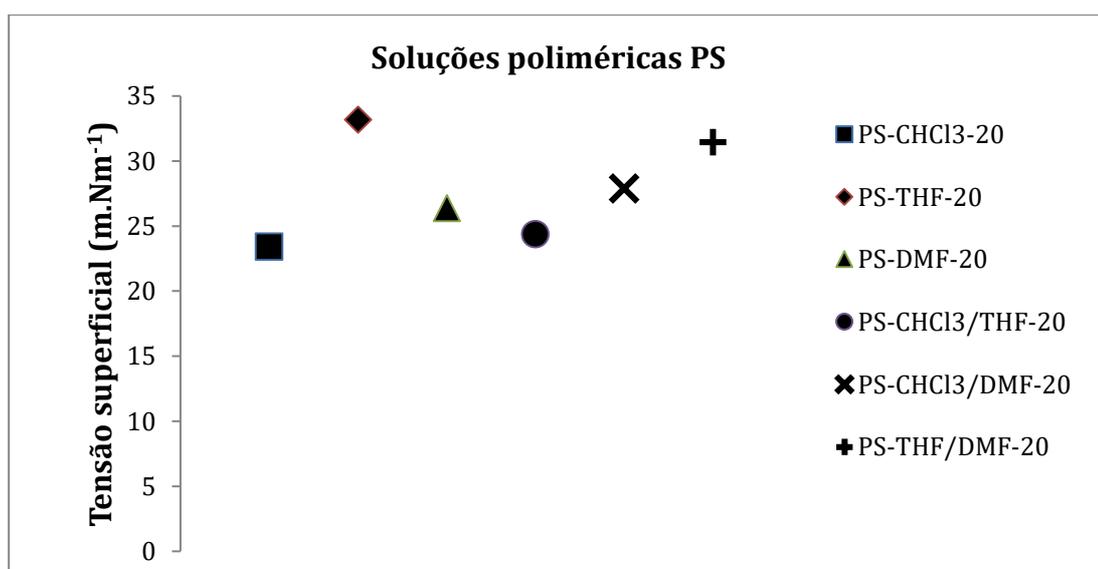


Figura 15 – Tensão superficial das soluções utilizadas no trabalho com PS (178.000 g.mol<sup>-1</sup>)

O tipo de solvente não gerou uma variação muito alta para as soluções com PS. Os valores de tensão superficial determinados estão de acordo com a literatura (JARUSUWANNAPOOM et al., 2005). A tensão superficial juntamente com a viscosidade, massa molar e outros fatores inerentes aos solventes testados, tais como pressão de vapor clorofórmio (P = 21,2 kPa), THF (P = 22,66 kPa) e DMF (P = 0,38 kPa) são determinantes para a ocorrência de defeitos (GOLECKI et al., 2014). A tensão superficial é considerada uma força motriz para a formação de estruturas

perolizadas em rotofiação por restringir a área superficial (MAGARVEY e OUTHOUSE, 1962; RAYLEIGH, 1882; SMITH, FLAGAN e BEAUCHAM, 2002).

A Figura 16 apresenta os resultados das tensões superficiais das soluções de EPS a 20 °C utilizadas nesse estudo.

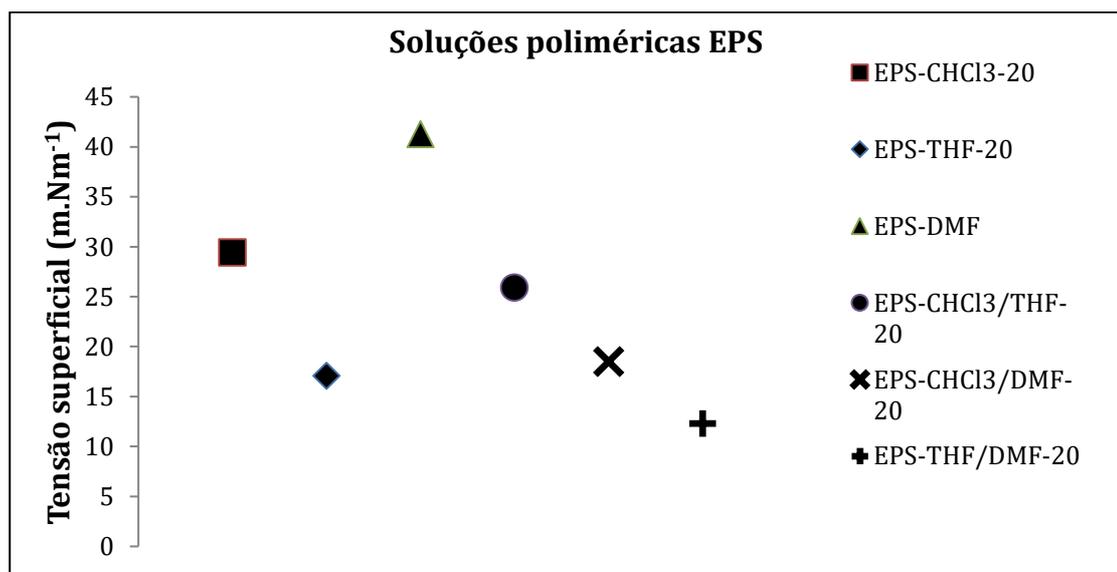


Figura 16 – Tensão superficial das soluções utilizadas no trabalho com EPS (206.000 g.mol<sup>-1</sup>)

O grupo com EPS-DMF-20 apresentou a maior tensão superficial (41,27 mN m<sup>-1</sup>), a adição de clorofórmio (EPS-CHCl<sub>3</sub>/DMF), reduziu a tensão superficial para 18,50 mN m<sup>-1</sup>, enquanto o grupo EPS-THF/DMF-20 apresentou tensão superficial 12,29 mN m<sup>-1</sup>, a menor tensão superficial dentre todos os grupos utilizados no estudo.

A Figura 17 apresenta as principais morfologias encontradas nesse estudo. Este estudo resultou quatro principais grupos morfológicos, fibras aglomeradas com gotas e estruturas perolizadas (fig. 17A), fibras com gotas e estruturas perolizadas (fig. 17B), fibras com estruturas perolizadas e fibras contínuas (fig. 17D). Segundo Golecki e colaboradores (2014), fibras contínuas são as com estruturas perolizadas e má formação inferior a 5% da área, enquanto fibras não uniformes são as com estruturas perolizadas e má formação superior a 5%. Com base nesse critério quatro grupos podem ter sua morfologia enquadrada como contínuas, EPS-CHCl<sub>3</sub>/THF-20

(2,99 %), EPS-CHCl<sub>3</sub>-30 (3,64 %), EPS-CHCl<sub>3</sub>/THF-30 (3,88 %) e EPS-THF/DMF-30 (4,72 %).

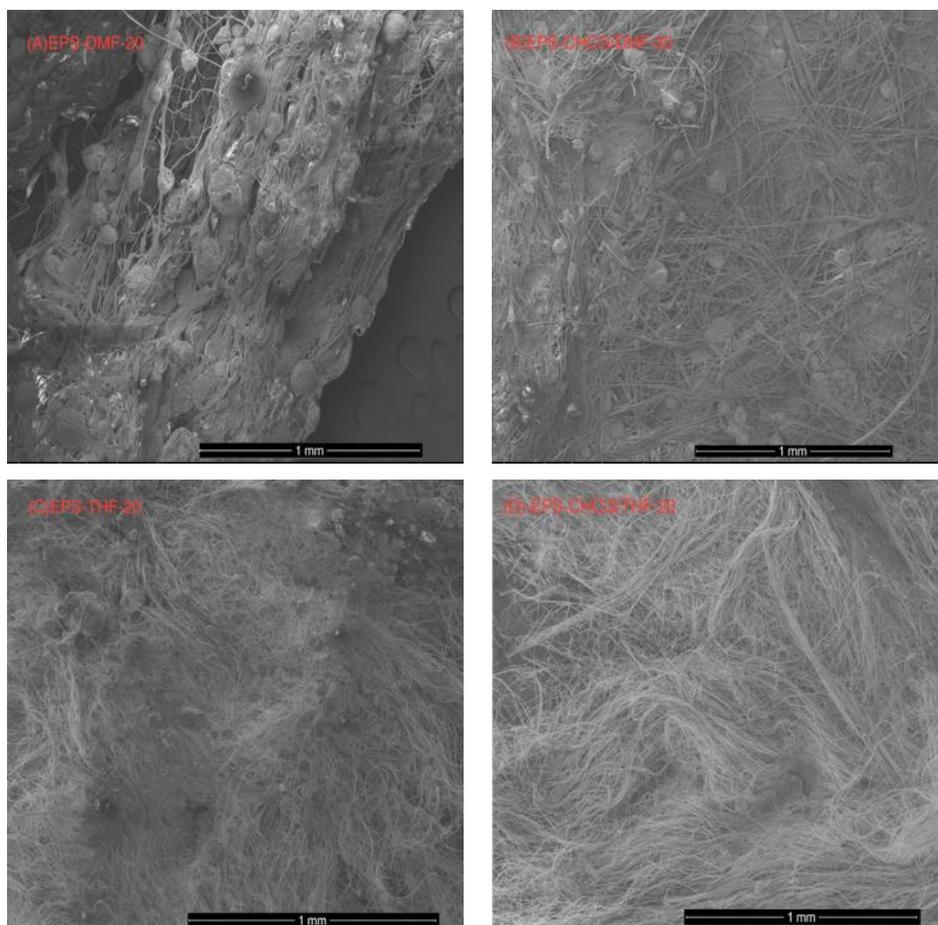


Figura 17 - Exemplo das principais morfologias encontradas no estudo. A – Fibras aglomeradas com gotas e estruturas perolizadas; B – Fibras com gotas e estruturas perolizadas; C - Fibras com estruturas perolizadas e D – Fibras contínuas. Barra de escala 1 mm.

### 5.1 Análise da relação solvente x temperatura

A Figura 18 apresenta as morfologias dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 20 °C obtidas com microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível observar que as amostras produzidas com clorofórmio e THF sem DMF adicionado à solução, possuem menos defeitos, estruturas perolizadas e mais fibras contínuas.

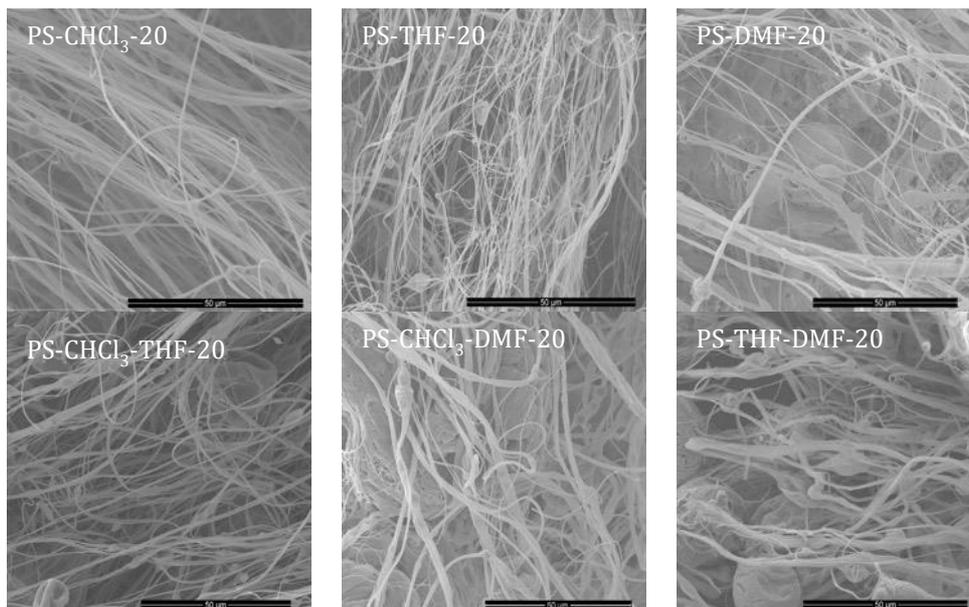


Figura 18 - MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 20 °C. Barra de escala 50 µm.

A Figura 19 apresenta o diâmetro médio dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 20 °C.

A partir da avaliação do diâmetro médio e desvio padrão dos grupos, apresentada na figura 19, é possível estabelecer que grupos contendo apenas clorofórmio ( $634 \pm 87$  nm), THF ( $585 \pm 219$  nm) e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $649 \pm 139$  nm), tendem a ter um diâmetro médio menor do que os demais grupos, que contem DMF ( $1387 \pm 345$  nm),  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  ( $1274 \pm 154$  nm) e THF/DMF ( $984 \pm 260$  nm). O fato do DMF produzir fibras com maior diâmetro a temperatura ambiente pode estar relacionado ao fato de que esse solvente possui um ponto de ebulição (153 °C), muito maior que os demais solventes (clorofórmio, 61,2 °C) e (THF, 66 °C), como discutido anteriormente. Esse ponto de ebulição maior, juntamente com uma menor pressão de vapor do DMF, dificulta a evaporação do solvente na fronteira da superfície da fibra com o ar e a difusão do solvente do centro da fibra para a fronteira, etapas que são extremamente importantes para a extensão do jato e diminuição do tamanho das fibras (GOLECKI *et. al.*, 2014).

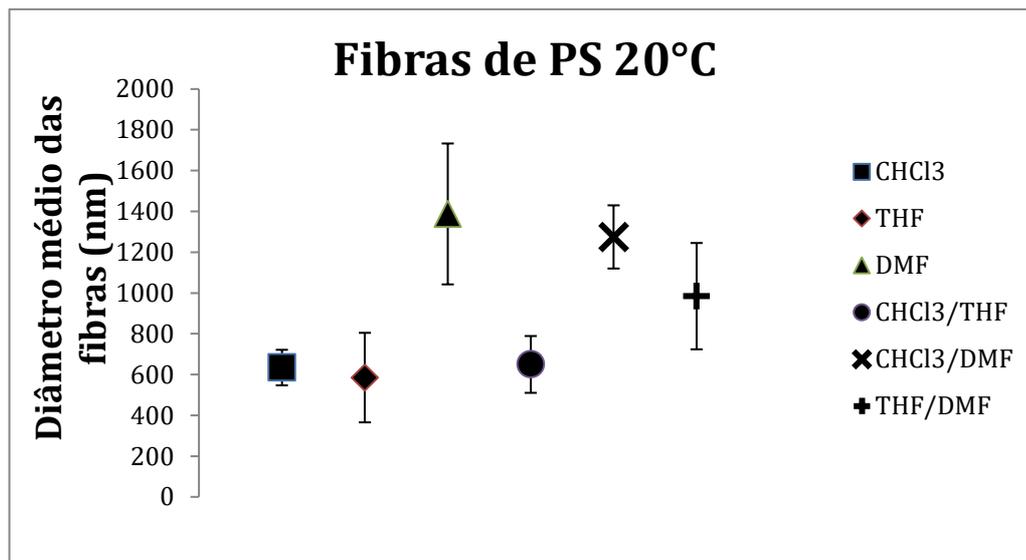


Figura 19 - Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 20 °C.

Esse comportamento do diâmetro médio em função do tipo do solvente, serve para exemplificar as diferenças entre processos formadores de fibras. Eda e colaboradores (2007), constataram que para o processo de eletrofiação, empregando soluções de poliestireno linear (393,400 g/mol) solubilizadas em clorofórmio, THF e DMF, as fibras produzidas com DMF resultaram em diâmetro médio (1 - 5  $\mu\text{m}$ ) muito menor do que as produzidas a partir de clorofórmio e THF (10 - 20  $\mu\text{m}$ ). Os autores justificaram essa redução do diâmetro pelo efeito de quebra do jato em diversos jatos encontrado primordialmente nas soluções produzidas com DMF (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 20 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação aos diâmetros médios das fibras. As tabelas com teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para todos os grupos encontram-se no Anexo C. O teste estatístico auxilia no entendimento do comportamento do diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação com PS a 20 °C.

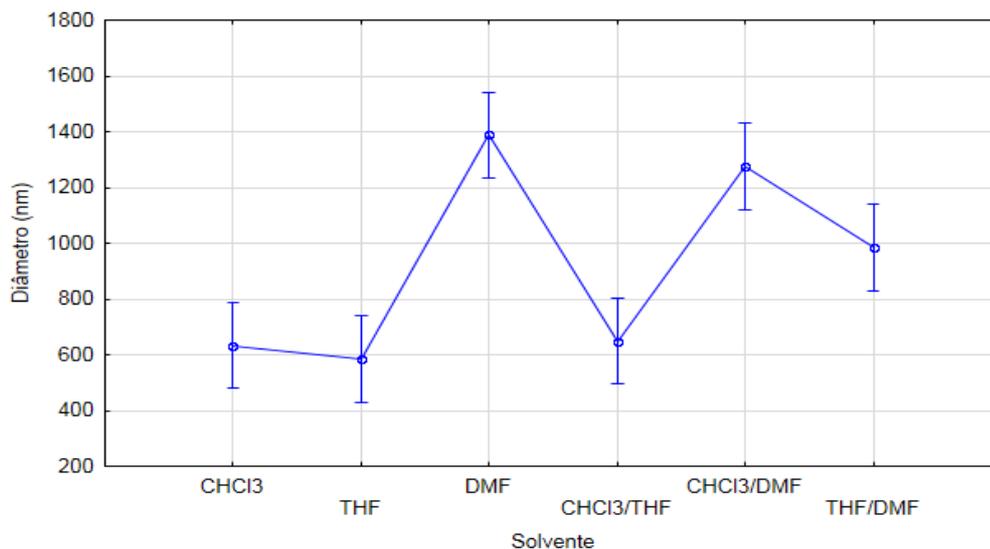


Figura 20 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

Muitas das fibras produzidas apresentaram estruturas perolizadas (*beads*) com diferentes morfologias tais como: gotas ou estruturas perolizadas separadas da fibra, estruturas perolizadas na fibra essencialmente esféricas, oblongos, infladas e/ou enrugadas. A maioria dessas morfologias são encontradas na literatura tanto para o processo de rotofiação (KRIFA *et. al.* 2014; ZHANG e LU 2014) quanto para a eletrofiação (FONG *et. al.* 1999; ZONG *et. al.* 2002; HSU 2012).

A Figura 21 apresenta imagens com exemplos das morfologias de estruturas perolizadas encontradas neste estudo. De maneira geral, estruturas perolizadas infladas foram obtidas empregando temperaturas mais altas e alta umidade. Este comportamento está relacionado ao aumento dos poros nas fibras, comportamento também reportado na literatura (FASHANDI e KARIMI, 2012). Krifa e colaboradores (2014) identificaram que os fatores que afetam a ocorrência de defeitos são semelhantes para os processos de rotofiação e eletrofiação (KRIFA *et. al.* 2014), muito embora as forças envolvidas e tempo a que o jato é submetido a instabilidade sejam diferentes (MELLADO *et. al.* 2011; PADRON *et. al.* 2013; YARIN, POURDEYHIMI e RAMAKRISHNA, 2014; PELIPENKO, KOCBEK e KRISTL, 2015).

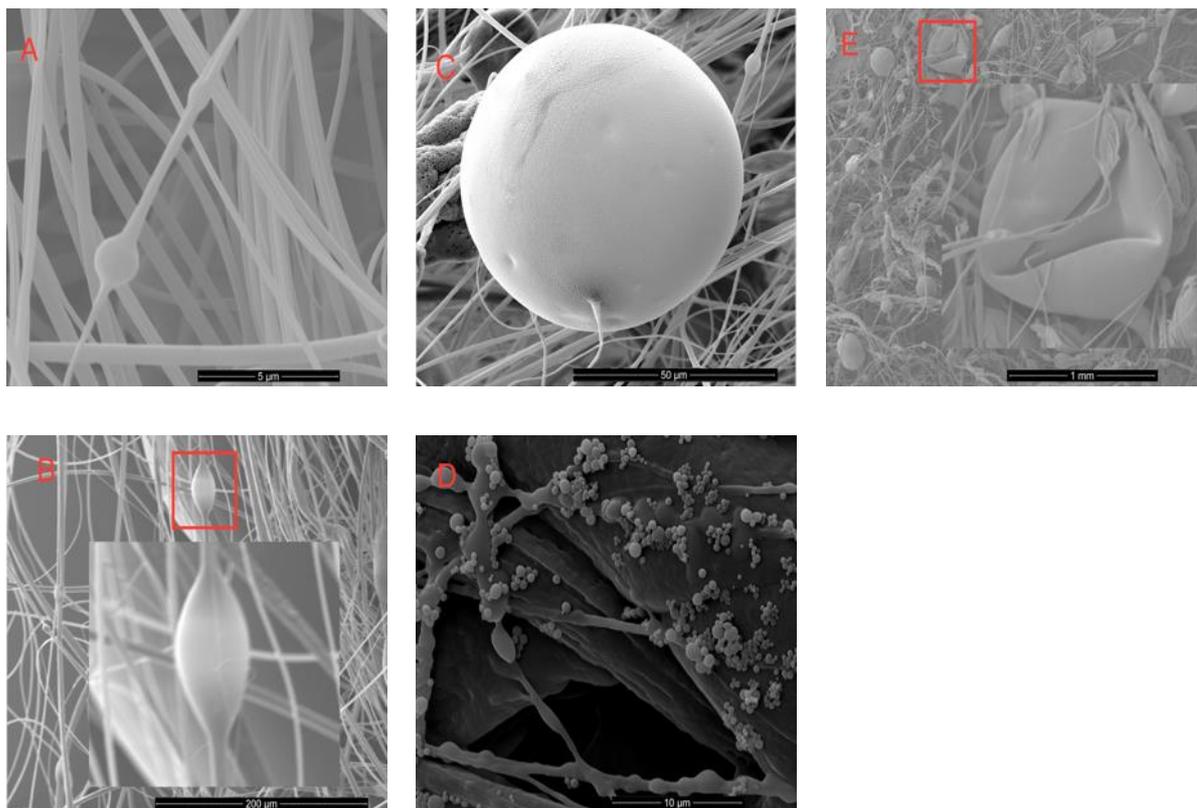


Figura 21 - Morfologia das estruturas perolizadas obtidas no estudo. A – Defeito na fibra essencialmente esférico; B – Defeito na fibra oblongo; C – Defeito na fibra inflado; D – Gotas ou defeitos separados da fibra e E – Estrutura perolizada enrugada.

A formação de estruturas perolizadas em processos formadores de fibras que dependem do cisalhamento de um jato de fluido polimérico com o ar está associada a instabilidade do jato durante seu estiramento. A instabilidade Rayleigh é um dos fatores que compete com o relaxamento viscoelástico durante o estiramento e possui uma relação inversamente proporcional a tensão superficial (KRIFA *et. al.* 2014; ZHANG e LU 2014). A forma e frequência das estruturas perolizadas está relacionada à concentração de polímero que, por sua vez, está intrinsecamente relacionado a viscosidade e tensão superficial. Viscosidades menores geram maior volume de defeitos essencialmente esféricos. O aumento da viscosidade diminui o volume desses defeitos e altera sua forma para oblongos (FONG *et. al.* 1999; ZONG *et. al.* 2002; HSU 2012; KRIFA *et. al.* 2014). A redução dos defeitos com o aumento da massa molar e viscosidade é evidenciada nesse trabalho e será discutida caso a caso a seguir.

A Figura 22 apresenta a proporção de defeitos por área dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 20 °C.

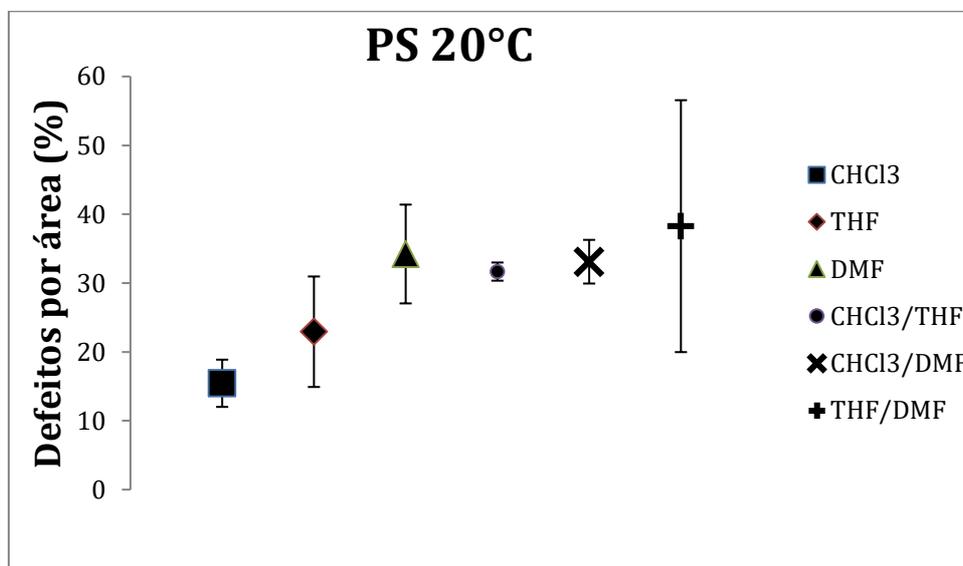


Figura 22 - Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 20 °C.

É possível observar que o grupo com clorofórmio possui um percentual de defeitos por área inferior aos demais grupos a 20 °C (15,44 ± 3,43 %), o THF (22,93 ± 8,02 %), DMF (34,21 ± 7,17 %), CHCl<sub>3</sub>/THF (31,66 ± 1,32 %), CHCl<sub>3</sub>/DMF (33,10 ± 3,17 %) e THF/DMF (38,26 ± 18,29 %). As soluções contendo clorofórmio também apresentam um desvio padrão muito menor que os encontrados nas demais fibras produzidas com essas condições. Esse efeito é o contrário ao reportado para condições semelhantes aplicadas à técnica de eletrofiação (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 23 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação a proporção dos defeitos por área das fibras.

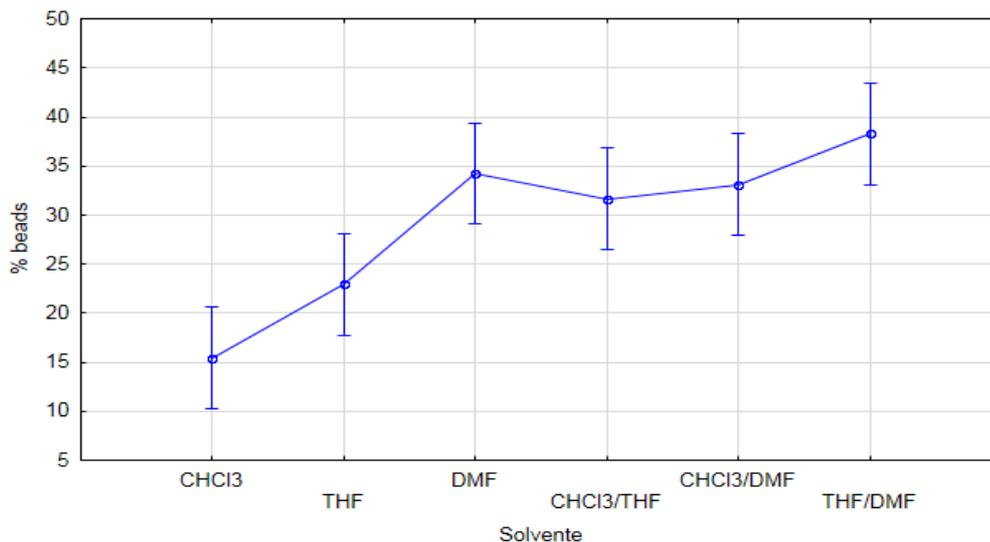


Figura 23 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 20 °C, da proporção de defeitos por área.

O teste estatístico auxilia no entendimento do comportamento da proporção de defeitos por área das fibras produzidas por rotofiação com PS a 20 °C. A hipótese de que o tipo de solvente é um fator que altera estatisticamente a proporção dos defeitos de forma significativa é comprovada e a Tabela 6(b), anexo C, apresenta o agrupamento estatístico dos diâmetros e de que forma eles se agrupam.

A Figura 24 apresenta as morfologias dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 30 °C obtidas com microscopia eletrônica de varredura (MEV). Morfologicamente é possível observar que as amostras produzidas não são muito diferentes entre si em relação a defeitos e estruturas perolizadas. Esse efeito está associado a difusão mais rápida de solvente para a fronteira da fibra para o caso das soluções contendo DMF, devido ao aumento de temperatura (GOLECKI *et. al.*, 2014).

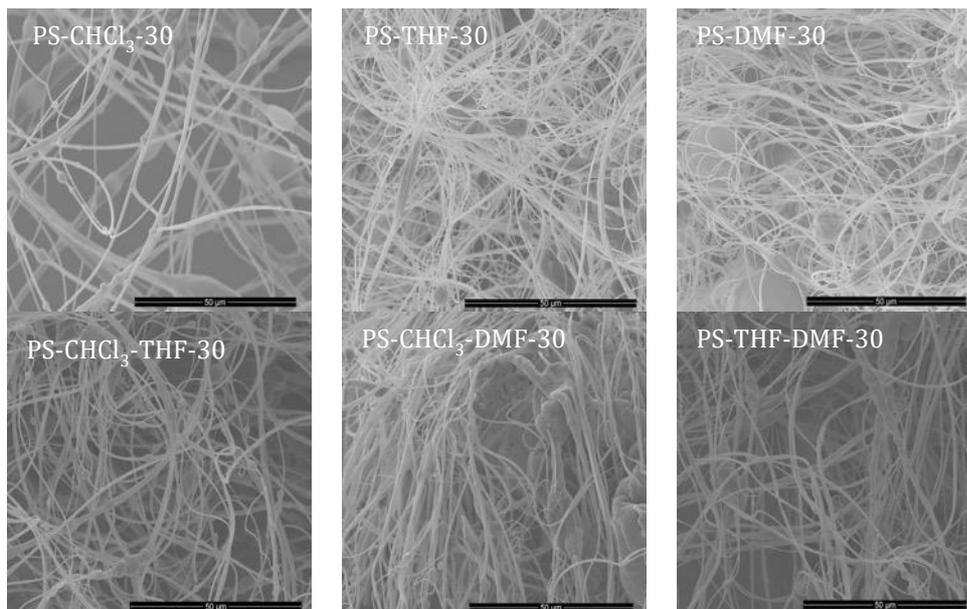


Figura 24 - MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 30 °C. Barra de escala 50 µm.

A Figura 25 apresenta o diâmetro médio dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 30 °C.

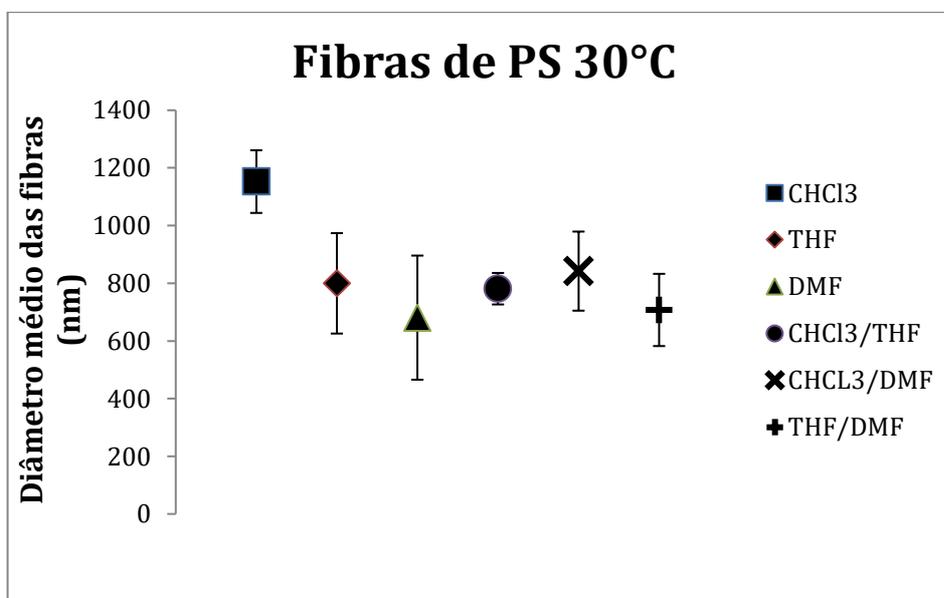


Figura 25 - Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 30 °C.

A Figura 25 apresenta um comportamento diferente ao encontrado no grupo de PS produzido a 20 °C. O grupo contendo apenas clorofórmio ( $1152 \pm 108$  nm) tem um diâmetro médio significativamente maior que os demais produzidos com PS a esta temperatura. O aumento do diâmetro médio está associado a temperatura de ebulição do clorofórmio, menor que a dos demais solventes utilizados na rotofiação, que por evaporar mais rapidamente, reduz o alongamento e redução do diâmetro médio do jato polimérico (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007). Os grupos com THF ( $799 \pm 174$  nm), DMF ( $680 \pm 215$  nm),  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $781 \pm 54$  nm),  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $842 \pm 137$  nm) e THF/DMF ( $707 \pm 125$  nm), possuem semelhança estatística entre si, como será apresentado posteriormente.

A diferença no diâmetro médio do grupo contendo apenas clorofórmio em relação aos demais grupos de solventes utilizados, pode estar associada a viscosidade das soluções, pois a solução contendo clorofórmio possui viscosidade muito inferior as demais, o que permite que o jato atinja velocidades maiores em comparação aos demais solventes, não permitindo um alongamento do jato, suficiente para reduzir o diâmetro das fibras obtidas (GOLECKI *et. al.*, 2014). Porém a solução de PS e THF possui viscosidade muito inferior à de clorofórmio e não é possível associar essa evaporação acelerada nas fibras obtidas. Esse comportamento pode estar associado a maior tensão superficial das soluções contendo THF, que evita que a instabilidade Rayleigh rompa a superfície da fibra gerando defeitos e maiores diâmetros, e reduz a evaporação do solvente (GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 26 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação aos diâmetros médios das fibras. Através da análise do teste de homogeneidade apresentado na Tabela 7(b), anexo C, foi possível identificar que apenas o grupo produzido com clorofórmio apresenta diferença estatística significativa. O motivo dessa diferença foi discutido anteriormente.

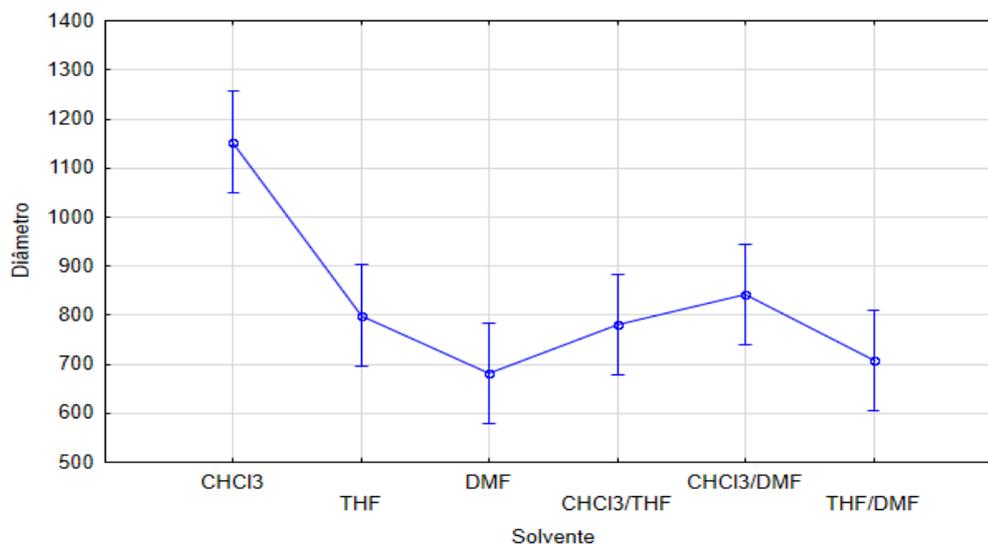


Figura 26 - Decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

A Figura 27 apresenta a proporção de defeitos por área dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 30 °C.

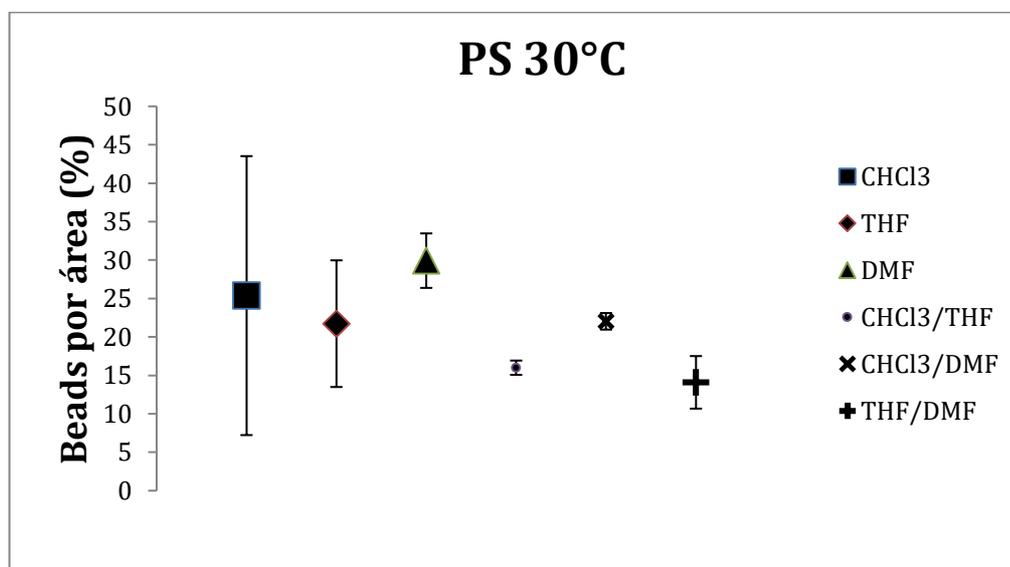


Figura 27 - Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 30 °C.

É possível observar que o grupo com clorofórmio possui um percentual de defeitos por área inferior aos demais grupos a 30 °C ( $25,37 \pm 18,14$  %), o THF

( $21,72 \pm 8,23$  %), DMF ( $29,92 \pm 3,54$  %),  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $15,99 \pm 0,93$  %),  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  ( $22,03 \pm 1,07$  %) e  $\text{THF}/\text{DMF}$  ( $14,09 \pm 3,41$  %). O grupo com  $\text{THF}/\text{DMF}$  possui a menor proporção de defeitos por área dentre os grupos de PS, independentemente da temperatura, esse resultado está de acordo com a literatura e pode justificado devido ao DMF ter a evaporação mais lenta em relação aos demais solventes, o que reduz a instabilidade do jato e consequentemente os defeitos (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 28 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a  $30$  °C, da proporção de defeitos por área.

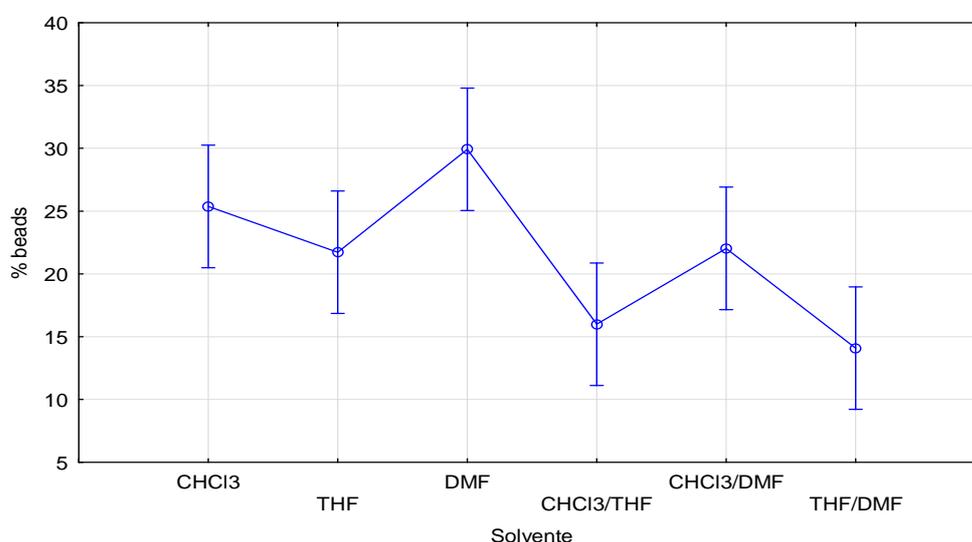


Figura 28 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a  $30$  °C, da proporção de defeitos por área.

O teste estatístico auxilia no entendimento do comportamento da proporção de defeitos por área das fibras produzidas por rotofiação com PS a  $30$  °C. A hipótese de que o tipo de solvente é um fator que altera estatisticamente a proporção dos defeitos de forma significativa é comprovada e a Tabela 8(a), anexo C, e o agrupamento dos tratamentos pode ser observado na Tabela 8(b), anexo C.

A Figura 29 apresenta as morfologias dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a  $40$  °C.

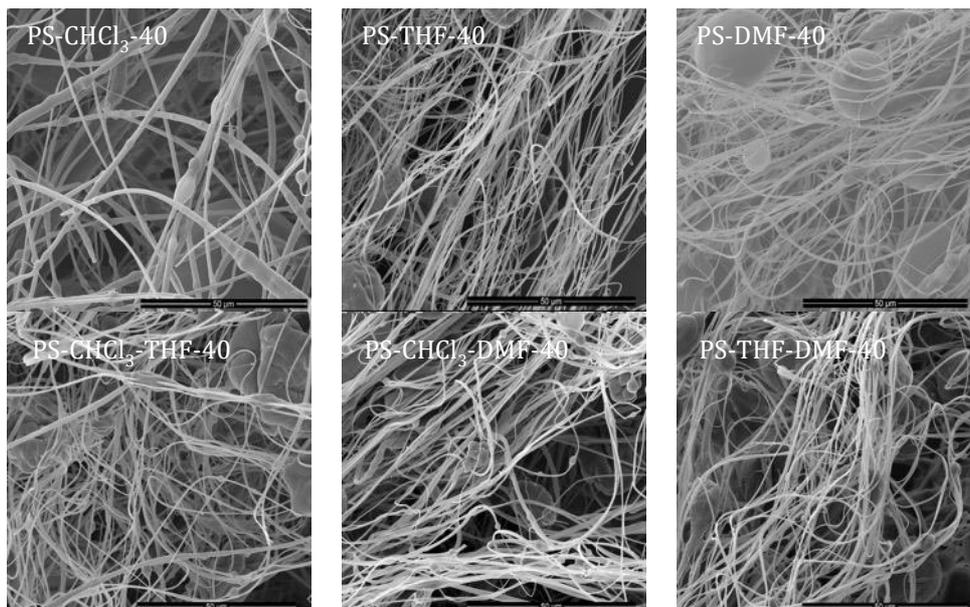


Figura 29 - MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 40 °C. Barra de escala 50 µm.

Morfologicamente é possível observar que as amostras produzidas com clorofórmio a 40°C produzem fibras mais espessas e com defeitos, o que pode estar relacionado a baixa temperatura de ebulição do clorofórmio que não permite que o jato estire de forma a diminuir o diâmetro das fibras (GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 30 apresenta o diâmetro médio dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 40 °C.

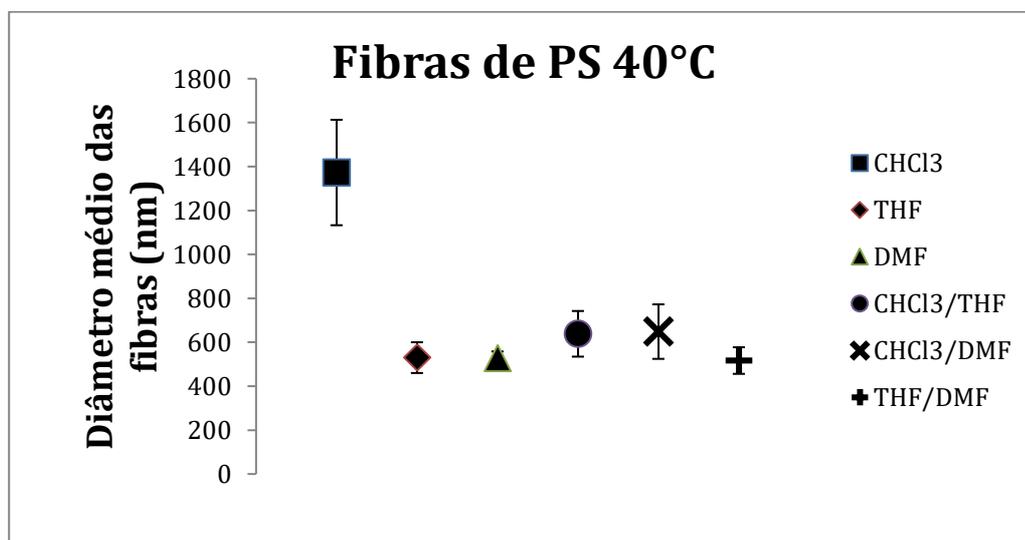


Figura 30 - Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de PS e dos solventes a 40 °C.

A Figura 30 apresenta um comportamento, do diâmetro médio das fibras, semelhante ao encontrado nos grupos de PS produzido a 30 °C. O grupo contendo apenas clorofórmio ( $1372 \pm 240$  nm) tem um diâmetro médio significativamente maior que os demais produzidos com PS a esta temperatura. Esse resultado reforça o teorizado em relação a o aumento do diâmetro dos grupos com clorofórmio, devido a evaporação acelerada e conseqüentemente menor estiramento do jato (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007). Os grupos com THF ( $530 \pm 69$  nm), DMF ( $528 \pm 29$  nm),  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $638 \pm 103$  nm),  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $648 \pm 124$  nm) e THF/DMF ( $516 \pm 60$  nm), possuem semelhança estatística entre si, como será apresentado posteriormente. Essa temperatura gerou o grupo com menor diâmetro médio de fibras de todos o estudo THF/DMF ( $516 \pm 60$  nm), porém essa temperatura também gerou um número significativo de defeitos por área, como será apresentado posteriormente. Essa temperatura homogeneizou o diâmetro médio e o desvio padrão dessa característica, com exceção da solução produzida com clorofórmio. Os efeitos que reduzem os diâmetros médios com o aumento da temperatura são os mesmos já discutidos para os grupos produzidos a 30 °C, porém para a temperatura de 40 °C o diâmetro foi reduzido significativamente, porém também ocorreu o aumento dos defeitos.

A Figura 31 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

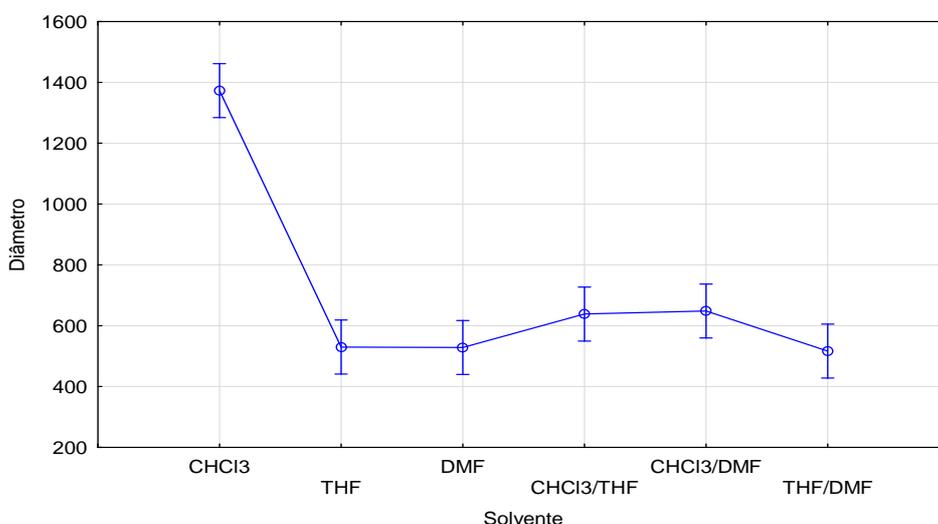


Figura 31 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

Através da análise do gráfico e do teste de homogeneidade apresentado na Tabela 9(b), anexo C, foi possível identificar que apenas o grupo produzido com clorofórmio apresenta diferença estatística significativa. O motivo dessa diferença foi discutido anteriormente.

A Figura 32 apresenta a proporção de defeitos por área dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 40 °C.

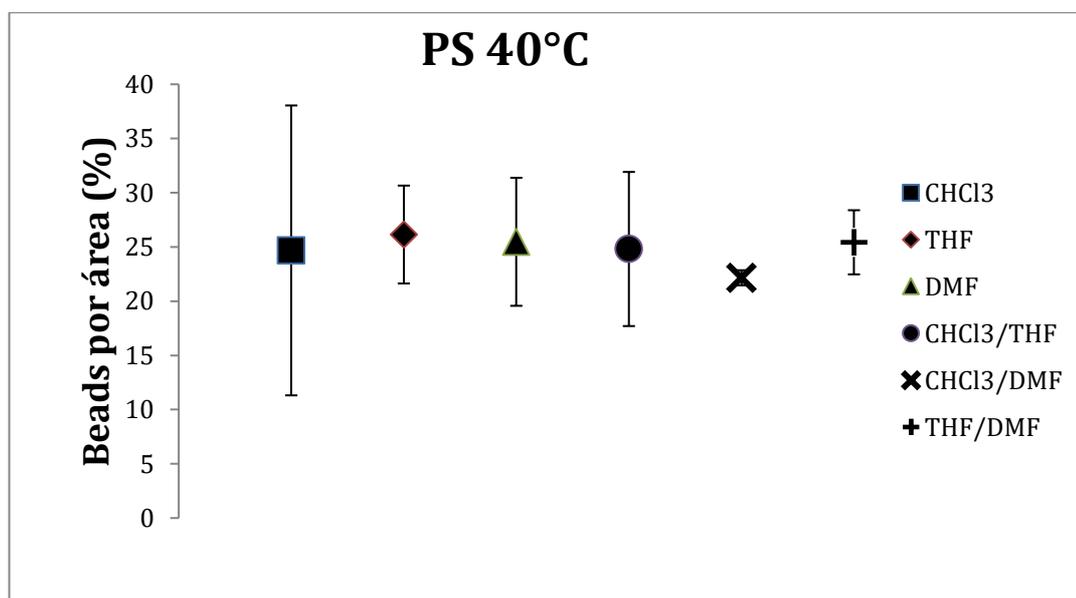


Figura 32 - Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a 40 °C.

A proporção de defeitos por área dos grupos de PS com clorofórmio ( $24,68 \pm 13,36$  %), THF ( $26,14 \pm 4,51$  %), DMF ( $25,47 \pm 5,90$  %), CHCl<sub>3</sub>/THF ( $24,81 \pm 7,10$  %), CHCl<sub>3</sub>/DMF ( $22,15 \pm 0,69$  %) e THF/DMF ( $25,42 \pm 2,95$  %), é apresentada na Figura 32. A essa temperatura (40 °C), os defeitos por área não geraram defeitos estatisticamente significativos.

A Figura 33 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 40 °C, da proporção de defeitos por área.

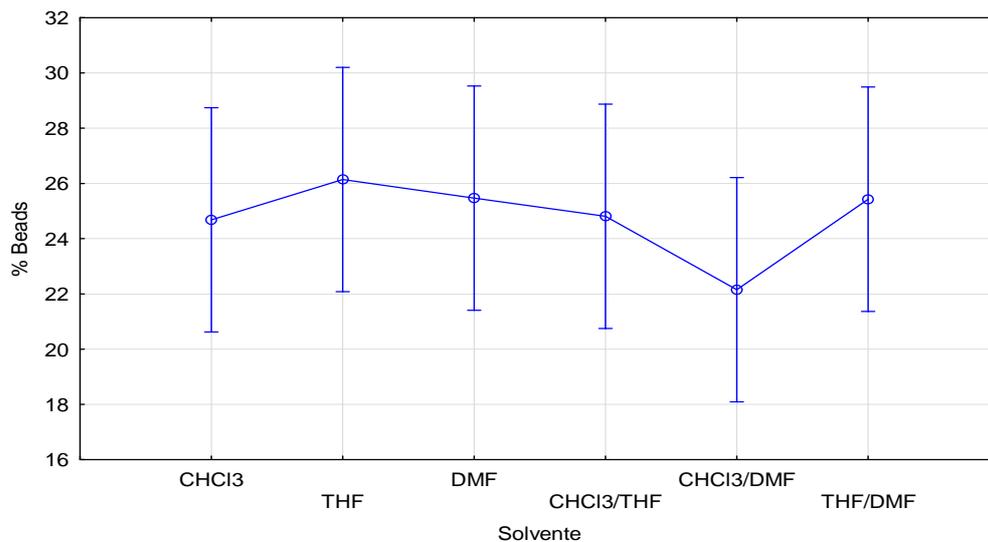


Figura 33 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS produzidos a 40 °C, da proporção de defeitos por área.

O teste estatístico não apresentou diferença estatística significativa em relação a proporção de defeitos por área das fibras produzidas por rotofiação com PS a 40 °C.

A Figura 34 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 20 °C.

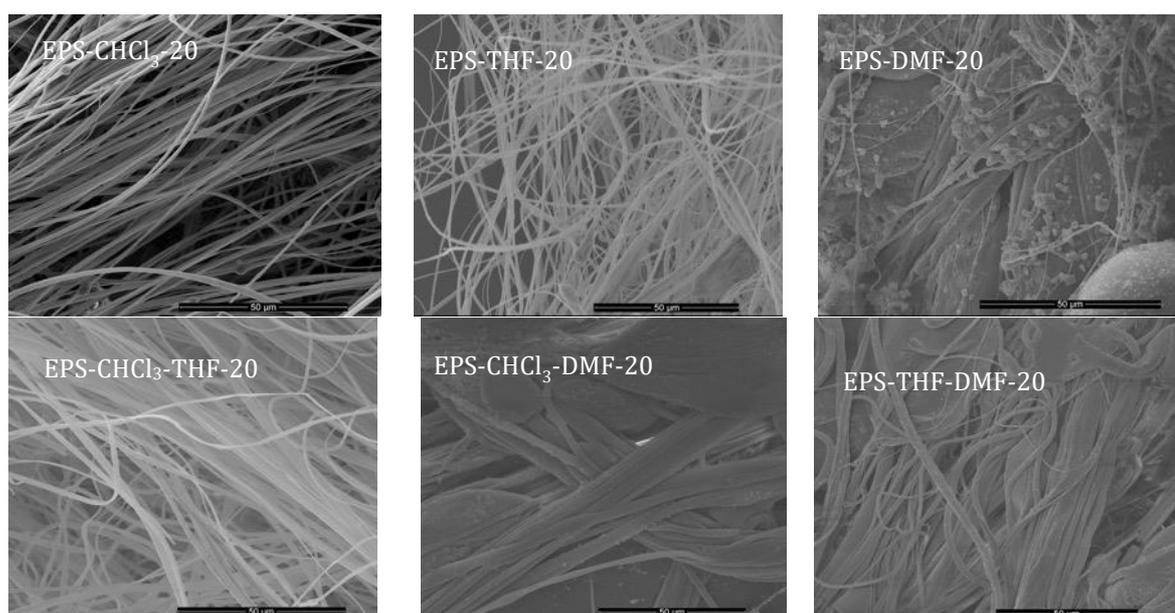


Figura 34 - MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 20 °C. Barra de escala 50 μm.

Os grupos produzidos com EPS ( $206.184 \text{ g.mol}^{-1}$ ), apresentam fibras com um diâmetro médio maior em comparação com as fibras produzidas com a mesma temperatura e solventes e PS a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Segundo o diagrama de fases proposto por Golecki e colaboradores, 2014, em que fibras contínuas são as que as amostras possuem  $< 5\%$  de defeitos em proporção a área observada e, fibras não contínuas são as que apresentam  $> 5\%$  de defeitos em proporção a área observada. Com base nessa definição as fibras produzidas com EPS- $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , produziram amostras contínuas e com grande volume de fibras. Os grupos produzidos com clorofórmio e THF também possuem grande volume de fibras e poucos defeitos, mas não se enquadram na categoria proposta por Golecki (2014). As amostras que contém DMF produziram fibras muito aglomeradas e com alto índice de defeitos por área, classificadas como descontínuas segundo Golecki (2014). Como já observado no grupo de PS produzido a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e devido a características intrínsecas ao DMF, este não difunde o solvente de maneira significativa esse fato reduz o alongamento do jato polimérico e conseqüentemente a diminuição do diâmetro das fibras (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 35 apresenta o diâmetro médio dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com PS a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

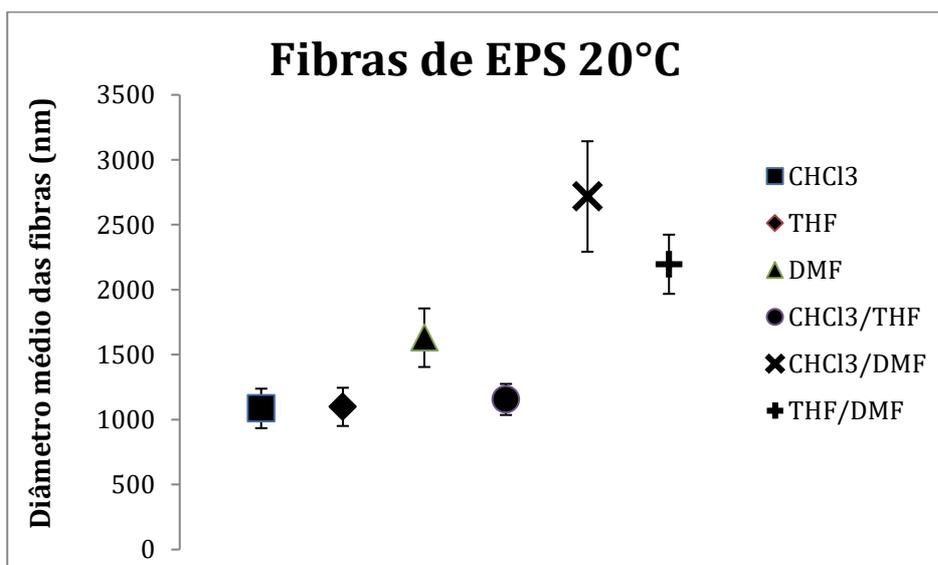


Figura 35 - Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os grupos contendo apenas clorofórmio ( $1086 \pm 152$  nm), THF ( $1098 \pm 147$  nm) e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $1155 \pm 119$  nm), possuem diâmetro médio das fibras semelhantes estatisticamente, como será apresentado a seguir. O grupo contendo apenas DMF ( $1630 \pm 225$  nm), produziu fibras significativamente maiores que os grupos com clorofórmio, THF e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$ , esse efeito pode estar associado a tensão superficial dessa solução ( $41,27 \text{ mN.m}^{-1}$ ) que dificulta o estiramento do jato e reduz a velocidade do jato, de maneira semelhante ao mesmo grupo com PS, o fato dessas fibras terem diâmetro médio maior é devido ao maior enovelamento das cadeias diretamente relacionado a maior massa molar do EPS (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007; PADRON *et. al.*, 2013). O grupo THF/DMF ( $2196 \pm 227$  nm) produziu fibras estatisticamente maiores em comparação aos demais grupos citados anteriormente e, significativamente menores, as fibras produzidas com a solução  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  ( $2717 \pm 425$  nm), o que indica que para esta temperatura e este polímero o THF atua como um redutor do diâmetro médio em solução com DMF.

A Figura 36 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a  $20^\circ\text{C}$  em relação ao diâmetro médio das fibras.

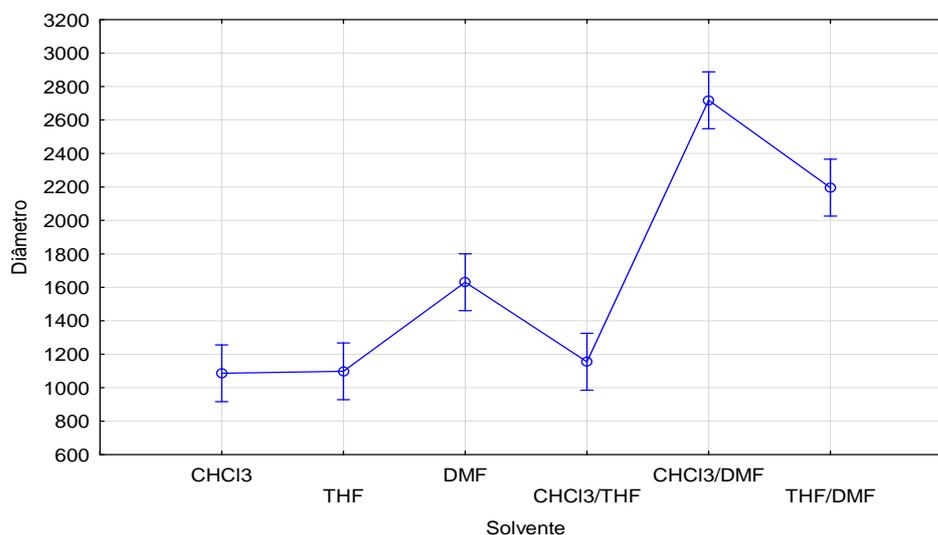


Figura 36 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a  $20^\circ\text{C}$  em relação ao diâmetro médio das fibras.

O gráfico da decomposição das hipóteses juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 11(a) demonstra que a hipótese de que a variação do solvente

resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de EPS produzidos a 20 °C. A Tabela 11(b), apresenta os grupos que são estatisticamente equivalentes, ambas estão no Anexo C desta tese. Através da análise do teste de homogeneidade, foi possível observar que o DMF aumenta significativamente o diâmetro das fibras produzidas por rotofiação, os mecanismos que permitem esse comportamento são semelhantes aos descritos para o grupo de PS produzido a 20 °C, porém para o EPS o diâmetro médio é maior devido a massa molar, como já discutido anteriormente (GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 37 apresenta a proporção de defeitos por área dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 20 °C.

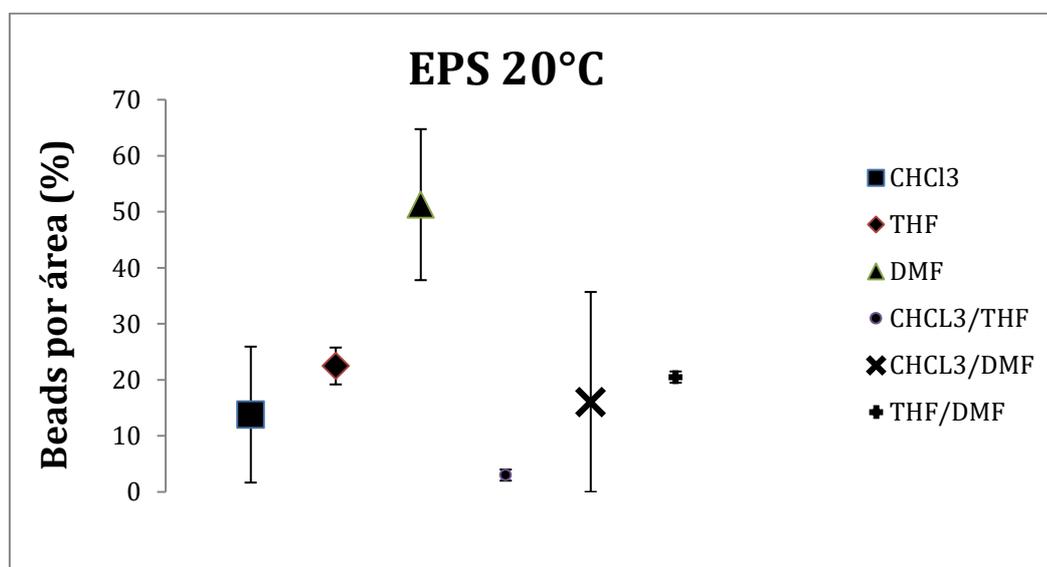


Figura 37 - Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 20 °C.

A proporção de defeitos por área dos grupos de EPS a 20 °C, com clorofórmio (13,79 ± 12,13 %), THF (22,47 ± 3,29 %), DMF (51,27 ± 13,47 %), CHCl<sub>3</sub>/THF (2,99 ± 0,98 %), CHCl<sub>3</sub>/DMF (16,00 ± 19,68 %) e THF/DMF (20,49 ± 1,00 %), está apresentada na figura 37. A essa temperatura (40 °C), os defeitos por área não geraram defeitos estatisticamente significativos.

A Figura 38 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 20 °C, da proporção de defeitos por área.

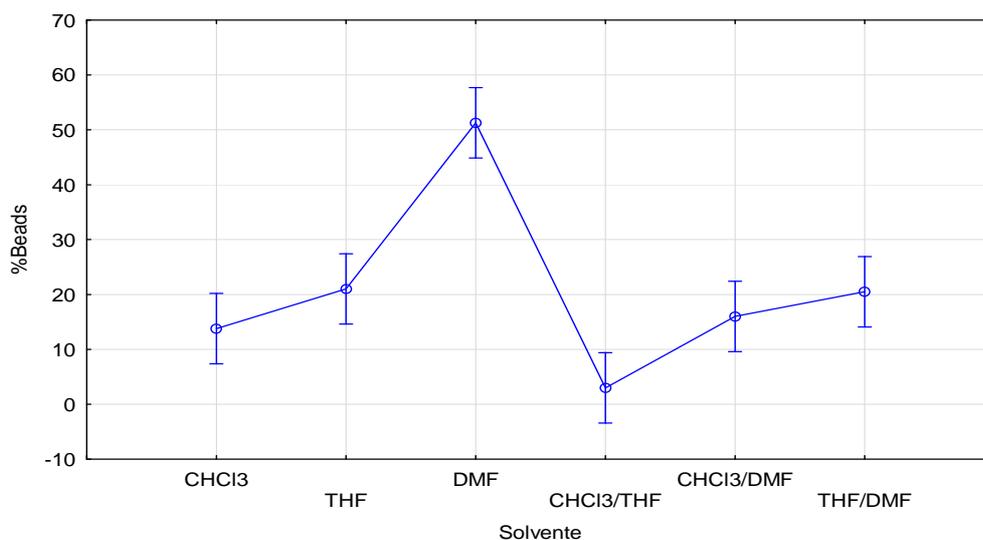


Figura 38 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 20 °C, da proporção de defeitos por área.

O Gráfico juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 12(a), mostra que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa dos defeitos por área é válida para os grupos de EPS produzidos a 20 °C. A Tabela 12(b), apresenta os grupos que são estatisticamente equivalentes, ambas Tabelas estão disponíveis no Anexo C. Através da análise do teste de homogeneidade, foi possível observar que o grupo CHCl<sub>3</sub>/THF pode ser classificado como fibras contínuas segundo o critério estabelecido por Golecki e colaboradores (2014), esse efeito está associado a tensão superficial da solução (29,40 mN.m<sup>-1</sup>), maior que as demais soluções, exceto a contendo DMF apenas, que permite que o jato estire sem que ocorra a formação dos defeitos. Um fator que inibe a formação de estruturas perolizadas é a temperatura ambiente, pois a temperaturas maiores aumenta a ocorrência de poros na superfície da fibra o que facilita a formação de defeitos. Esse efeito já foi reportado para o processo de eletrofiação com variação de temperaturas para soluções poliméricas semelhantes (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 39 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 30 °C.

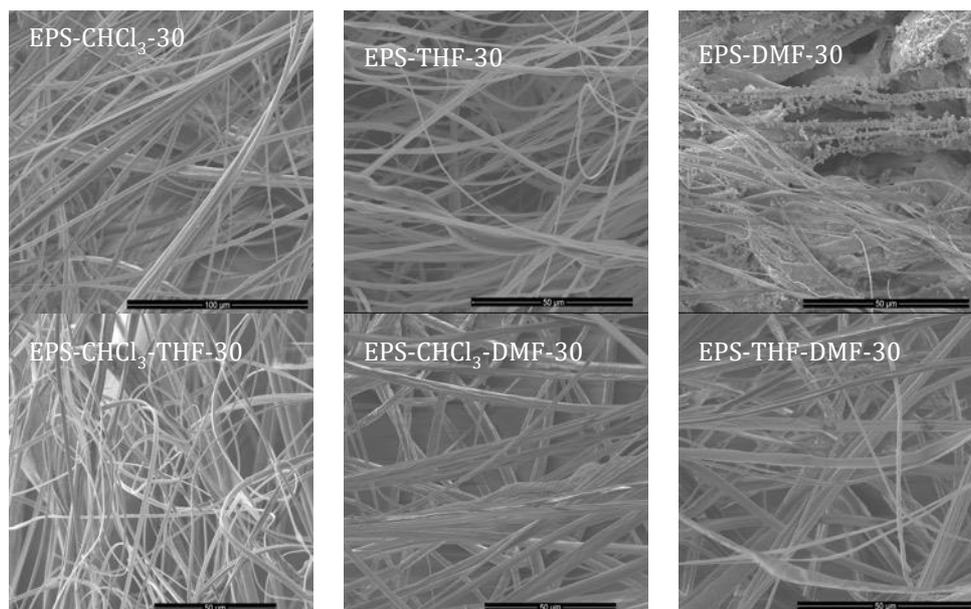


Figura 39 - MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 30 °C. Barra de escala 100 μm (EPS-CHCl<sub>3</sub>-30), demais imagens escala 50 μm.

A morfologia dos grupos de EPS produzidos por rotofiação a 30 °C produziu fibras com menos defeitos, porém para alguns casos o diâmetro médio aumentou em relação aos grupos produzidos com EPS a 20 °C. As fibras produzidas com EPS-CHCl<sub>3</sub>/THF a 30 °C se comportaram de modo similar ao ocorrido quando o processo foi realizado a 20°C. Entretanto a essa temperatura, os grupos produzidos com CHCl<sub>3</sub>/DMF e THF/DMF, também apresentaram fibras interconectadas e com grande volume, o que indica que o aumento de temperatura pode ter facilitado a difusão do solvente sem permitir um surgimento excessivo de poros, que são associados ao aparecimento e aumento de estruturas perolizadas em fibras produzidas por rotofiação e eletrofiação (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007; GOLECKI *et. al.*, 2014). O grupo produzido com DMF, produziu fibras aglomeradas, porém os defeitos por área diminuíram significativamente, devido possivelmente ao fato de que o solvente está difundindo de maneira mais eficiente a essa temperatura do que a 20 °C (GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 40 apresenta o diâmetro médio dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 30 °C.

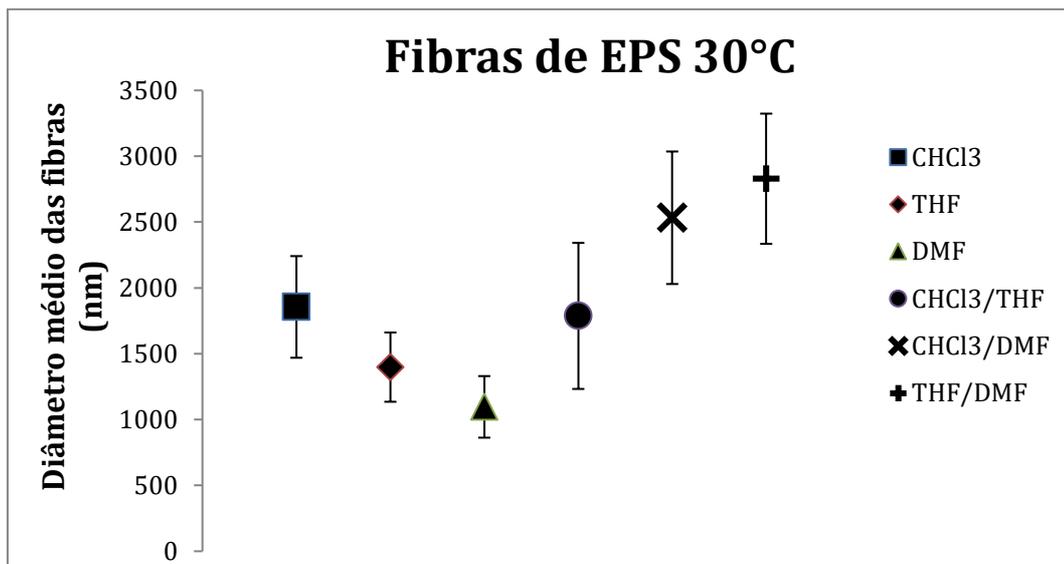


Figura 40 - Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 30 °C.

A figura 40 apresenta o comportamento do diâmetro médio das fibras produzidas com EPS produzido a 30 °C. Os grupos contendo DMF ( $1096 \pm 233$  nm) e THF ( $1398 \pm 263$  nm), possuem diâmetro médio das fibras semelhantes estatisticamente, como será apresentado a seguir. Os grupos contendo clorofórmio ( $1855 \pm 385$  nm) e CHCl<sub>3</sub>/THF ( $1787 \pm 554$  nm), são estatisticamente semelhantes ao grupo com THF. Os grupos CHCl<sub>3</sub>/DMF ( $2532 \pm 503$  nm) e THF/DMF ( $2829 \pm 494$  nm), produziram os maiores diâmetros médios com essa temperatura.

A Figura 41 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras. O gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 13(a), demonstra que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de EPS produzidos a 30 °C. A Tabela 13(b), apresenta os grupos que são estatisticamente equivalentes, ambas Tabelas são apresentadas no Anexo C. Através da análise do teste de homogeneidade, foi possível observar que o DMF obteve o menor diâmetro médio dentre os grupos, possivelmente devido ao aumento da difusão do solvente conforme já discutido anteriormente (GOLECKI *et. al.*, 2014). Os grupos CHCl<sub>3</sub>, THF e CHCl<sub>3</sub>/THF, possuem semelhança estatística. As soluções CHCl<sub>3</sub>/DMF e THF/DMF, apresentaram os maiores diâmetros médios para essa temperatura, o que indica que a mistura desses solventes com o DMF age como um

incremento no diâmetro médio, possivelmente devido à quebra prematura do jato antes que ocorra o estiramento adequado, por uma menor tensão superficial devido ao aumento da temperatura (PADRON *et. al.*, 2013; GOLECKI *et. al.*, 2014).

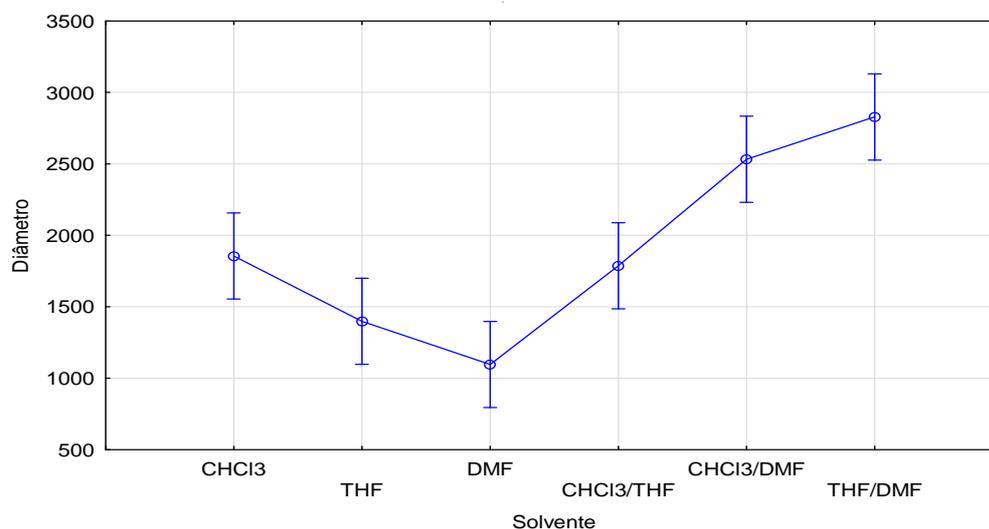


Figura 41 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

A Figura 42 apresenta a proporção de defeitos por área dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 30 °C.

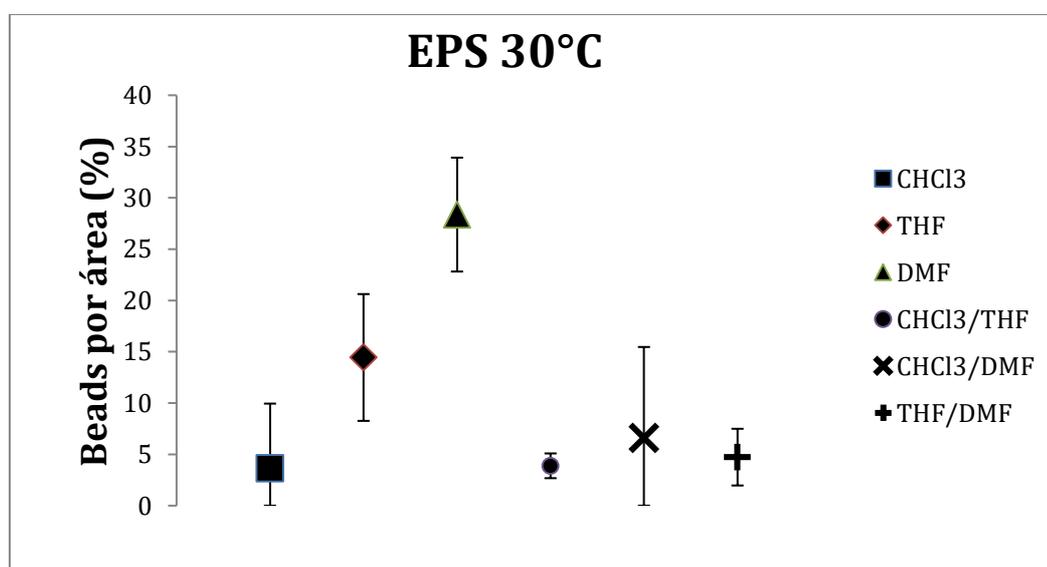


Figura 42 - Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 30 °C.

A proporção de defeitos por área dos grupos de EPS a 30 °C, com clorofórmio ( $3,64 \pm 6,30$  %), THF ( $14,44 \pm 6,17$  %), DMF ( $28,36 \pm 5,54$  %),  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  ( $3,88 \pm 1,20$  %),  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  ( $6,60 \pm 8,85$  %) e  $\text{THF}/\text{DMF}$  ( $4,72 \pm 2,76$  %), está apresentada na figura 42. A essa temperatura (30 °C), as diferenças dos defeitos por área são estatisticamente significativas.

A Figura 43 apresenta Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 30 °C, da proporção de defeitos por área.

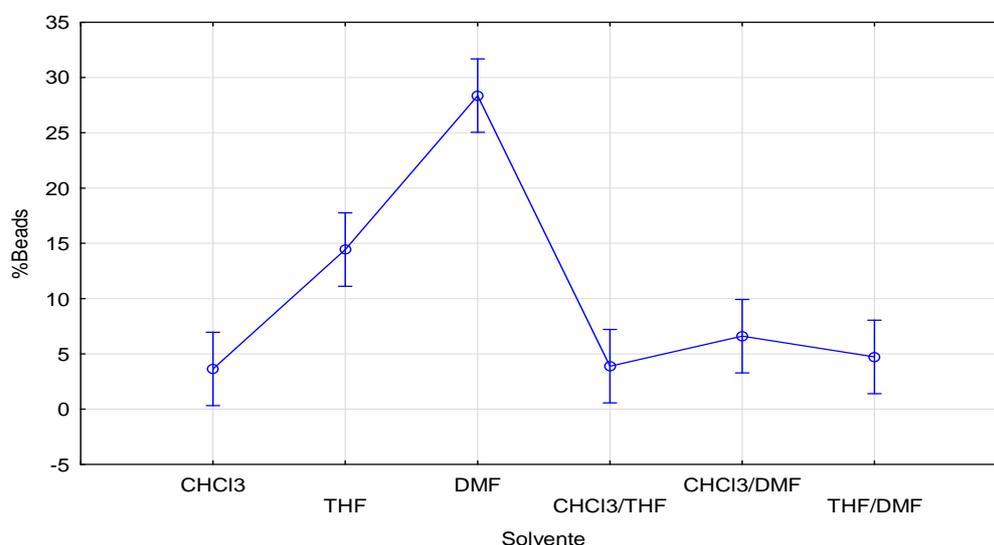


Figura 43 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 30 °C, da proporção de defeitos por área.

O gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 14(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa dos defeitos por área é válida para os grupos de EPS produzidos a 30 °C. A Tabela 14(b), Anexo C, apresenta os grupos que são estatisticamente equivalentes. Através da análise do teste de homogeneidade, foi possível observar que os grupos clorofórmio,  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  e  $\text{THF}/\text{DMF}$ , são estatisticamente equivalentes. A solução produzida com THF por rotofiação, possui proporção de defeitos por área estatisticamente maior em relação aos demais grupos já citados. O grupo com DMF,

apesar de ter apresentado menor diâmetro médio a essa temperatura, resultou na maior proporção de defeitos por área dentre esses grupos. A combinação do EPS com produzidos a temperatura de 30 °C, resultou na maior quantidade de morfologias de fibras contínuas. A maior massa molar do EPS e conseqüentemente maior viscosidade, possivelmente geraram maior estabilidade no jato durante o estiramento, devido ao maior enovelamento das cadeias poliméricas (PADRON *et. al.*, 2013; ZHANG e LUY, 2017).

A Figura 44 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 40 °C.

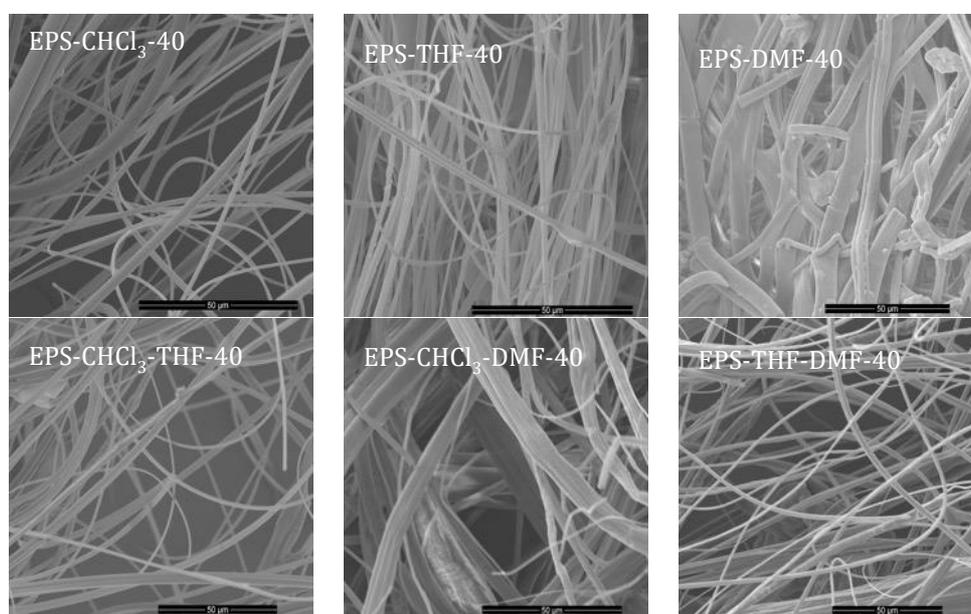


Figura 44 - MEVs das morfologias das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 40 °C. Barra de escala 50 µm.

Em comparação com os grupos produzidos a 20 °C que possuíam uma diferença entre o maior percentual de defeitos por área e o menor de 48,28% e, os grupos produzidos a 30 °C, que produziram uma diferença de 24,72%, os grupos produzidos a 40 °C obtiveram uma diferença de 6,52%, indicando que o aumento de temperatura atua como um homogeneizador dos defeitos em um âmbito geral. Porém segundo a classificação de Golecki e colaboradores (2014), nenhum dos grupos produzidos a essa temperatura, 40 °C, pode ter sua morfologia classificada como a de fibras contínuas. De fato, para os grupos com clorofórmio, CHCl<sub>3</sub>/THF e

DMF/THF, o aumento da temperatura resultou em um aumento dos defeitos. Esse comportamento pode estar associado ao aumento de poros na superfície da fibra, o que facilita o surgimento de estruturas perolizadas (FASHANDI e KARIMI, 2012). A explicação de o porquê o aumento de temperatura aumenta os poros ainda não foi totalmente desvendada para o processo de rotofiação. Porém pode estar relacionada a fatores já investigados na formação de poros durante a eletrofiação. Deve ser levado em consideração três tempos característicos: tempo de curvatura, tempo de secagem e o tempo de separação de fases. A medida que o jato estira, este se torna instável. Neste momento de instabilidade ocorre uma separação de fase induzida por vapor devido a difusão de uma quantidade suficiente de vapor de água para a solução ao ponto de alterar o equilíbrio dessa solução no diagrama de fases. Nessa condição, dois fenômenos competem uns contra os outros. Trata-se de separação de fase líquido-líquido e da tensão interfacial na interface ar e solução. O primeiro, causa a formação de poros na superfície, enquanto o último tende a levar a fase rica em polímero em contato com o ar. Por outro lado, a evaporação do solvente move o caminho da composição da superfície do jato de solução em direção a uma maior concentração de polímero antes de cruzar a curva bimodal, trazendo a composição da solução provavelmente para a região metaestável. Este é um argumento para considerar a probabilidade de nucleação e mecanismo de crescimento para a formação de poros sobre a superfície da fibra em vez do mecanismo de decomposição spinodal, que foi o único processo aceitável para a evolução dos poros na fibra. Os autores chegaram à conclusão de que a formação de poros está associada principalmente a umidade relativa e a temperatura. Propuseram que a umidade relativa e a temperatura são inversamente proporcionais ao volume de poros na superfície das fibras. Porém, enquanto o experimento se mostrou válido para a umidade relativa, o encontrado para a temperatura foi o oposto. Os autores não justificam esse comportamento e sugerem que mais investigações devam ser realizadas, mais um sinal da complexidade do efeito da temperatura na formação de poros e defeitos em processos formadores de fibras (FASHANDI e KARIMI, 2012).

A Figura 45 apresenta o diâmetro médio dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 40 °C.

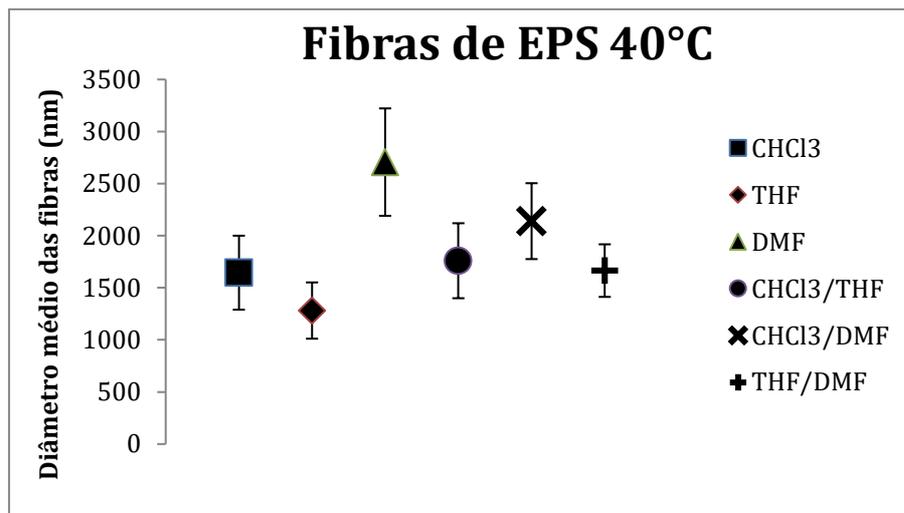


Figura 45 - Diâmetro médio das fibras produzidas por rotofiação e soluções poliméricas de EPS e dos solventes a 40 °C.

Os grupos contendo THF ( $1281 \pm 270$  nm), clorofórmio ( $1645 \pm 355$  nm), THF/DMF ( $1665 \pm 252$  nm) e CHCl<sub>3</sub>/THF ( $1759 \pm 359$  nm), possuem diâmetro médio das fibras semelhantes estatisticamente, o grupo CHCl<sub>3</sub>/DMF ( $2139 \pm 364$  nm), possui diâmetro médio das fibras semelhantes estatisticamente aos grupos citados anteriormente, com exceção ao grupo de THF. O grupo produzido com DMF ( $2706 \pm 515$  nm), fibras com diâmetro médio estatisticamente maiores que os apresentados anteriormente.

A Figura 46 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

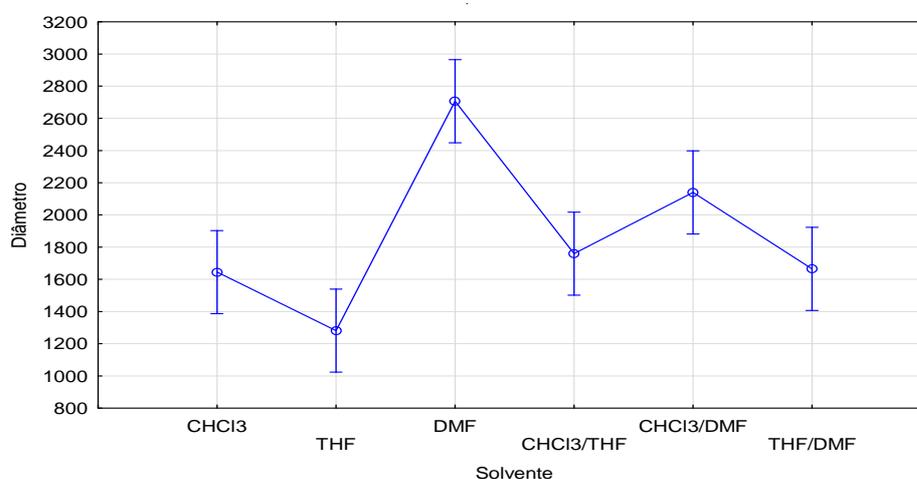


Figura 46 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 15(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de EPS produzidos a 40 °C. A Tabela 15(b), Anexo C, apresenta os grupos que são estatisticamente equivalentes. Os grupos THF, CHCl<sub>3</sub> e THF/DMF, possuem semelhança estatística, o grupo CHCl<sub>3</sub>/THF, apresenta semelhança em relação aos citados anteriormente, com exceção ao grupo com THF (PADRON *et. al.*, 2013; GOLECKI *et. al.*, 2014). Através da análise do teste de homogeneidade, foi possível observar que o DMF obteve o maior diâmetro médio dentre os grupos, possivelmente devido ao aumento da difusão do solvente conforme já discutido anteriormente.

A Figura 47 apresenta a proporção de defeitos por área dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 40 °C.

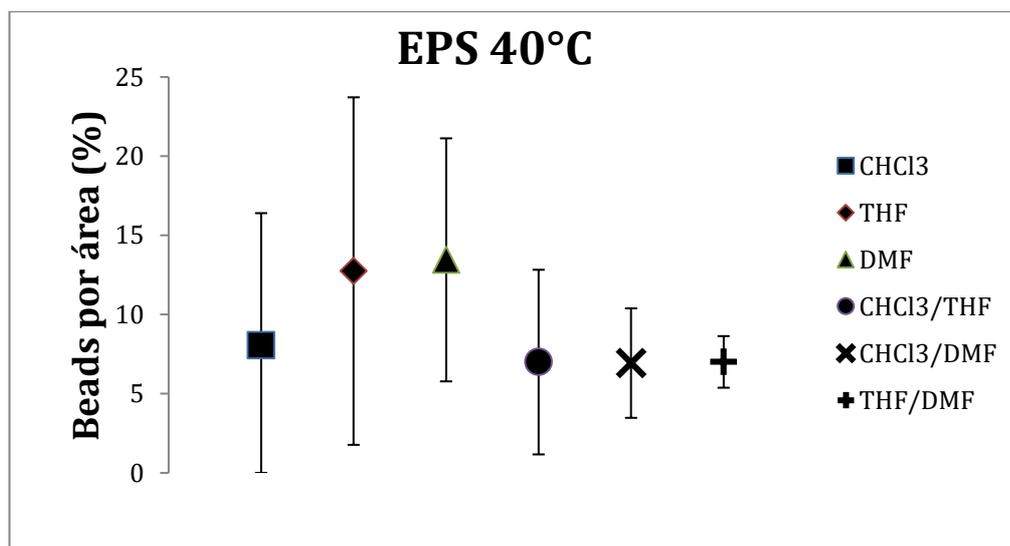


Figura 47 - Proporção de defeitos por área (%), dos grupos produzidos com os solventes utilizados no estudo com EPS a 40 °C.

A proporção de defeitos por área dos grupos de EPS a 40 °C, com clorofórmio (8,06 ± 8,34%), THF (12,74 ± 10,97 %), DMF (13,45 ± 7,67 %), CHCl<sub>3</sub>/THF (6,99 ± 5,80 %), CHCl<sub>3</sub>/DMF (6,93 ± 3,45 %) e THF/DMF (7,00 ± 1,62 %), está apresentada na Figura 47. A essa temperatura (40 °C), a diferença dos defeitos por área não é estatisticamente significativa.

A Figura 48 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 40 °C, da proporção de defeitos por área.

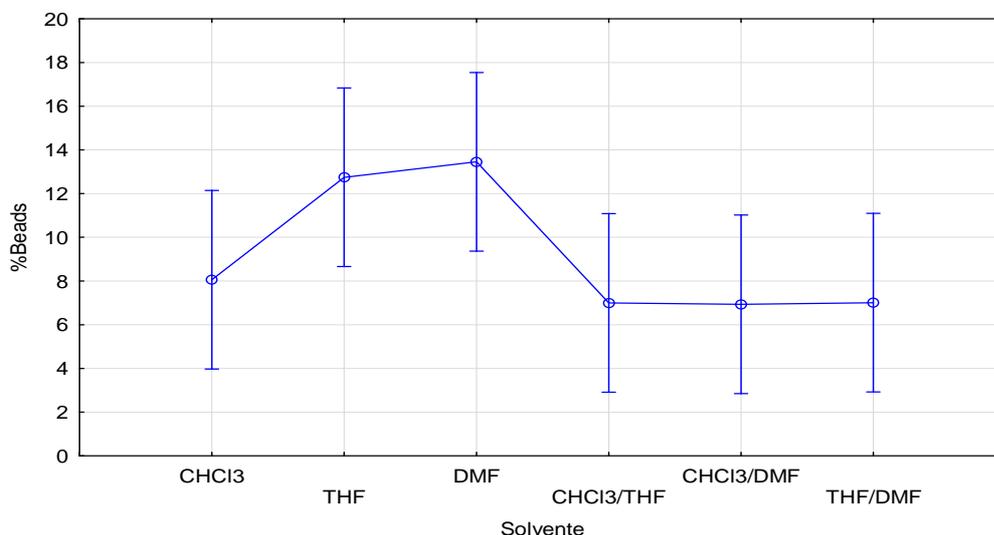


Figura 48 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS produzidos a 40 °C, da proporção de defeitos por área.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 16(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que o tipo do solvente resulta em uma variação significativa dos defeitos por área não é válida para os grupos de EPS produzidos a 40 °C. A Tabela 16(b), Anexo C, apresenta os grupos que são estatisticamente equivalentes. Esses resultados demonstram que o aumento da temperatura atua como homogeneizador dos percentuais dos defeitos por área das fibras produzidas por rotofiação. Porém, em relação ao grupo CHCl<sub>3</sub>/THF, o aumento da temperatura apresentou uma relação proporcional aos defeitos. Para os grupos contendo DMF a relação foi inversamente proporcional, devido a fatores, como tensão superficial, viscosidade e difusão do solvente, como já discutido anteriormente (PADRON *et. al.*, 2013; GOLECKI *et. al.*, 2014; ZHANG e LUY, 2017).

## 5.2 Análise da temperatura

A Figura 49 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente clorofórmio a, 20, 30 e 40 °C e PS.

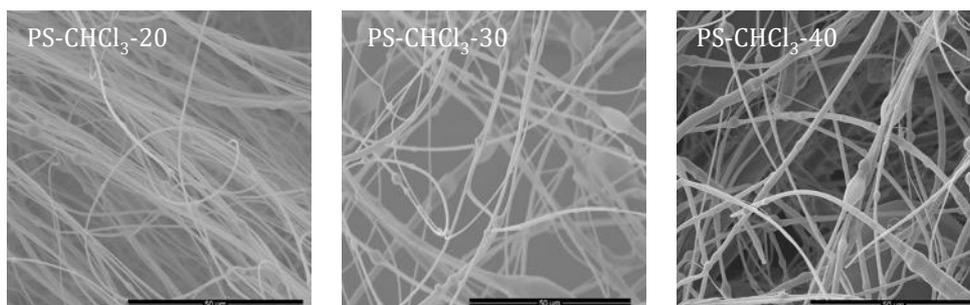


Figura 49 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente clorofórmio a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 µm.

O efeito da temperatura nos grupos rotofiadados com PS e clorofórmio, figura 49, pode ser simplificado como proporcional em relação aos diâmetros médios e aos defeitos por área. O fato do diâmetro aumentar com o aumento da temperatura está diretamente relacionado ao mecanismo de difusão do solvente para a fronteira da fibra e posterior evaporação com a temperatura de ebulição do solvente (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007; GOLECKI *et. al.*, 2014). A proporcionalidade dos defeitos por área em relação a temperatura, está relacionada ao aumento de poros na superfície das fibras com o aumento da temperatura ((EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 50 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

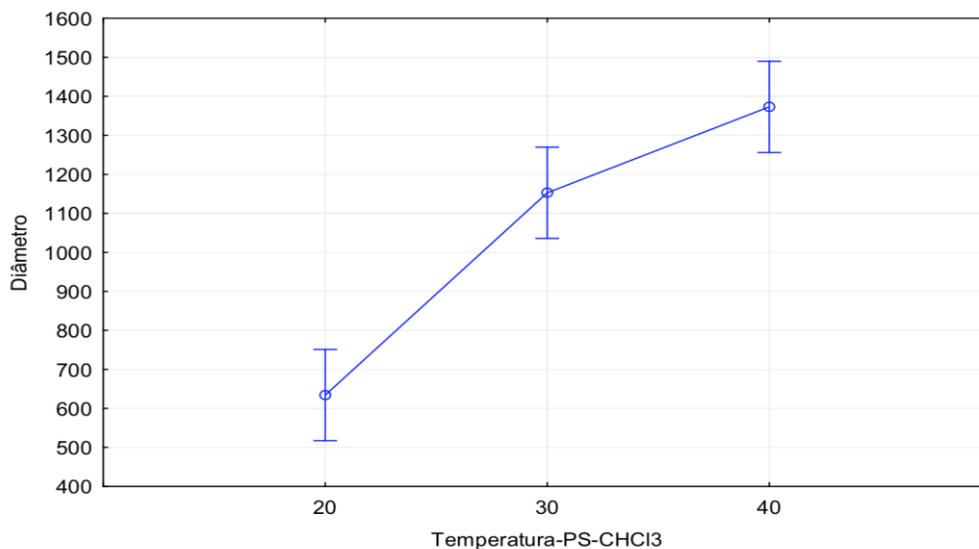


Figura 50. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e clorofórmio produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas em conjunto com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 17(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 17(b), Anexo C, demonstra que todas as temperaturas apresentaram diferença nos diâmetros médios. Os motivos desse comportamento já foram discutidos anteriormente.

A Figura 51 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

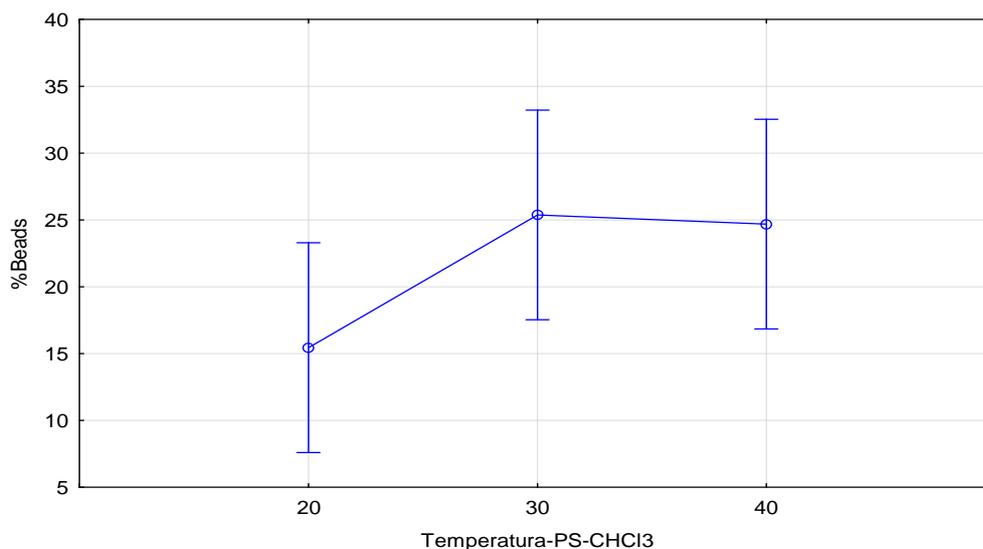


Figura 51 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, em conjunto com o Teste Tukey HSD Anova, Anexo C Tabela 18(a), demonstram que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio não é válida para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 18(b), Anexo C, apresenta que todas as temperaturas não apresentaram diferença na proporção dos defeitos por área. Os motivos desse comportamento já foram discutidos anteriormente, e estão associados ao aumento de poros na superfície das fibras.

A Figura 52 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente clorofórmio a, 20, 30 e 40 °C e EPS.

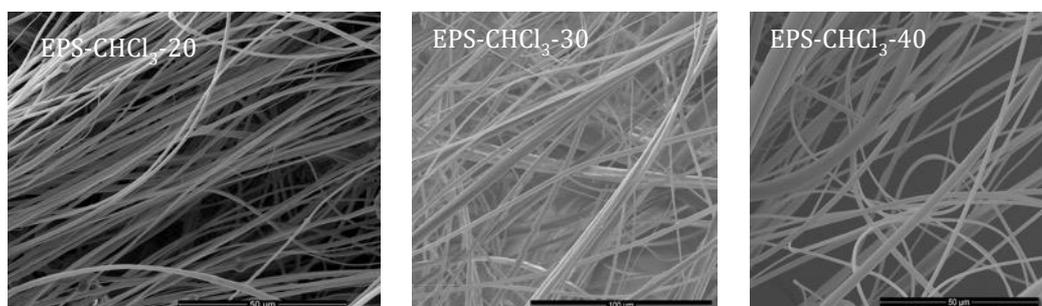


Figura 52 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente clorofórmio a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 µm.

O efeito da temperatura nos grupos rotofiados com EPS e clorofórmio, Figura 52, apresentou efeito proporcional em relação ao diâmetro de 20 para 30 °C, essa relação se inverte de 30 para 40 °C. O fato do diâmetro aumentar com o aumento da temperatura é semelhante ao discutido para o grupo de PS, porém devido a massa molar maior os diâmetros médios são maiores (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007; GOLECKI *et. al.*, 2014). A temperatura alterou a proporção de defeitos por área, como será discutido posteriormente (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 53 apresenta o gráfico da decomposição das hipóteses para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

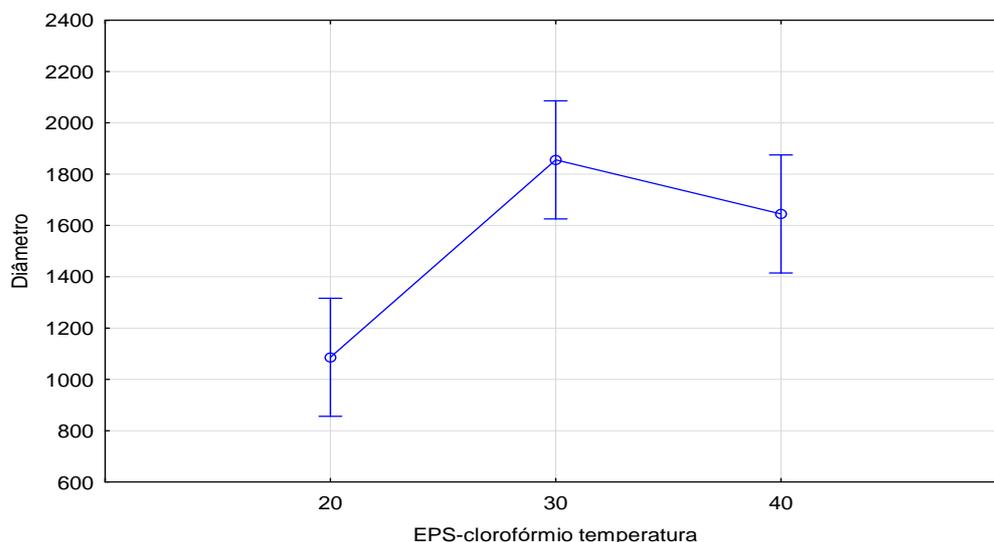


Figura 53. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e clorofórmio produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e clorofórmio produzidos a 20, 30 e 40 °C, juntamente com Teste Tukey HSD Anova, Tabela 19(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 19(b), Anexo C, apresenta que temperatura de 20 °C apresenta diâmetro médio estatisticamente maior que as demais temperaturas. Os motivos desse comportamento já foram discutidos anteriormente.

A Figura 54 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

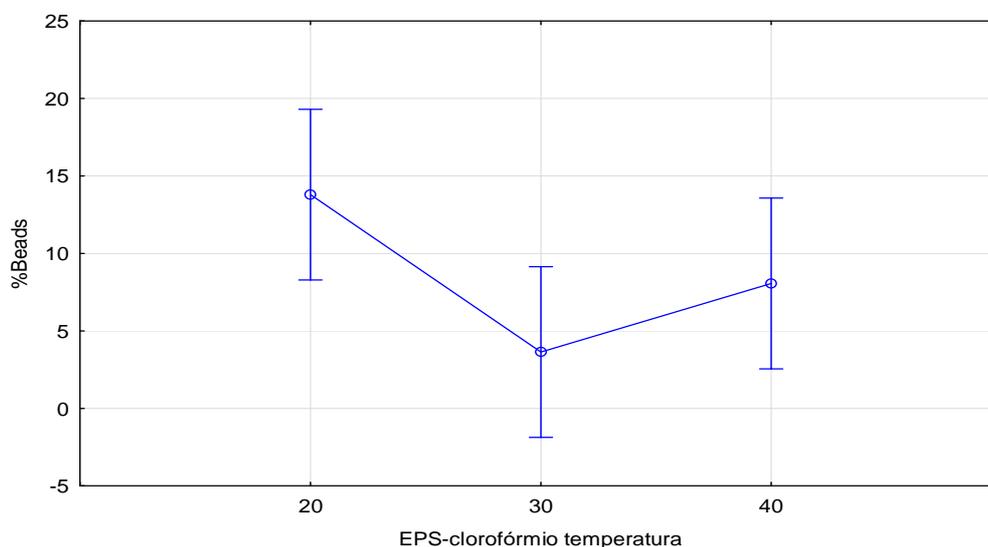


Figura 54 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C, juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 20(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que o aumento da temperatura resulta em uma variação significativa do percentual de defeitos por área para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 20(b), Anexo C, apresenta que as temperaturas de 40 e 30 °C, apresentam percentual de defeitos significativamente semelhantes. A temperatura de 20 e 40 °C, apresentam percentual de defeitos significativamente semelhantes.

A Figura 55 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente THF a, 20, 30 e 40 °C e PS.

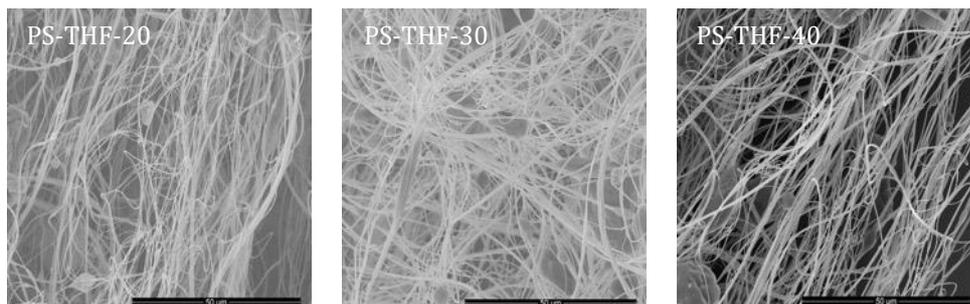


Figura 55 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 µm.

O efeito da temperatura nos grupos rotofiadados com PS e THF, figura 55, em termos de morfologia não geraram resultado, as fibras obtidas são interconectadas com gotas e estruturas perolizadas, não contínuas, para todas as temperaturas. A manutenção da morfologia em relação a temperatura pode estar associada ao não surgimento ou aumento da ocorrência de poros na superfície das fibras com o aumento da temperatura (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 56 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

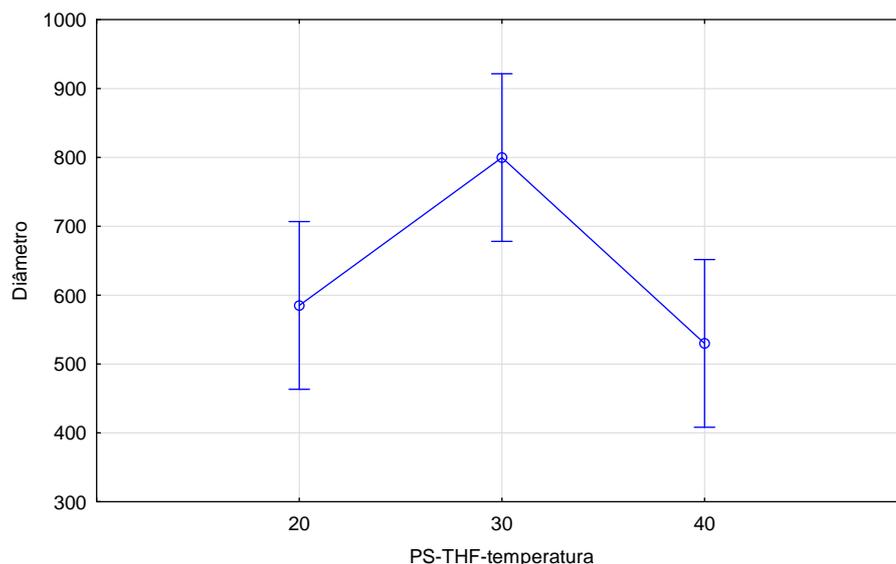


Figura 56. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e THF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e THF produzidos a 20, 30 e 40 °C, em conjunto com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 21(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 21(b), Anexo C, apresenta que as temperaturas 20 e 40 °C, são estatisticamente semelhantes. A temperatura de 30 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiados, estatisticamente maior do que as demais temperaturas. Esse comportamento pode estar associado ao rompimento prematuro do jato, devido a instabilidades durante a formação (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, POURDEYHIMI e RAMAKRISHNA, 2014).

A Figura 57 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

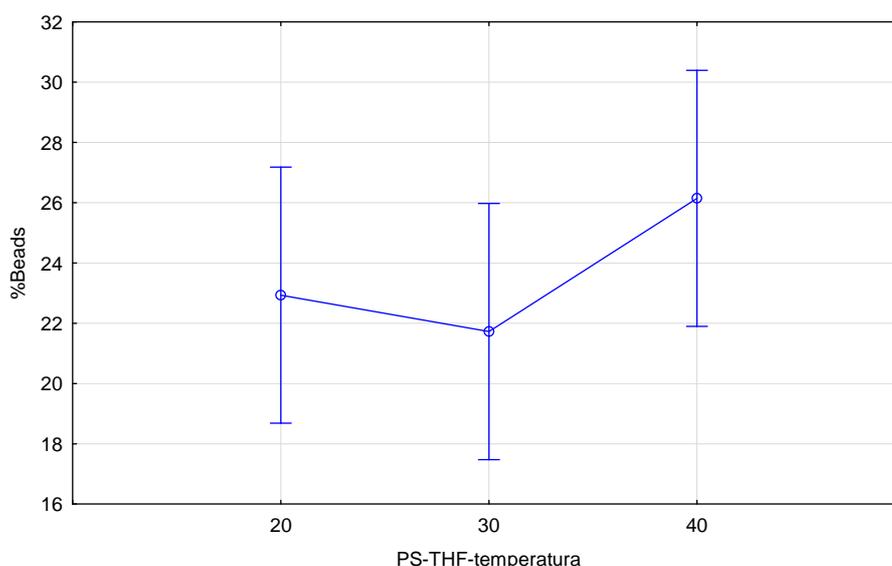


Figura 57 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C, em conjunto com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 22(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio não é válida para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 22(b), Anexo C, apresenta que

todas as temperaturas não apresentaram diferença na proporção dos defeitos por área. Os motivos desse comportamento já foram discutidos anteriormente, e estão associados ao aumento de poros na superfície das fibras.

A Figura 58 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente THF a, 20, 30 e 40 °C e EPS.

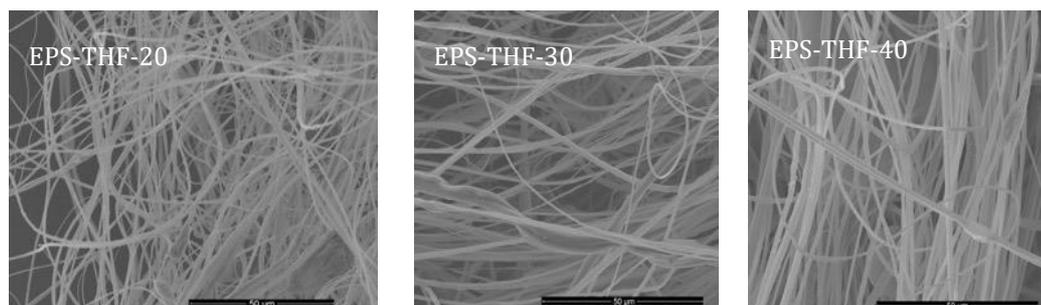


Figura 58 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

O efeito da temperatura nos grupos rotofiadados com EPS e THF, figura 58, em termos de morfologia não gerou diferença em relação a morfologia, as fibras obtidas são interconectadas com gotas e estruturas perolizadas, não contínuas, para todas as temperaturas (GOLECKI *et. al.*, 2014). A manutenção da morfologia em relação a temperatura pode estar associada ao não surgimento ou aumento da ocorrência de poros na superfície das fibras com o aumento da temperatura, como também observado no grupo com PS (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 59 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

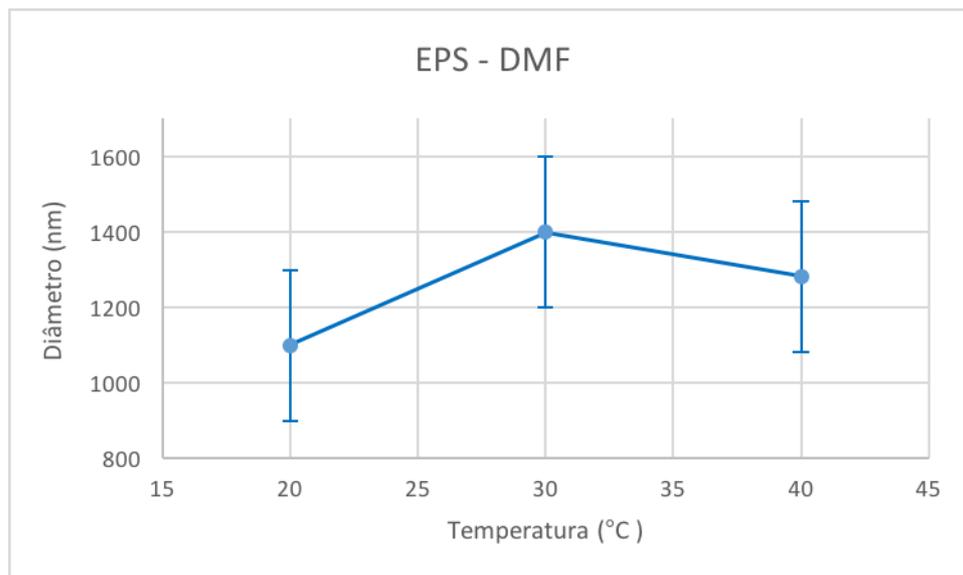


Figura 59. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e THF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 23(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 23(b), Anexo C, apresenta que a temperatura de 20 °C, resulta em diâmetros médios estatisticamente menores que as demais temperaturas. As temperaturas de 30 e 40 °C, apresentam diâmetros médio das fibras rotofiadas, estatisticamente maior do que a temperatura de 20 °C. Esse comportamento pode estar associado a difusão acelerada do solvente para a fronteira da fibra e posteriormente evaporação do solvente, resultando no rompimento prematuro do jato, devido a instabilidades durante a formação (GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 60 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

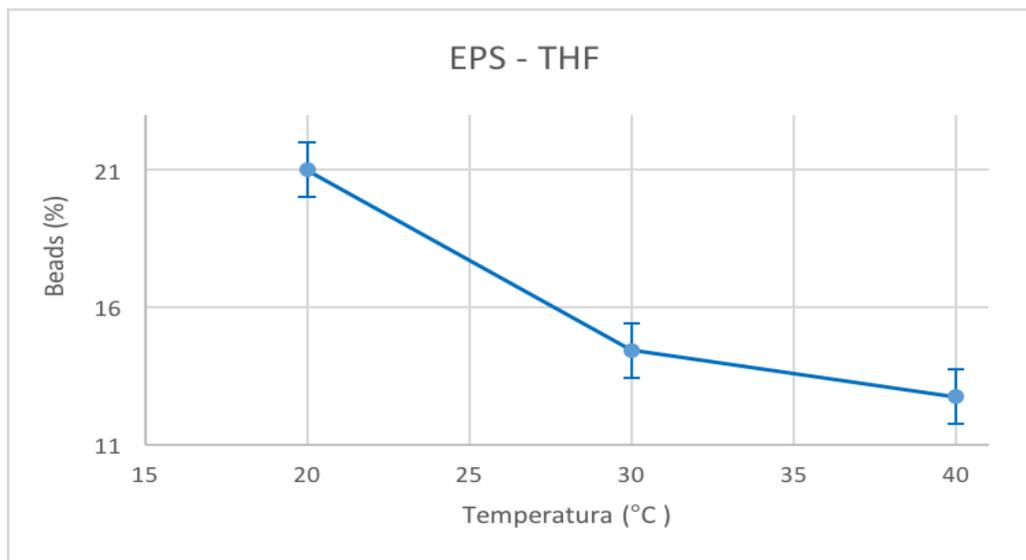


Figura 60 - Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, para os grupos de EPS e THF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 24(a), demonstram que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 24(b), agrupa as temperaturas estatisticamente semelhantes.

A Figura 61 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente DMF a, 20, 30 e 40 °C e PS.

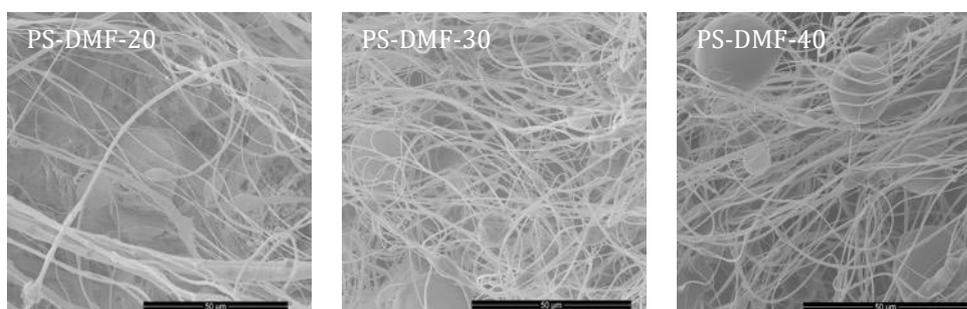


Figura 61 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente DMF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 µm.

O efeito da temperatura nos grupos rotofiadados com PS e DMF, Figura 61, em termos de morfologia não apresentou diferenças significativas, as fibras obtidas são interconectadas com gotas e estruturas perolizadas, não contínuas, para todas as

temperaturas (GOLECKI *et. al.*, 2014). Porém, a proporção de beads por área apresentou uma tendência inversamente proporcional ao aumento da temperatura. Esse comportamento está associado ao aumento da difusão do solvente com o aumento da temperatura (GOLECKI *et. al.*, 2014). O diâmetro médio das fibras rotofiadas com PS e DMF apresentou uma relação inversamente proporcional ao aumento da temperatura (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 62 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

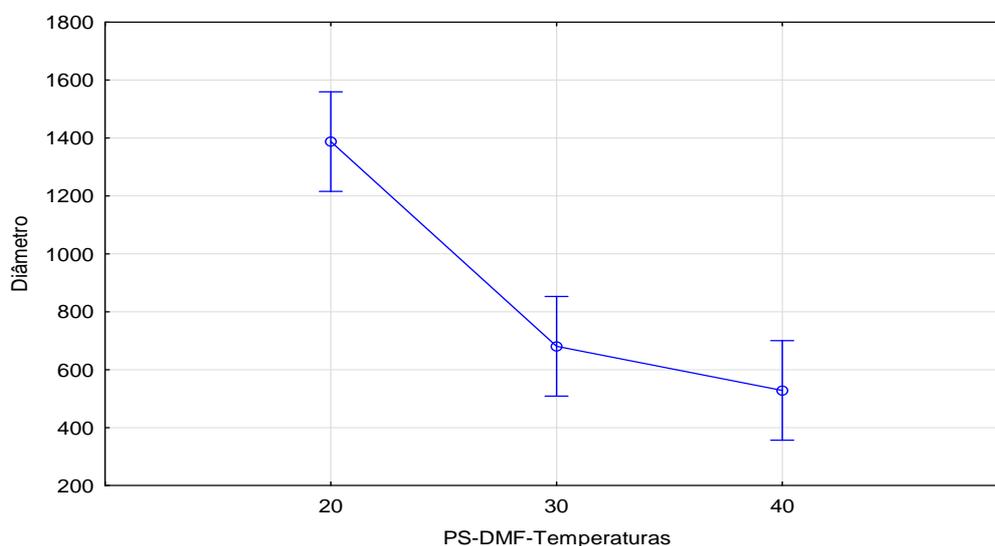


Figura 62. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

A Figura 62 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras. O gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 25(b), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação do solvente resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 25(b), Anexo C, apresenta que as temperaturas 30 e 40 °C, são estatisticamente semelhantes. A temperatura de 20 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadas, estatisticamente maior do que as demais temperaturas. Esse

comportamento está associado ao aumento da difusão do solvente com o aumento da temperatura e conseqüentemente, maior estiramento do jato polimérico (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 63 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

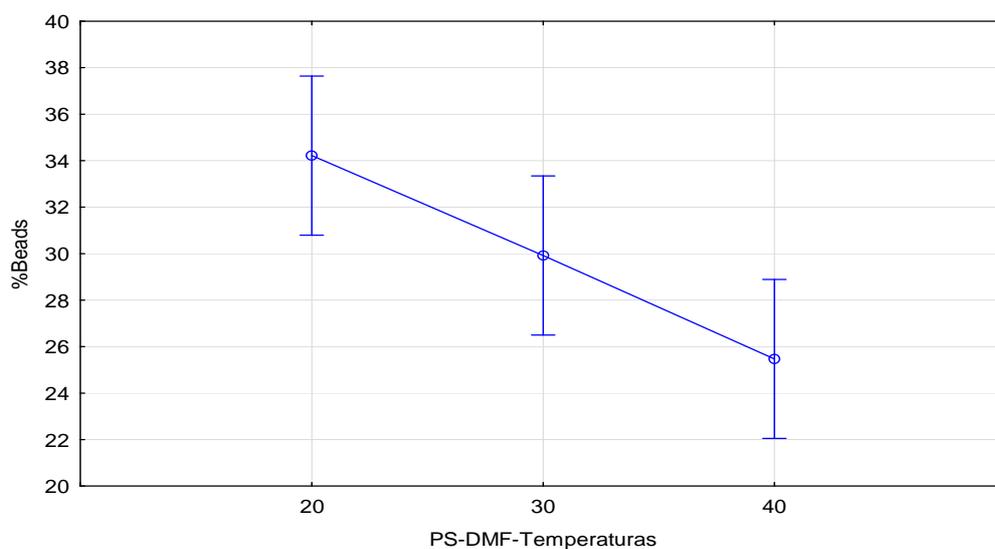


Figura 63. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 26 (A), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura para os grupos com Ps e o solvente DMF resulta em uma variação significativa dos defeitos por área é válida para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. Tabela 26 (B), Anexo C, juntamente com a figura 63 apresentam uma tendência dos defeitos por área inversamente proporcional ao aumento da temperatura.

A Figura 64 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente DMF a, 20, 30 e 40 °C e EPS.

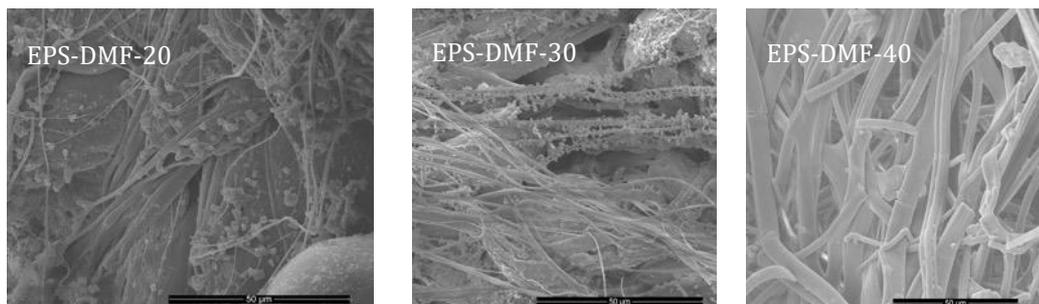


Figura 64 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente DMF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50 µm.

O efeito da temperatura nos grupos rotofiados com EPS e DMF, figura 64, em termos de morfologia a temperatura atuou como um modificador de morfologia, muito significativo, fibras obtidas com 20 e 30 °C e PS, foram classificadas como fibras não contínuas aglomeradas com gotas e estruturas perolizadas. O grupo produzido a 40 °C, deixou de ser aglomerado e possui fibras interconectadas com gotas e estruturas perolizadas (GOLECKI *et. al.*, 2014). A proporção de defeitos por área apresentou a maior redução com o aumento da temperatura dentre todos os grupos do estudo 37,82% do 20 para 40 °C. O diâmetro médio das fibras rotofiadas com EPS e DMF apresentou uma tendência inversamente proporcional ao aumento da temperatura, porém o menor diâmetro médio foi obtido com a temperatura de 30 °C (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 65 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

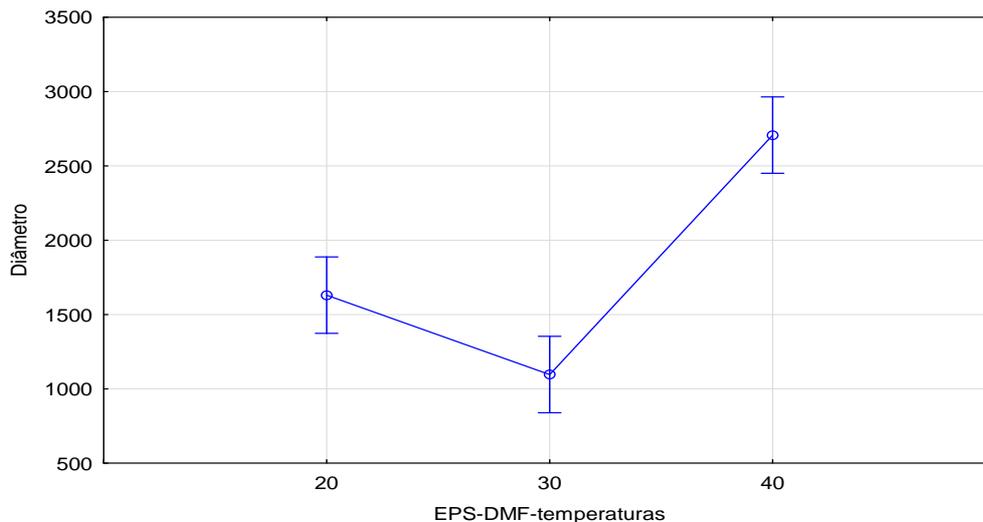


Figura 65. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas, Figura 65, juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 27(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 27(b), Anexo C, apresenta que todas as temperaturas resultam em diâmetros médios estatisticamente diferentes. A temperatura de 30 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadas, estatisticamente com menor diâmetro dentre as demais temperaturas. Esse comportamento está associado ao aumento da difusão do solvente com o aumento da temperatura e conseqüentemente, maior estiramento do jato polimérico (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 66 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

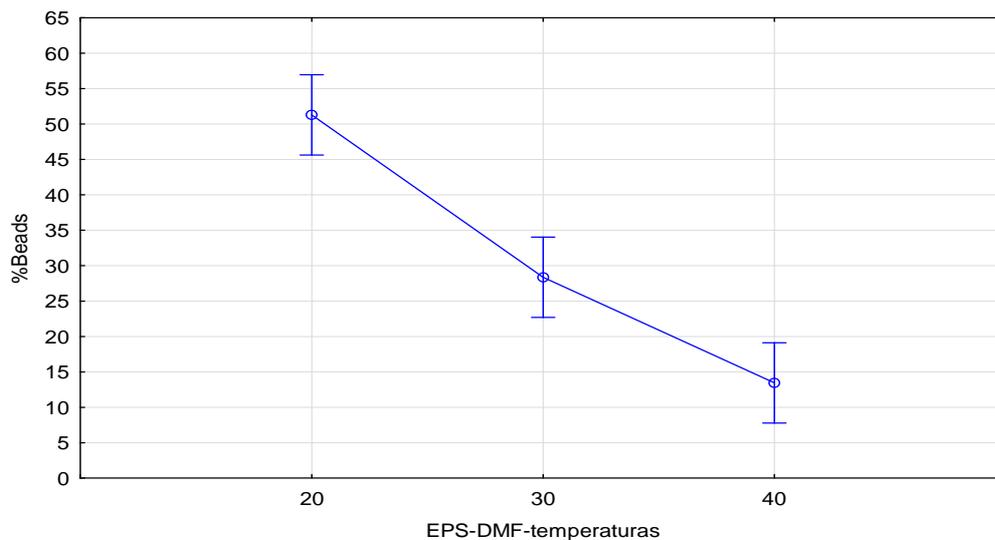


Figura 66. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação aos defeitos por área.

A Figura 66 que apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 28(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa da proporção de defeitos por área é válida para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 28(b), Anexo C, apresenta uma tendência inversamente proporcional ao aumento da temperatura e do percentual de defeitos.

A Figura 67 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  a, 20, 30 e 40 °C e PS.

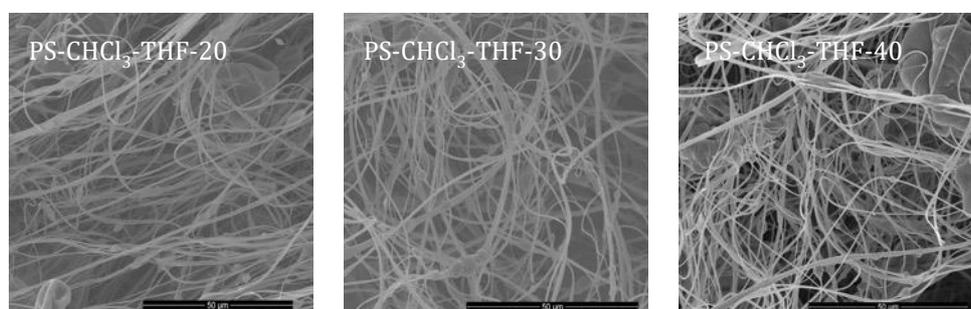


Figura 67 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

O efeito da temperatura nos grupos rotofiadados com PS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$ , figura 67, em termos de morfologia não apresentou diferenças significativas, as fibras obtidas são interconectadas com gotas e estruturas perolizadas, não contínuas, para todas as temperaturas (GOLECKI *et. al.*, 2014). Porém, a proporção de beads por área apresentou uma tendência proporcional ao aumento da temperatura. Esse comportamento está associado ao aumento da difusão do solvente com o aumento da temperatura (GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 68 apresenta o o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

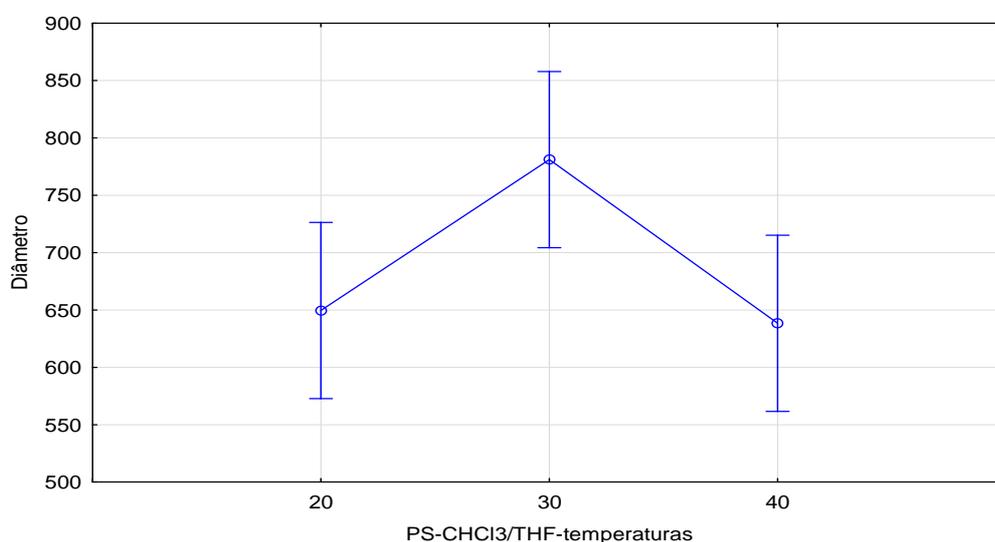


Figura 68. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio.

A Figura 68, Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 29(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 29(b), apresenta que as temperaturas 20 e 40 °C, são estatisticamente semelhantes. A temperatura de 30 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadadas, estatisticamente maior do que as demais temperaturas. Esse comportamento está associado ao aumento da instabilidade do jato polimérico

consequentemente, reduzindo o estiramento do jato polimérico (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 69 apresenta o o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

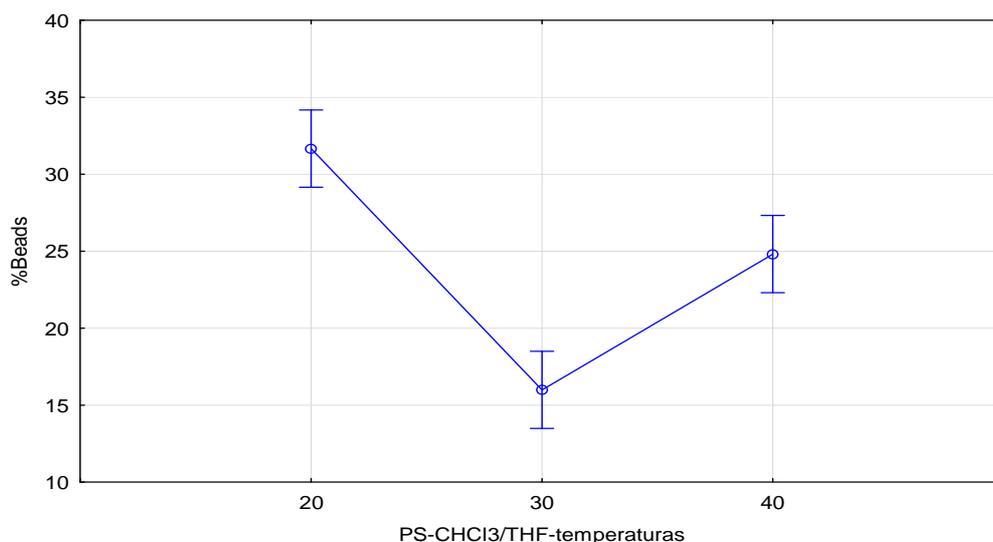


Figura 69. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação aos defeitos por área.

A Figura 69 juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 30(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa dos defeitos por área é válida para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 30(b), Anexo C, demonstra que a temperatura de 30 °C, é a temperatura ideal em relação a proporção de defeitos por área, uma vez que produziu a menor proporção entre as temperaturas para este caso.

A Figura 70 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  a, 20, 30 e 40 °C e EPS.

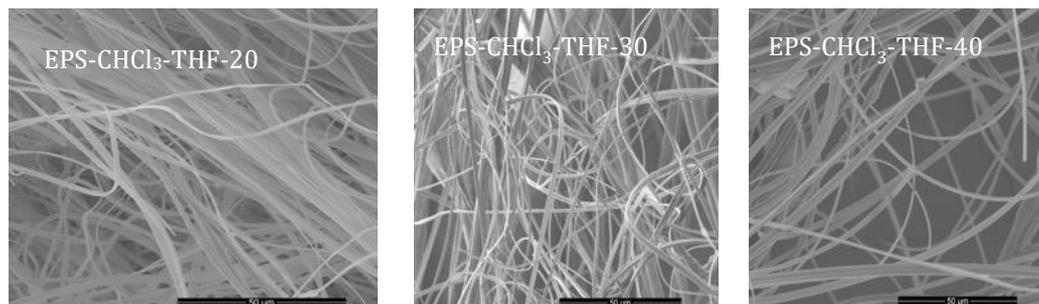


Figura 70 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

O efeito da temperatura nos grupos rotofiadados com EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$ , figura 70, atuou aumentando o percentual de defeitos por área, porém de maneira menos significativa. Dentre todos os grupos produzidos pelo estudo o EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$ , produziu maior número de morfologias de fibras contínuas, a 20 e 30 °C. A 40 °C o percentual de defeitos por área ainda é baixo, 6,99%. Esse comportamento pode estar associado ao maior envelhecimento das cadeias poliméricas, juntamente com uma taxa de difusão e evaporação dos solventes adequada para não criar instabilidade Rayleigh excessiva (PADRON *et. al.*, 2013; GOLECKI *et. al.*, 2014). O comportamento do diâmetro médio das fibras em relação ao aumento de temperatura foi proporcional de 20 para 30 °C e se manteve de 30 para 40 °C.

A Figura 71 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

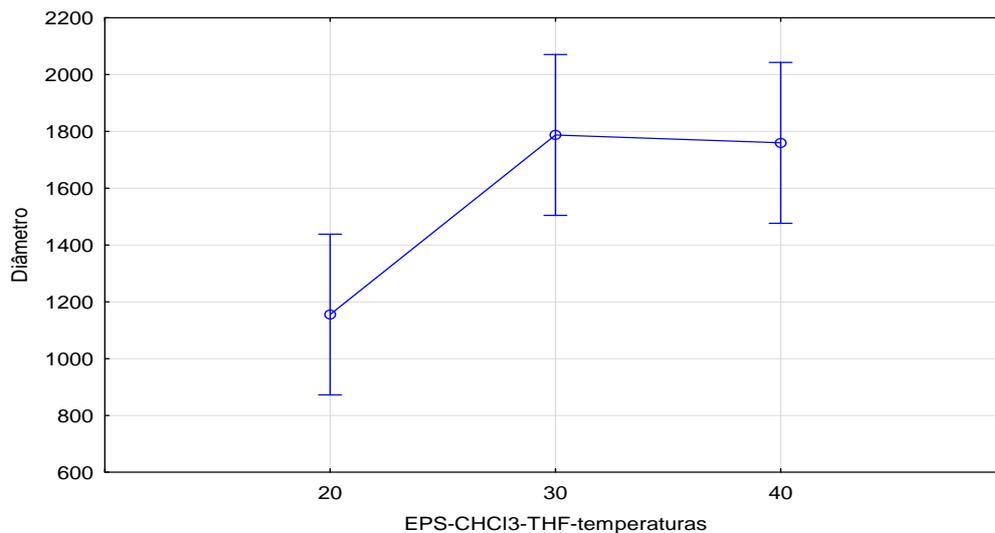


Figura 71. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

A Figura 71 e o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 31(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 31(b), Anexo C, apresenta que as temperaturas resultam em diâmetros médios estatisticamente diferentes. A temperatura de 20 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadadas, estatisticamente com menor diâmetro dentre as demais temperaturas. Esse comportamento está associado ao aumento da difusão do solvente com o aumento da temperatura e conseqüentemente, maior estiramento do jato polimérico (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 72 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

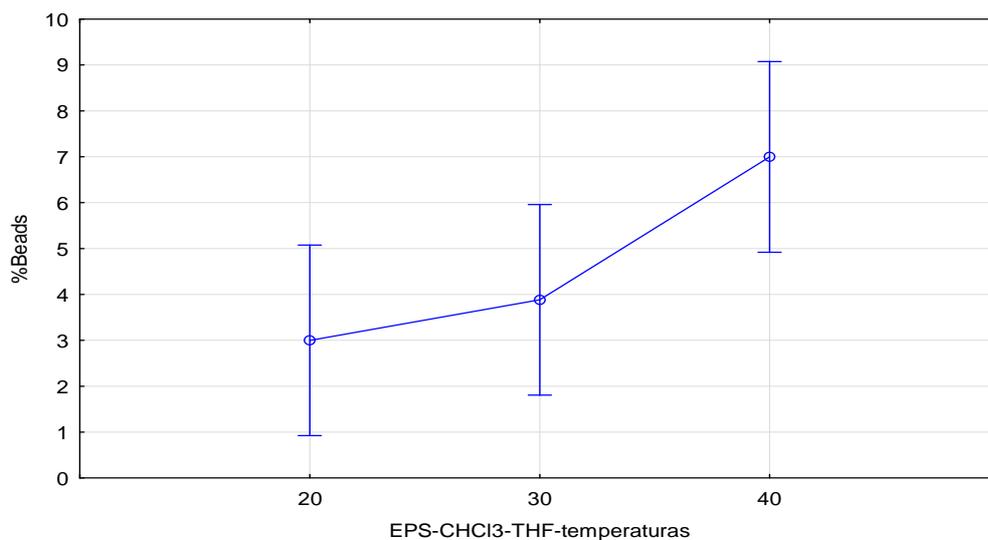


Figura 72. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação aos defeitos por área das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 32(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa da proporção de defeitos por área é válida para os grupos de EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C. A Tabela 32(b), Anexo C, apresenta uma tendência inversamente proporcional ao aumento da temperatura e do percentual de defeitos por área. Esse comportamento está associado a temperatura de evaporação do solvente e da sua difusão e evaporação na superfície da fibra (GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 73 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  a, 20, 30 e 40 °C e PS.

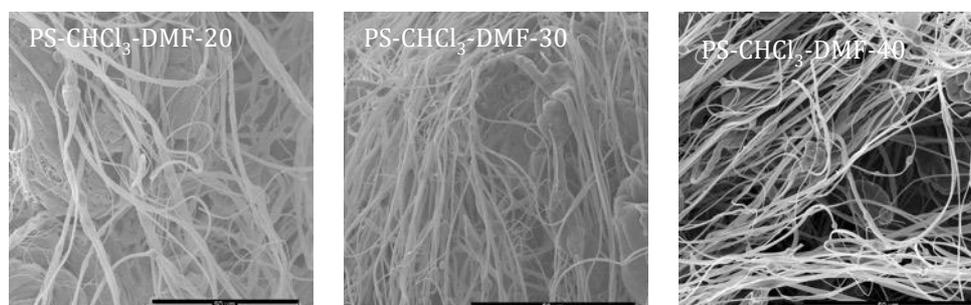


Figura 73 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

O efeito da temperatura na morfologia dos grupos rotofiados com PS e  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$ , figura 73, demonstrou que o aumento da temperatura teve efeito inversamente proporcional em relação aos defeitos por área. As morfologias dos grupos de EPS com  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$ , são classificadas como fibras descontínuas com gotas e estruturas perolizadas (GOLECKI *et. al.*, 2014). O diâmetro médio tem o mesmo comportamento inversamente proporcional em relação ao aumento de temperatura. Esse comportamento pode ser relacionado a temperatura de ebulição do DMF, mais alta que a do clorofórmio e sinaliza que o DMF tem um papel mais significativo, durante a etapa de difusão e evaporação do solvente, na fronteira da fibra.

A Figura 74 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

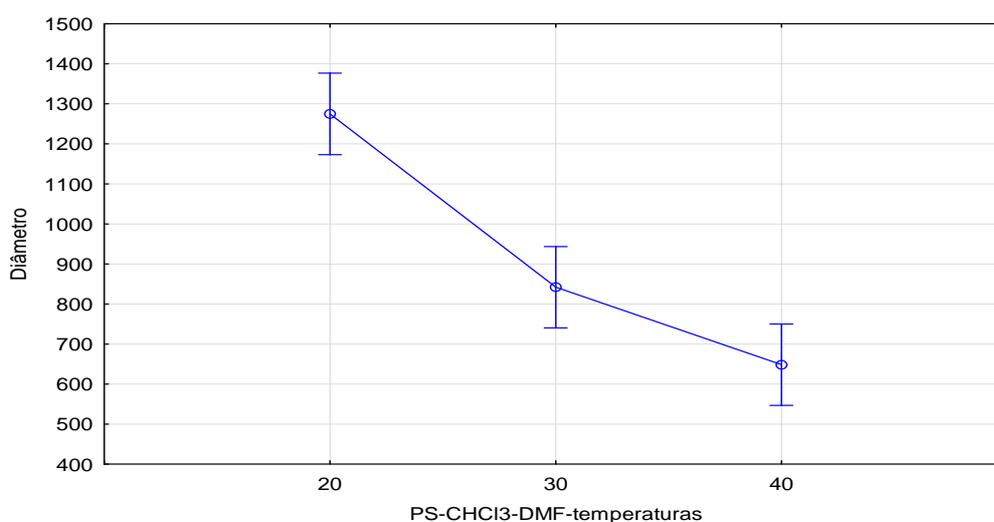


Figura 74. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 33(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$  e PS. A Tabela 33(b), Anexo C, apresenta que o aumento da temperatura tem efeito inversamente proporcional ao diâmetro médio. A temperatura de 40 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadas, estatisticamente menor do que as demais temperaturas. Esse comportamento está

associado ao aumento da evaporação do solvente no jato polimérico e conseqüentemente, o que indica que o DMF tem um papel mais significativo em relação a evaporação do solvente do que o clorofórmio (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 75 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

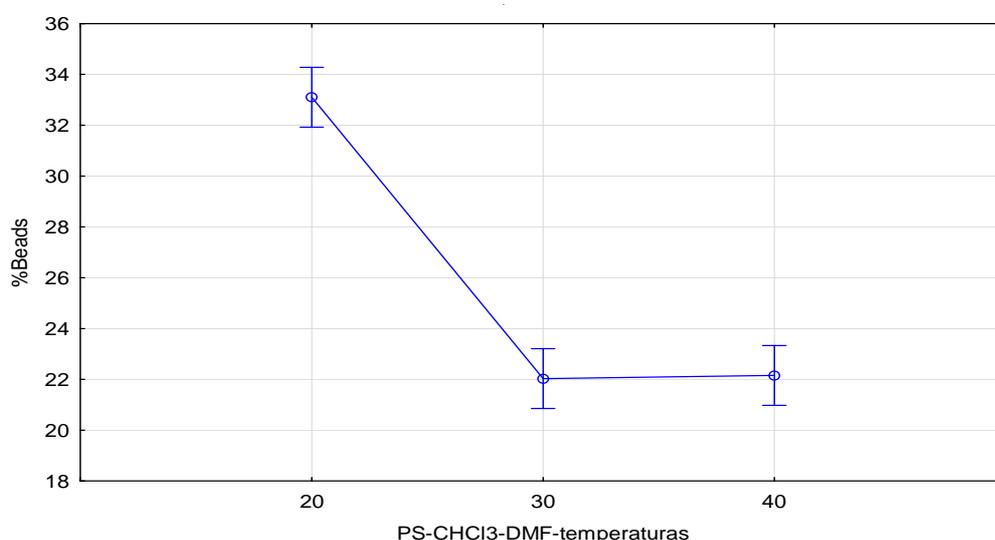


Figura 75. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação aos defeitos por área das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 34(a), anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa a proporção dos defeitos por área é válida para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  e PS. A Tabela 34(b), Anexo C, demonstra que a temperatura de 30 °C, é a temperatura ideal em relação a proporção de defeitos por área, uma vez que produziu a menor proporção entre as temperaturas para este caso. Esse efeito está associado a formação de defeitos na superfície das fibras (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 76 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  a, 20, 30 e 40 °C e EPS.

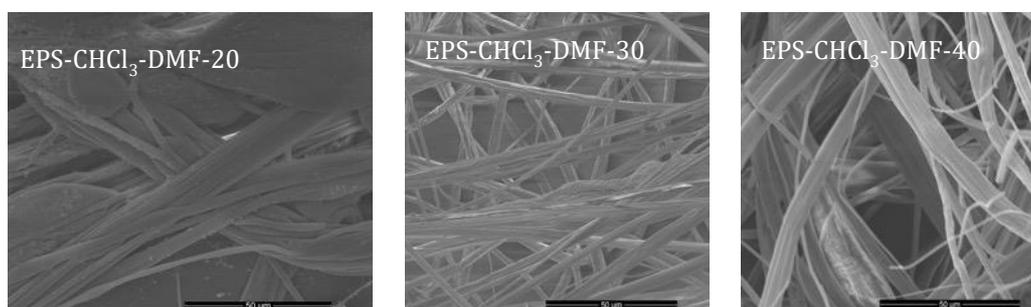


Figura 76 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

O efeito da temperatura nos grupos rotofiadados com EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$ , figura 76, atuou aumentando o percentual de defeitos por área, porém de maneira menos significativa. Dentre todos os grupos produzidos pelo estudo o EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$ , produziu maior número de morfologias de fibras contínuas, a 20 e 30 °C. A 40 °C o percentual de defeitos por área ainda é baixo, 6,99%. Esse comportamento pode estar associado ao maior envelhecimento das cadeias poliméricas, juntamente com uma taxa de difusão e evaporação dos solventes adequada para não criar instabilidade Rayleigh excessiva (PADRON et. al., 2013; GOLECKI *et. al.*, 2014). O comportamento do diâmetro médio das fibras em relação ao aumento de temperatura foi proporcional de 20 para 30 °C e se manteve de 30 para 40 °C.

A Figura 77 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

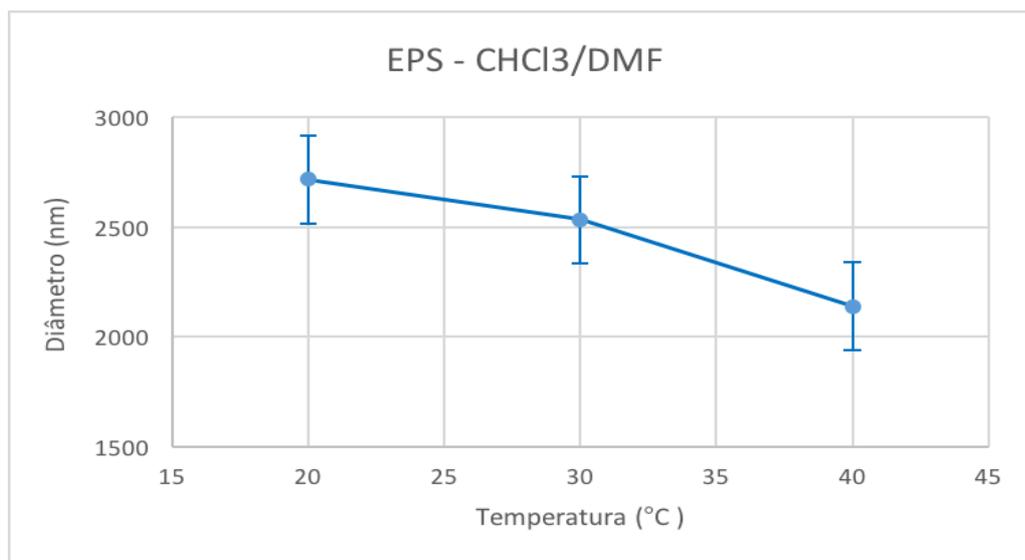


Figura 77. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e CHCl<sub>3</sub>/DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 35(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e EPS. A Tabela 35(b), Anexo C, apresenta que o aumento da temperatura tem efeito inversamente proporcional ao diâmetro médio. A temperatura de 40 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadas, menor do que as demais temperaturas. Esse comportamento está associado ao aumento da evaporação do solvente no jato polimérico e conseqüentemente, o que indica que o DMF tem um papel mais significativo em relação a evaporação do solvente do que o clorofórmio (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 78 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

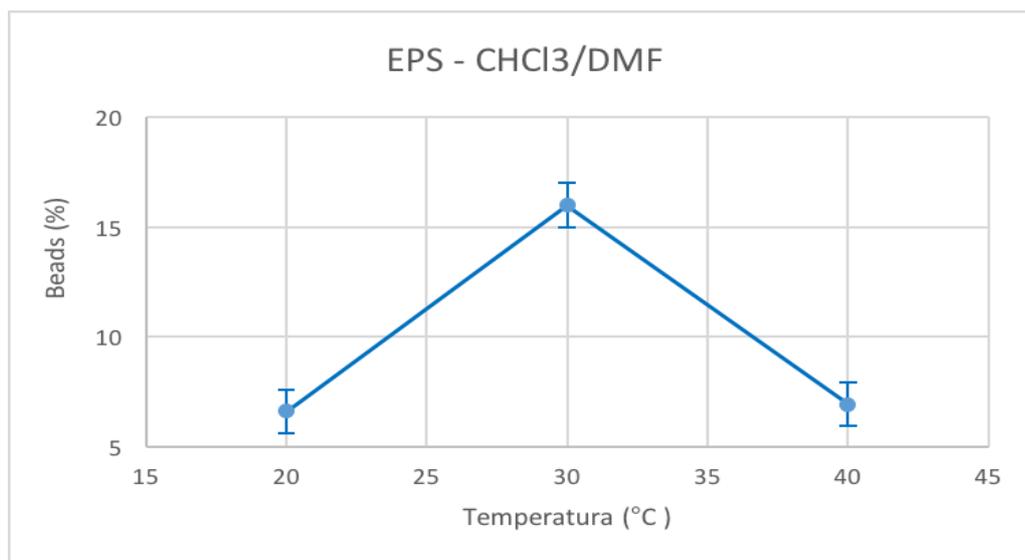


Figura 78. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação aos defeitos por área das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 36(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa a proporção dos defeitos por área não é válida para os grupos de  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  e EPS. A Tabela 36(b), Anexo C, demonstra a homogeneidade entre os grupos rotofiados de  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  e EPS com a variação de temperaturas. Esse comportamento pode estar associado ao efeito mais significativo do DMF em solução com clorofórmio. Como já evidenciado nesse trabalho, o aumento da temperatura tem efeito significativo na proporção de defeitos por área nas fibras rotofiadas em solução com clorofórmio, isso indica que o DMF atua como um inibidor desses defeitos (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 79 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente THF/DMF a, 20, 30 e 40 °C e PS.

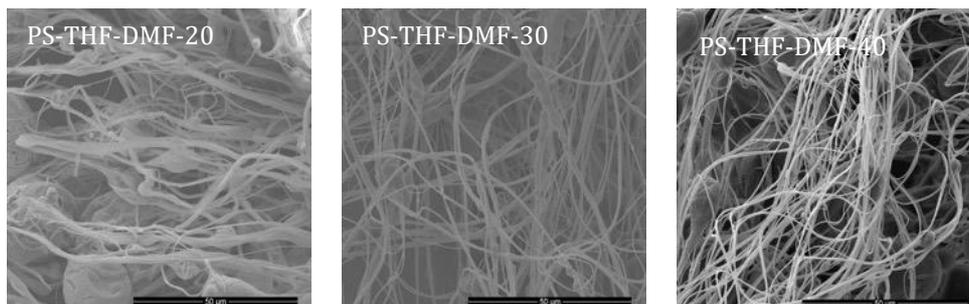


Figura 79 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF/DMF a, 20, 30 e 40 °C e PS. Barra de escala 50 µm.

O efeito da temperatura na morfologia dos grupos rotofiados com PS e  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$ , figura 79, não alterou a morfologia das fibras obtidas, todas têm morfologia não contínuas com defeitos, porém de 20 para 30 °C o percentual de defeitos por área diminuiu significativamente e de 30 para 40 °C, voltou a aumentar. Esse comportamento indica uma concorrência entre o protagonismo da evaporação dos solventes em solução e formação de poros na fibra. Fibras rotofiadas a 20°C, apresentam grande quantidade de defeitos, pois a essa temperatura o DMF em solução não difunde de forma apropriada para a fronteira da fibra aumentando a instabilidade Rayleigh. Quanto a temperatura de processamento é elevada para 30 °C, a difusão do DMF aumenta, porém, sem acelerar de maneira demasiada a evaporação do THF, o que gera menos poros e menos instabilidade durante o estiramento. E finalmente a temperatura de 40 °C, o aumento de poros na superfície causado pelo THF se transforma em um vetor para o aumento dos defeitos (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 80 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

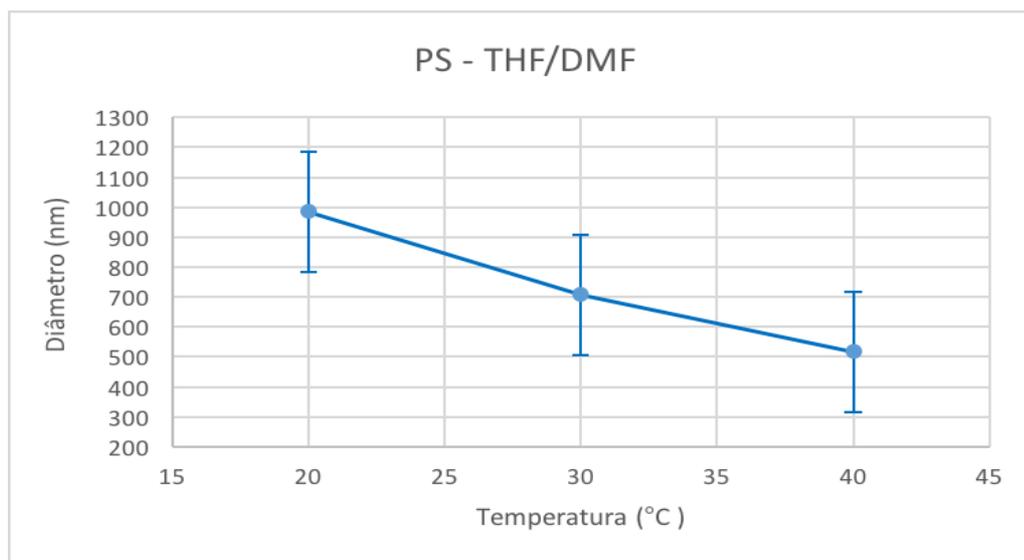


Figura 80. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e THF/DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 37(a), Anexo C, demonstram que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de THF/DMF e PS. A Tabela 37(b), apresenta que o aumento da temperatura tem efeito inversamente proporcional ao diâmetro médio. A temperatura de 40 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadas, estatisticamente menor do que as demais temperaturas. Esse comportamento está associado ao aumento da evaporação do solvente no jato polimérico e consequentemente, o que indica que o DMF tem um papel mais significativo em relação a evaporação do solvente do que o THF (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007; PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 81 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

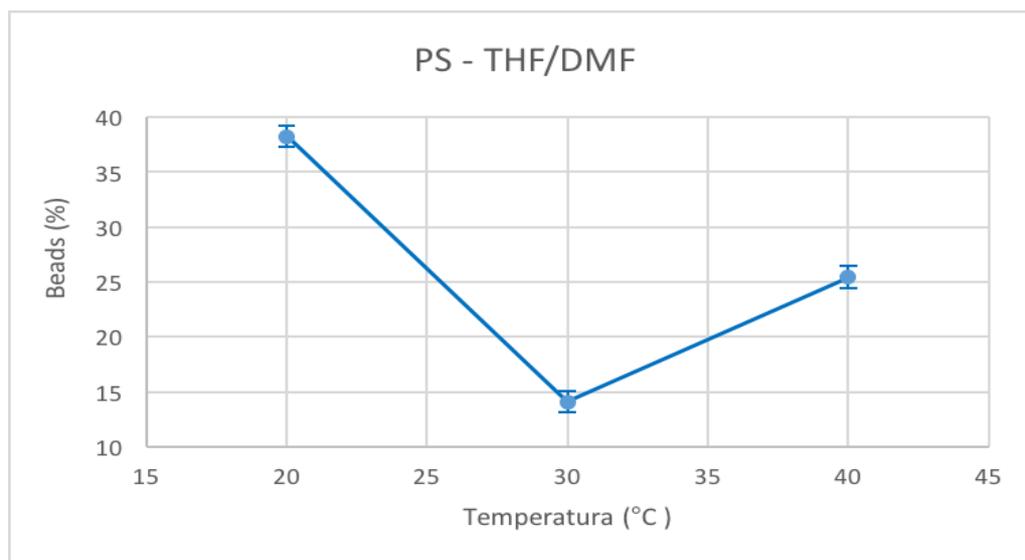


Figura 81. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de PS e THF/DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação aos defeitos por área das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 38(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa a proporção dos defeitos por área é válida para os grupos de DMF/THF e PS. A Tabela 38(b), Anexo C, demonstrou que fibras rotofiadas a 20°C, apresentam grande quantidade de defeitos, pois a essa temperatura o DMF em solução não difunde de forma apropriada para a fronteira da fibra aumentando a instabilidade Rayleigh. Quanto a temperatura de processamento é elevada para 30 °C, a difusão do DMF aumenta, porém, sem acelerar de maneira demasiada a evaporação do THF, o que gera menos poros e menos instabilidade durante o estiramento. E finalmente a temperatura de 40 °C, o aumento de poros na superfície causado pelo THF se transforma em um vetor para o aumento dos defeitos (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A Figura 82 apresenta a morfologia dos grupos produzidos com o solvente THF/DMF a, 20, 30 e 40 °C e EPS.

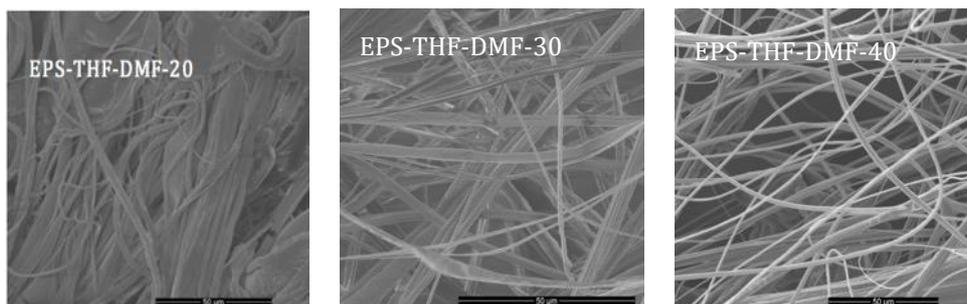


Figura 82 - MEVs das morfologias dos grupos produzidos com o solvente THF/DMF a, 20, 30 e 40 °C e EPS. Barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

As fibras rotofiadas a 20 °C, são descontínuas e apresentam defeitos na sua superfície. Com o aumento da temperatura para 30 °C, essa morfologia foi alterada para fibras contínuas, com percentual de defeitos por área inferior a 5%. Quando a temperatura passou para 40 °C, a morfologia obtida, voltou a apresentar fibras descontínuas e com defeitos. O motivo para esse comportamento já foi discutido para o PS.

A Figura 83 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

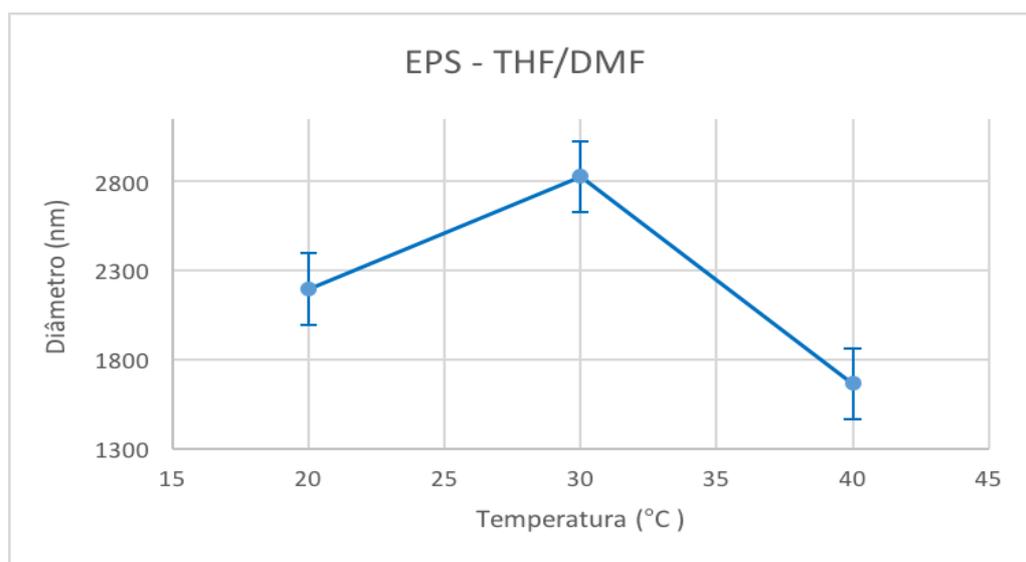


Figura 83. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e THF/DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 39(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa do diâmetro médio é válida para os grupos de THF/DMF e EPS. A Tabela 39(b), Anexo C, apresenta que o aumento da temperatura tem efeito inversamente proporcional ao diâmetro médio. A temperatura de 40 °C apresenta um diâmetro médio das fibras rotofiadas, menor do que as demais temperaturas. Esse comportamento está associado ao aumento da evaporação do solvente no jato polimérico e conseqüentemente, o que indica que o DMF tem um papel mais significativo em relação a evaporação do solvente do que o clorofórmio (PADRON *et. al.* 2013; YARIN, GOLECKI *et. al.*, 2014).

A Figura 84 apresenta o Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

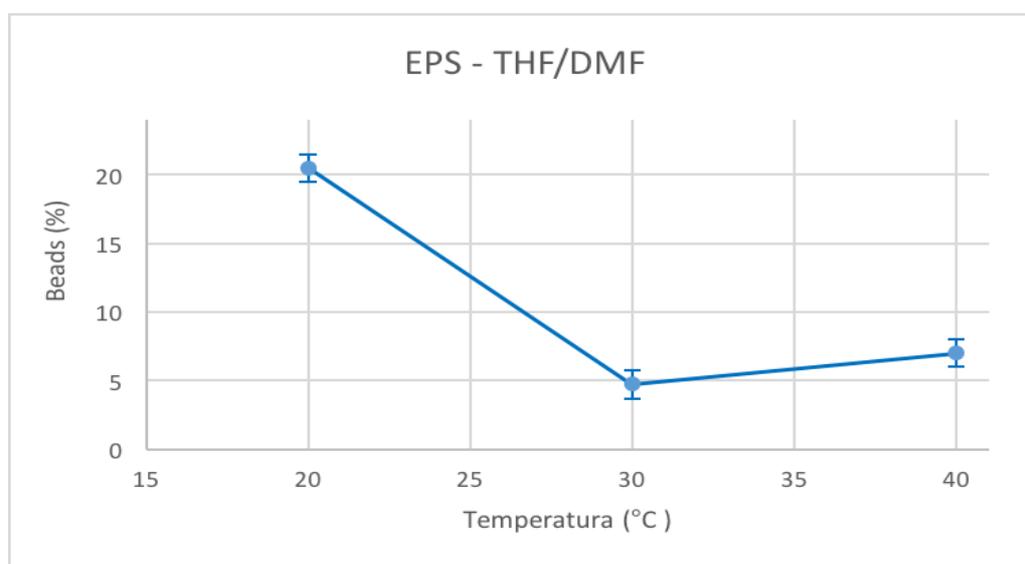


Figura 84. Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas para os grupos de EPS e THF/DMF produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação aos defeitos por área das fibras.

O Gráfico da decomposição das hipóteses efetivas juntamente com o Teste Tukey HSD Anova, Tabela 40(a), Anexo C, demonstra que a hipótese de que a variação da temperatura resulta em uma variação significativa a proporção dos defeitos por área é válida para os grupos de THF/DMF e EPS. A Tabela 40(b), Anexo C, demonstrou que fibras rotofiadas a 20°C, apresentam grande quantidade

de defeitos, pois a essa temperatura o DMF em solução não difunde de forma apropriada para a fronteira da fibra aumentando a instabilidade Rayleigh. Quanto a temperatura de processamento é elevada para 30 °C, a difusão do DMF aumenta, porém, sem acelerar de maneira demasiada a evaporação do THF, o que gera menos poros e menos instabilidade durante o estiramento. E finalmente a temperatura de 40 °C, o aumento de poros na superfície causado pelo THF se transforma em um vetor para o aumento dos defeitos (EDA, LIU e SHIVKUMAR, 2007).

A seguinte hipótese é proposta para discutir a influência do tipo do solvente na solução no diâmetro médio e morfologia, das fibras produzidas por rotofiação. Durante a formação e estiramento do jato em um primeiro momento o solvente começa a difundir do centro da fibra para a superfície da interface fibra-ar, no momento em que o solvente atinge a fronteira esse evapora iniciando a solidificação da fibra e dando início ao comportamento elástico (sólido), do jato. A temperatura ambiente, solventes com menor ponto de ebulição e maior pressão de vapor, permitem que a etapa de alongamento do jato, essencialmente viscosa (líquido), seja mantida por mais tempo o que reduz o diâmetro da fibra, pois mais solvente foi evaporado até que a fibra toque nos coletores. O solvente ainda é evaporado mesmo depois da fibra chegar aos coletores, porém esse processo tem efeito bem menos significativo na redução do diâmetro médio das fibras produzidas. Nas soluções rotofiadas com poliestireno a 20 °C, o diâmetro médio aumentou de acordo com os solventes utilizados conforme apresentado a seguir, THF < CHCl<sub>3</sub> < CHCl<sub>3</sub>/THF < THF/DMF < CHCl<sub>3</sub>/DMF < DMF.

Conforme a temperatura é elevada para 30 °C, essa relação se inverte, DMF < THF/DMF < CHCl<sub>3</sub>/THF < THF < CHCl<sub>3</sub>/DMF < CHCl<sub>3</sub>. Esse comportamento pode ser justificado devido a solventes com menor temperatura de ebulição e maior pressão de vapor, gerarem soluções com maior instabilidade a essa temperatura, uma vez que o solvente difunde e evapora muito rapidamente, aumentando a instabilidade do jato e possivelmente rompendo esse com maior frequência. Essa hipótese pode ser evidenciada novamente nas fibras produzidas a temperatura de 40 °C, THF/DMF < DMF < THF < CHCl<sub>3</sub>/THF < CHCl<sub>3</sub>/DMF < CHCl<sub>3</sub>.

Dessa forma o conhecimento do comportamento das fibras em relação as variáveis tipo de solvente e temperatura permitem que seja possível programar o

diâmetro médio e a morfologia das fibras de acordo com a necessidade de aplicação.

## 6. CONCLUSÃO

Foi possível produzir fibras de poliestireno por rotofiação empregando variações na massa molar, solventes e temperatura, e avaliar seu efeito no diâmetro médio de fibras, número de beads e proporção de *beads* por área.

Em termos de diâmetro médio de fibras, os grupos produzidos com EPS podem ser categorizados como microfibras (1086 - 2829 nm), enquanto o PS possui grupos com fibras sub-micro e micrométricas (516 - 1387 nm). Esse resultado demonstra uma proporcionalidade entre o diâmetro médio das fibras de poliestireno produzidas por rotofiação e a massa molar do polímero. A massa molar aparenta ser inversamente proporcional ao número de beads presentes nas fibras, porém essa variável é inversamente proporcional a massa molar. Morfologicamente, apenas o grupo EPS-CHCl<sub>3</sub>/THF-20 apresentou uma morfologia praticamente isenta de *beads* com fibras contínuas.

A combinação de solventes utilizada na solução polimérica é uma variável independente de interpretação complexa, pois altera a solução em características que são chave nos principais fatores que governam o jato fluido durante o estiramento, tais como tensão superficial e instabilidade Rayleigh. Em geral foi possível observar que o THF produziu fibras com diâmetros médios menores. A temperatura foi a variável independente de maior complexidade para análise de efeito nas variáveis dependentes. Para os grupos produzidos com EPS, em geral a temperatura aparenta aumentar o diâmetro médio das fibras obtidas. Para o PS, esta aparenta reduzi-lo, à exceção dos grupos contendo clorofórmio como solvente. A temperatura possui correlação mais evidente com o percentual de *beads* por área, onde aparenta ser inversamente proporcional para a maioria dos grupos.

Os resultados apresentados também enfatizam a complexidade dos processos formadores de fibras e propõem de forma inédita uma nova maneira de avaliar os defeitos presentes nas fibras produzidas por esses processos. A contagem de beads por área total aparenta ser mais representativo em relação aos diversos tipos diferentes de defeitos encontrados em fibras produzidas por rotofiação.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos neste trabalho, os seguintes estudos são sugeridos:

- Refazer a viscosidade dos grupos com EPS;
- Analisar a viscosidade das soluções poliméricas a 30 e 40 °C;
- Analisar a tensão superficial das soluções poliméricas a 30 e 40 °C;
- Avaliar concentração poliméricas com os solventes avaliados na concentração de  $6 < c < 9$ ;
- Avaliar a produção de fibras de diferentes polímeros utilizando o equipamento construído;
- Avaliar a aplicação das fibras de PS como absorvente de óleo.

## Referências

- \_\_\_\_\_. Properties, Engineering and Applications of Polymeric Nanofibers: Current Research and Future Advances. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 26, n. 4, p. 417-425, Dec 2012.
- ABDAL-HAY, A. et al. In Vitro Deposition of Ca-P Nanoparticles on Air Jet Spinning Nylon 6 Nanofibers Scaffold For Bone Tissue Engineering. *Applied Surface Science*, v. 307, n. 0, p. 69-76, 7/15/ 2014.
- ACAR, H. et al. Self-Assembled Peptide Nanofiber Templated One-Dimensional Gold Nanostructures Exhibiting Resistive Switching. *Langmuir*, v. 28, n. 47, p. 16347-16354, Nov 2012.
- AHMADIPOURROUDPOSHT, M. et al. Application of response surface methodology in optimization of electrospinning process to fabricate (ferrofluid/polyvinyl alcohol) magnetic nanofibers. *Materials Science and Engineering: C*, v. 50, n. 0, p. 234-241, 5/1/ 2015.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, v. 356, n. 0, p. 15-30, 1/15/ 2015. ISSN 0011-9164.
- ANDRADY, A.L. Electrospinning basics. In: **Science and technology of polymer nanofibers**. ANDRADY, A.L (Org.). Hoboken, John Wiley & Sons Inc., 2008, p. 57-58.
- BADROSSAMAY, M. R. et al. Nanofiber Assembly by Rotary Jet-Spinning. *Nano Letters*, v. 10, n. 6, p. 2257-2261, Jun 2010.
- BAKER, S. C. et al. Characterisation of electrospun polystyrene scaffolds for three-dimensional in vitro biological studies. *Biomaterials*, v. 27, n. 16, p. 3136-3146, Jun 2006.
- BECKER, L. E.; MCKINLEY, G. H. The stability of viscoelastic creeping plane shear flows with viscous heating. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 92, n. 2-3, p. 109-133, 8/31/ 2000.
- BERGSHOEF, M. M.; VANCSO, G. J. Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement. *Advanced Materials*, v. 11, n. 16, p. 1362-1365, Nov 10 1999.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 5// 2010.
- BHATTACHARJEE, P. K.; RUTLEDGE, G. C. 1.127 - Electrospinning and Polymer Nanofibers: Process Fundamentals. In: DUCHEYNE, P. (Ed.). *Comprehensive Biomaterials*. Oxford: Elsevier, 2011.

BONIFAZI, G. et al. A new hyperspectral imaging based device for quality control in plastic recycling. Conference on Optical Sensors, 2013, Prague, CZECH REPUBLIC. 2013, Apr 15-17.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Characterization of Composites Based on Recycled Expanded Polystyrene Reinforced with Curaua Fibers. Journal of Applied Polymer Science, v. 128, n. 1, p. 653-659, Apr 5 2013.

BUZGO, M. et al. Emulsion centrifugal spinning for production of 3D drug releasing nanofibres with core/shell structure. **RSC Advances**, v. 7, n. 3, p. 1215-1228, 2017.

CASPER, C. L. et al. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, v. 37, n. 2, p. 573-578, Jan 2004.

CAULKINS, J., C. DE ARRUDA. Identificação de genes envolvidos na síntese de polihidroxialcanoatos em *Burkholderia cepacia* linhagem IPT64. 2008. 47 (Doutorado). Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo USP, São Paulo.

CHAUHAN, R. S. et al. Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction yield at low temperatures. *Waste Management*, v. 28, n. 11, p. 2140-2145, Nov 2008.

CHEN, M. et al. Magnetic electrospun fluorescent polyvinylpyrrolidone nanocomposite fibers. *Polymer*, v. 53, n. 20, p. 4501-4511, 9/12/ 2012.

CHO, D. et al. Further improvement of air filtration efficiency of cellulose filters coated with nanofibers via inclusion of electrostatically active nanoparticles. *Polymer*, v. 54, n. 9, p. 2364-2372, 4/19/ 2013.

CHUN, I. S. et al. Carbon nanofibers from polyacrylonitrile and mesophase pitch. 1998. Carbon nanofibers from polyacrylonitrile and mesophase pitch (vol 31, pg 36, 1999). *Journal of Advanced Materials*, v. 31, n. 4, p. 7-7, Oct 1999.

COZMUTA, I.; BLANCO, M.; GODDARD, W. A., III. Gas sorption and barrier properties of polymeric membranes from molecular dynamics and Monte Carlo simulations. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 234, Aug 19 2007.

CROWLEY, J. M. et al. Electrostatic control of flow-induced smearing in the transfer of liquid ink images. *Journal of Electrostatics*, v. 40-1, p. 585-590, Jun 1997.

DE GENNES, P. G. *Macromolecules and Liquid Crystals: Reflections on Certain Lines of Research*. In: LIEBERT, L. (Ed.). *Liquid Crystals*: Academic Press, 1978.

DEITZEL, J. M. et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, v. 42, n. 1, p. 261-272, Jan 2001.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, v. 35, n. 2–3, p. 151-160, 8// 1995.

DOSUNMU, O. O. et al. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. *Nanotechnology*, v. 17, n. 4, p. 1123-1127, Feb 28 2006.

ELLISON, C. J. et al. Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer*, v. 48, n. 11, p. 3306-3316, 5/21/ 2007.

FAUZI, A. et al. Rotary forcespun styrofoam fibers as a soilless growing medium. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, p. 020019, 2016.

FENG, J. J. The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. *Physics of Fluids*, v. 14, n. 11, p. 3912-3926, Nov 2002.

FENG, L. et al. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 41, n. 7, p. 1221-+, 2002. ISSN 1433-7851. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000174812400027 >.

FLORY, P. J. Molecular theory of rubber elasticity. *Polymer*, v. 20, n. 11, p. 1317-1320, 11// 1979.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 7// 1999.

FRIDRIKH, S. V. et al. Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 14, Apr 11 2003.

GENG, X. Y.; KWON, O. H.; JANG, J. H. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, v. 26, n. 27, p. 5427-5432, Sep 2005.

GHAREHKHANI, S. et al. Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 115, n. 0, p. 785-803, 2015.

GIBSON, P. W. et al. Application of Nanofiber Technology to Nonwoven Thermal Insulation. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 2, n. 2, p. 32-40, 2007.

GOLECKI, H. M. et al. Effect of Solvent Evaporation on Fiber Morphology in Rotary Jet Spinning. *Langmuir*, v. 30, n. 44, p. 13369-13374, 2014.

GUPTA, P. et al. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, v. 46, n. 13, p. 4799-4810, Jun 2005.

GUTIÉRREZ, C. et al. Preparation and characterization of polystyrene foams from limonene solutions. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 88, n. 0, p. 92-104, 4// 2014.

HAGHI, A. K.; AKBARI, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, v. 204, n. 6, p. 1830-1834, Jun 2007.

HASSAN, M. A. et al. Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties. *Journal of Membrane Science*, v. 427, n. 0, p. 336-344, 2013.

HOHMAN, M. M. et al. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of Fluids*, v. 13, n. 8, p. 2201-2220, Aug 2001.

HOU, T. et al. Highly porous fibers prepared by centrifugal spinning. **Materials & Design**, v. 114, p. 303-311, 2017.

HROMÁDKO, L. et al. SiO<sub>2</sub> Fibers by Centrifugal Spinning with Excellent Textural Properties and Water Adsorption Performance. **ACS Omega**, v. 2, n. 8, p. 5052-5059, 2017.

HUANG, Z. M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

JARUSUWANNAPOOM, T. et al. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 3, p. 409-421, Mar 2005.

JIANG, Y.-N.; MO, H.-Y.; YU, D.-G. Electrospun drug-loaded core–sheath PVP/zein nanofibers for biphasic drug release. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 438, n. 1–2, p. 232-239, 2012

JIRSAK, O. et al. Polyamic Acid Nanofibers Produced by Needleless Electrospinning. *Journal of Nanomaterials*, 2010.

KALAYCI, V. E. et al. Charge consequences in electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. *Polymer*, v. 46, n. 18, p. 7191-7200, 2005.

KHANLOU, H. M. et al. Multi-response analysis in the processing of poly (methyl methacrylate) nano-fibres membrane by electrospinning based on response surface methodology: Fibre diameter and bead formation. *Measurement*, v. 65, n. 0, p. 193-206, 2015.

KIM, G.; CHO, Y.-S.; KIM, W. D. Stability analysis for multi jets electrospinning process modified with a cylindrical electrode. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 9, p. 2031-2038, 2006.

KOSTAKOVA, E. K. et al. Crystallinity of Electrospun and Centrifugal Spun Polycaprolactone Fibers: A Comparative Study. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

KRIFA, M.; HAMMAMI, M. A.; WU, H. Occurrence and morphology of bead-on-string structures in centrifugal forcespun PA6 fibers. **The Journal of The Textile Institute**, v. 106, n. 3, p. 284-294, 2015.

KWON, Y. K. et al. Melting and heat capacity of gel-spun, ultra-high molar mass polyethylene fibers. *Polymer*, v. 41, n. 16, p. 6237-6249, 2000.

LEUNG, W. W.-F.; HUNG, C.-H.; YUEN, P.-T. Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate. *Separation and Purification Technology*, v. 71, n. 1, p. 30-37, 2010.

LI, D.; XIA, Y. N. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials*, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LI, W. J.; JIANG, Y. J.; TUAN, R. S. Chondrocyte phenotype in engineered fibrous matrix is regulated by fiber size. *Tissue Engineering*, v. 12, n. 7, p. 1775-1785, Jul 2006. ISSN 1076-3279. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000239571800006 >.

LI, Y. et al. Preparation of SiO<sub>2</sub>/PS superhydrophobic fibers with bionic controllable micro–nano structure via centrifugal spinning. **RSC Advances**, v. 7, n. 18, p. 11041-11048, 2017.

LIU, G. 5.08 - Chemical Processing of Assembled Block Copolymers. In: WIEDERRECHT, D. L. A. D. S. P. (Ed.). *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Amsterdam: Academic Press, 2011.

LIU, G. J. et al. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers - Preparation, characterization, and liquid crystalline properties. *Chemistry-a European Journal*, v. 5, n. 9, p. 2740-2749, 1999.

LIU, G. J. et al. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers - Preparation, characterization, and liquid crystalline properties. *Chemistry-a European Journal*, v. 5, n. 9, p. 2740-2749, Sep 1999.

LIU, Y.; HE, J.-H. Bubble electrospinning for mass production of nanofibers. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, v. 8, n. 3, p. 393-396, 2007.

LU, Y. et al. Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process. *European Polymer Journal*, v. 49, n. 12, p. 3834-3845, 2013.

LV, R. et al. Poly (vinylidene fluoride)/poly (acrylonitrile) blend fibrous membranes by centrifugal spinning for high-performance lithium ion battery separators. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 8, 2017.

MA, P. X.; ZHANG, R. Y. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 46, n. 1, p. 60-72, Jul 1999. ISSN 0021-9304. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000080365900007 >.

- MARANO, S. et al. Microfibrous Solid Dispersions of Poorly Water-Soluble Drugs Produced via Centrifugal Spinning: Unexpected Dissolution Behavior on Recrystallization. **Molecular pharmaceuticals**, v. 14, n. 5, p. 1666-1680, 2017.
- MARTIN, C. R. Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chemistry of Materials*, v. 8, n. 8, p. 1739-1746, 1996.
- MCKEE, M. G. et al. Phospholipid nonwoven electrospun membranes. *Science*, v. 311, n. 5759, p. 353-355, Jan 2006.
- MELLADO, P. et al. A simple model for nanofiber formation by rotary jet-spinning. *Applied Physics Letters*, v. 99, n. 20, 2011.
- MIHUT, D. M.; LOZANO, K.; FOLTZ, H. Fabrication and characterization of silver- and copper-coated Nylon 6 forcespun nanofibers by thermal evaporation. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 32, n. 6, p. 061401, 2014.
- MIKHEEV, A. Y. et al. Water-soluble filters from ultra-thin polyvinylpyrrolidone nanofibers. *Journal of Membrane Science*, v. 448, n. 0, p. 151-159, 12/15/ 2013.
- KRIFA, M.; YUAN, W. Morphology and pore size distribution of electrospun and centrifugal forcespun nylon 6 nanofiber membranes. **Textile Research Journal**, v. 86, n. 12, p. 1294-1306, 2016.
- NAVA, R. et al. Centrifugal spinning: an alternative for large scale production of silicon-carbon composite nanofibers for lithium ion battery anodes. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 43, p. 29365-29372, 2016.
- NAIN, A. S. et al. POLYMERIC MICRO/NANOFIBER MANUFACTURING AND MECHANICAL CHARACTERIZATION. *Proceedings of the Asme International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Vol 13, Pts a and B, p. 295-303, 2009.
- NOROOZI, S., ALAMDARI, H., ARNE, W., LARSON, R., & TAGHAVI, S. . Regularized string model for nanofibre formation in centrifugal spinning methods. *Journal of Fluid Mechanics*, 822, 202-234, 2017.
- O'HAIRE, T.; RUSSELL, S. J.; CARR, C. M. Centrifugal melt spinning of polyvinylpyrrolidone (PVP)/triacontene copolymer fibres. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 16, p. 7512-7522, 2016.
- ONDARCUHU, T.; JOACHIM, C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. *Europhysics Letters*, v. 42, n. 2, p. 215-220, 1998.
- PADRON, S. et al. Experimental study of nanofiber production through forcespinning. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 2, 2013.

- PAGANOTTO, Gian Francesco dos Reis. **Construção de equipamento e aplicação da técnica de rotofiação para a síntese de fibras de EPS**. 2016. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.
- PARUCHURI, S.; BRENNER, M. P. Splitting of a liquid jet. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 13, 2007.
- PELIPENKO, J. et al. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 456, n. 1, p. 125-134, 11/1/ 2013.
- PELIPENKO, J.; KOCBEK, P.; KRISTL, J. Critical attributes of nanofibers: Preparation, drug loading, and tissue regeneration. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 484, n. 1–2, p. 57-74, 4/30/ 2015.
- PUTTHANARAT, S. et al. Electrospun Bombyx mori gland silk. *Polymer*, v. 47, n. 15, p. 5630-5632, 2006.
- RAGHAVAN, B.; SOTO, H.; LOZANO, K. Fabrication of Melt Spun Polypropylene Nanofibers by Forcespinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 8, n. 1, p. 52-60, 2013.
- REGEV, O. et al. The role of interfacial viscoelasticity in the stabilization of an electrospun jet. *Polymer*, v. 51, n. 12, p. 2611-2620, May 2010.
- REN, L.; KOTHA, S. P. Centrifugal jet spinning for highly efficient and large-scale fabrication of barium titanate nanofibers. **Materials letters**, v. 117, p. 153-157, 2014.
- RENEKER, D. H. et al. Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts. In: HASSAN AREF AND ERIK VAN DER, G. (Ed.). *Advances in Applied Mechanics: Elsevier*, v. Volume 41, 2007.
- RIGON, Guacira dos Reis. **Matrizes de compósitos de PLDLA com hidroxiapatita obtidas por rotofiação para utilização em engenharia tecidual**. 2013. 63f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia mecânica, Faculdade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- RON, L.; KOTHA, S. P. Centrifugal jet spinning for highly efficient and large-scale fabrication of barium titanate nanofibers. *Materials Letters*, v. 117, p. 153-157, 2014.
- ROSIC, R. et al. The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning. *European Polymer Journal*, v. 48, n. 8, p. 1374-1384, Aug 2012.
- RUBIN, M. B.; YARIN, A. L. On the relationship between phenomenological models for elastic-viscoplastic metals and polymeric liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 50, n. 1, p. 79-88, 1993.

SARKAR, K. et al. Electrospinning to Forcespinning™. *Materials Today*, v. 13, n. 11, p. 12-14, 2010.

SHIN, C. Filtration application from recycled expanded polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 302, n. 1, p. 267-271, Oct 2006.

SHIN, C.; CHASE, G. G.; RENEKER, D. H. Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 262, n. 1-3, p. 211-215, 7/15/ 2005.

SINHA-RAY, S. et al. Theoretical and experimental investigation of physical mechanisms responsible for polymer nanofiber formation in solution blowing. *Polymer*, v. 56, n. 0, p. 452-463, 2015.

SON, W. K. et al. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, v. 45, n. 9, p. 2959-2966, Apr 2004.

SPIVAK, A. F.; DZENIS, Y. A.; RENEKER, D. H. A model of steady state jet in the electrospinning process. *Mechanics Research Communications*, v. 27, n. 1, p. 37-42, 2000.

SRIVASTAVA, Y.; MARQUEZ, M.; THORSEN, T. Multijet electrospinning of conducting nanofibers from microfluidic manifolds. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, n. 5, p. 3171-3178, 2007.

STELTER, M.; BRENN, G. Validation and application of a novel elongational device for polymer solutions. *Journal of Rheology*, v. 44, n. 3, p. 595-616, 2000.

SUN, T. et al. Self-organization of skin cells in three-dimensional electrospun polystyrene scaffolds. *Tissue Engineering*, v. 11, n. 7-8, p. 1023-1033, Jul 2005.

THERON, S. A. et al. Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling. *Polymer*, v. 46, n. 9, p. 2889-2899, 2005.

THERON, S. A.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, v. 45, n. 6, p. 2017-2030, 2004.

TIWARI, M. K. et al. Elongational and shear rheology of carbon nanotube suspensions. *Rheologica Acta*, v. 48, n. 6, p. 597-609, 2009.

TOMASZEWSKI, W.; SZADKOWSKI, M. Investigation of electrospinning with the use of a multi-jet electrospinning head. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, v. 13, n. 4, p. 22-26, 2005.

TRIPATANASUWAN, S.; ZHONG, Z.; RENEKER, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer*, v. 48, n. 19, p. 5742-5746, 9/10/ 2007.

VALIPOURI, A. et al. Experimental and numerical study on isolated and non-isolated jet behavior through centrifuge spinning system. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 69, n. 0, p. 93-101, 2015.

VARESANO, A. et al. Multi-jet nozzle electrospinning on textile substrates: observations on process and nanofibre mat deposition. *Polymer International*, v. 59, n. 12, p. 1606-1615, 2010.

VASEASHTA, A. Controlled formation of multiple Taylor cones in electrospinning process. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 9, 2007.

VELEIRINHO, B.; REI, M. F.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mats. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, v. 46, n. 5, p. 460-471, Mar 2008.

WANG, L. et al. Fabrication of polymer fiber scaffolds by centrifugal spinning for cell culture studies. *Microelectronic Engineering*, v. 88, n. 8, p. 1718-1721, 2011.

WANG, X. et al. Needleless Electrospinning of Uniform Nanofibers Using Spiral Coil Spinnerets. *Journal of Nanomaterials*, 2012.

WEI, Q.; TAO, D.; XU, Y. 1 - Nanofibers: principles and manufacture. In: WEI, Q. (Ed.). *Functional Nanofibers and their Applications*: Woodhead Publishing, 2012. p.3-21. ISBN 978-0-85709-069-0.

WEI, X. W. et al. Chapter 12 Biodegradable Polymers: Research and Applications. In: (Ed.). *A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis*: The Royal Society of Chemistry, 2011. p.365-387. ISBN 978-1-84973-151-5.

XIE, S.; ZENG, Y. Effects of Electric Field on Multineedle Electrospinning: Experiment and Simulation Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 14, p. 5336-5345, 2012.

XU, H. et al. A comparative study of jet formation in nozzle-and nozzle-less centrifugal spinning systems. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 23, p. 1547-1559, 2014.

YAN, X. B. et al. NO<sub>2</sub> gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 123, n. 1, p. 107-113, 4/10/ 2007.

YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. *Polymer*, v. 45, n. 9, p. 2977-2980, 2004.

YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. *Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers*: Cambridge University Press, 2014. ISBN 9781107060296.

- YILDIRIMER, L.; SEIFALIAN, A. M. Three-dimensional biomaterial degradation - Material choice, design and extrinsic factor considerations. *Biotechnology Advances*, v. 32, n. 5, p. 984-999, 2014.
- ZANDER, N. E.; Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 2, 2015.
- ZENG, W. R.; LI, S. F.; CHOW, W. K. Review on chemical reactions of burning Poly(methyl methacrylate) PMMA. *Journal of Fire Sciences*, v. 20, n. 5, p. 401-433, Sep 2002.
- ZHANG, X.; LU, Y. Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. **Polymer Reviews**, v. 54, n. 4, p. 677-701, 2014.
- ZHANG, C.; et al. Nanoporous polystyrene fibers functionalized by polyethyleneimine for enhanced formaldehyde sensing. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 152, n. 2, p. 316-323, Mar 1 2011.
- ZHANG, C. X. et al. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, v. 41, n. 3, p. 423-432, Mar 2005.
- ZHAO, J. et al. Development of nanofibrous scaffolds for vascular tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 56, p. 106-113, May 2013.
- ZHAO, H. et al. Microstructure and electrochemical properties of polyacrylonitrile-based carbon micro-and nanofibers fabricated by centrifugal spinning. **Chemical Physics Letters**, v. 684, p. 14-19, 2017.
- ZHU, H. et al. Evaluation of Electrospun Polyvinyl Chloride/Polystyrene Fibers As Sorbent Materials for Oil Spill Cleanup. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 10, p. 4527-4531, May 15 2011.
- ZUO, W. W. et al. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polymer Engineering and Science*, v. 45, n. 5, p. 704-709, May 2005.

## **Anexos**

## Anexo A - Cromatografia por permeação em gel do poliestireno

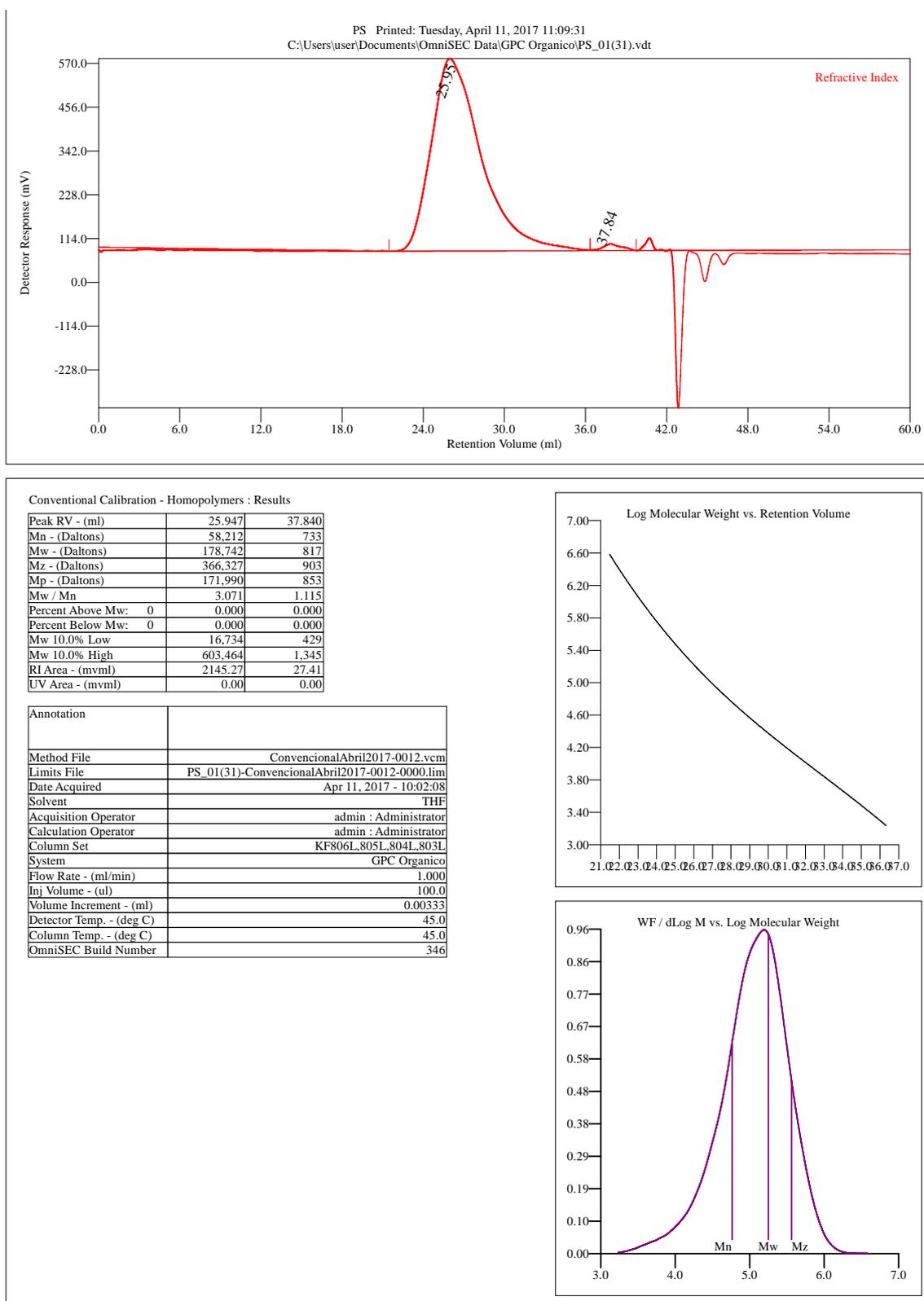


Figura 85 - Resultados de cromatografia por permeação em gel do poliestireno.

## Anexo B - Cromatografia por permeação em gel do poliestireno expandido

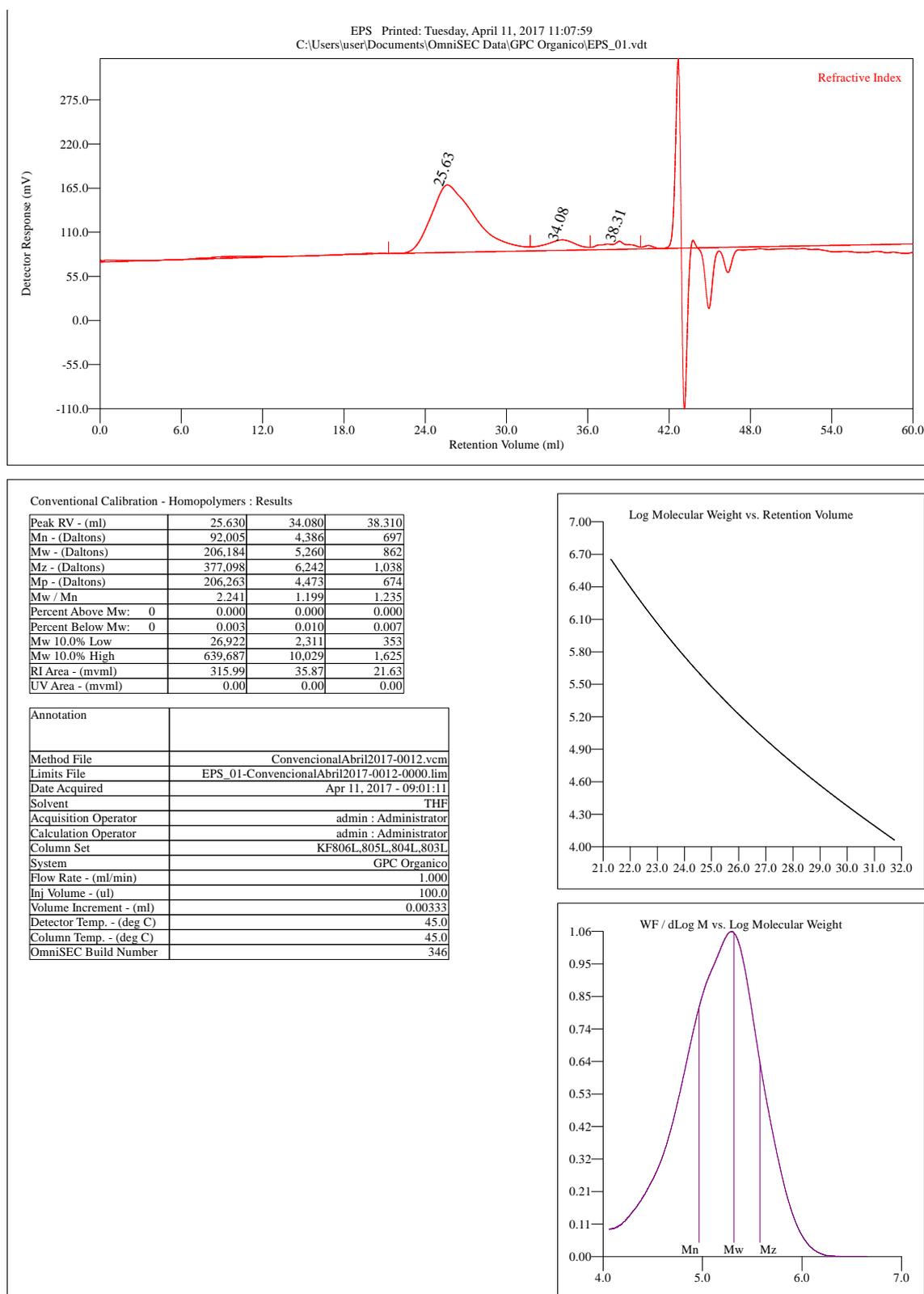


Figura 86 - Resultados de cromatografia por permeação em gel do poliestireno expandido.

### Anexo C - Análise estatística dos grupos avaliados no trabalho

Tabela 5 - Teste Tukey HSD Anova (A) e a Homogeneidade (B) para os grupos produzidos a 20 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova PS-20C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 53710,, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	634,22	585,00	1387,6	649,56	1274,8	984,44
2	THF	0,997558		0,000145	0,999993	0,000148	0,027407
3	DMF	0,000145	0,000145		0,000145	0,904718	0,007250
4	CHCl3/THF	0,999993	0,991231	0,000145		0,000151	0,039295
5	CHCl3/DMF	0,000148	0,000145	0,904718	0,000151		0,103300
6	THF/DMF	0,027407	0,007976	0,007250	0,039295	0,103300	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova PS-20C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 53710,, df = 48,000					
Cell No.	Solvente	Diâmetro Mean	1	2	3
2	THF	585,000	****		
1	CHCl3	634,222	****		
4	CHCl3/THF	649,556	****		
6	THF/DMF	984,444		****	
5	CHCl3/DMF	1274,778		****	****
3	DMF	1387,556			****

Tabela 6 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de PS produzidos a 20 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable % beads (Anova PS-20C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 59,263, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	15,443	22,932	34,220	31,665	33,103	38,265
2	THF	0,323462		0,323462	0,000197	0,000771	0,000303
3	DMF	0,000197	0,035037		0,980633	0,999640	0,872956
4	CHCl3/THF	0,000771	0,174566	0,980633		0,998712	0,463896
5	CHCl3/DMF	0,000303	0,074335	0,999640	0,998712		0,713498
6	THF/DMF	0,000145	0,001520	0,872956	0,463896	0,713498	

(b)

Tukey HSD test; variable % beads (Anova PS-20C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 59,263, df = 48,000					
Cell No.	Solvente	% beads Mean	1	2	3
1	CHCl3	15,44339			****
2	THF	22,93156		****	****
4	CHCl3/THF	31,66488	****	****	
5	CHCl3/DMF	33,10310	****	****	
3	DMF	34,21977	****		
6	THF/DMF	38,26499	****		

Tabela 7 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova PS-30C) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 23616,, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	1152,7	799,67	680,78	781,11	842,11	707,44
2	THF	0,000300		0,000300	0,000145	0,000207	0,001275
3	DMF	0,000145	0,576259		0,735658	0,244797	0,999109
4	CHCl3/THF	0,000207	0,999854	0,735658		0,958013	0,910069
5	CHCl3/DMF	0,001275	0,991566	0,244797	0,958013		0,439323
6	THF/DMF	0,000146	0,798004	0,999109	0,910069	0,439323	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova PS-30C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 23616,, df = 48,000				
Cell No.	Solvente	Diâmetro Mean	1	2
3	DMF	680,778	****	
6	THF	707,444	****	
4	CHCl3/THF	781,111	****	
2	THF	799,667	****	
5	CHCl3/DMF	842,111	****	
1	CHCl3	1152,667		****

Tabela 8 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de PS produzidos a 30 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable % beads (Anova PS-30C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 52,927, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	25,373	0,893280	0,769022	0,086961	0,923870	0,021958
2	THF	0,893280	21,725	0,180343	0,557152	0,999999	0,245232
3	DMF	0,769022	0,180343		0,002461	0,213842	0,000534
4	CHCl3/THF	0,086961	0,557152	0,002461		0,500433	0,993456
5	CHCl3/DMF	0,923870	0,999999	0,213842	0,500433		0,208203
6	THF/DMF	0,021958	0,245232	0,000534	0,993456	0,208203	

(b)

Tukey HSD test; variable % beads (Anova PS-30C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 52,927, df = 48,000					
Cell No.	Solvente	% beads Mean	1	2	3
6	THF/DMF	14,09105	****		
4	CHCl3/THF	15,99481	****	****	
2	THF	21,72538	****	****	****
5	CHCl3/DMF	22,03118	****	****	****
1	CHCl3	25,37291		****	****
3	DMF	29,92240			****

Tabela 9 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova PS-40C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 17487, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	1372,9	530,00	528,44	638,44	648,56	516,67
2	THF	0,000145	0,000145	0,000145	0,000145	0,000145	0,000145
3	DMF	0,000145	1,000000		0,513361	0,413668	0,999940
4	CHCl3/THF	0,000145	0,513361	0,497612		0,999985	0,383640
5	CHCl3/DMF	0,000145	0,413668	0,399048	0,999985		0,296829
6	THF/DMF	0,000145	0,999940	0,999967	0,383640	0,296829	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova PS-40C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 17487, df = 48,000				
Cell No.	Solvente	Diâmetro Mean	1	2
6	THF/DMF	516,667	****	
3	DMF	528,444	****	
2	THF	530,000	****	
4	CHCl3/THF	638,444	****	
5	CHCl3/DMF	648,556	****	
1	CHCl3	1372,889		****

Tabela 10 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de PS produzidos a 40 °C em relação a proporção de defeitos por área nas fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable % Beads (Anova PS-40C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 36,697, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	24,681	0,995534	0,999786	1,000000	0,948490	0,999837
2	THF	0,995534		0,999904	0,997118	0,728963	0,999870
3	DMF	0,999786	0,999904		0,999911	0,852789	1,000000
4	CHCl3/THF	1,000000	0,997118	0,999911		0,936832	0,999936
5	CHCl3/DMF	0,948490	0,728963	0,852789	0,936832		0,859404
6	THF/DMF	0,999837	0,999870	1,000000	0,999936	0,859404	

(b)

Tukey HSD test; variable % Beads (Anova PS-40C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 36,697, df = 48,000			
Cell No.	Solvente	% Beads Mean	1
5	CHCl3/DMF	22,15578	****
1	CHCl3	24,68141	****
4	CHCl3/THF	24,81115	****
6	THF/DMF	25,42926	****
3	DMF	25,47162	****
2	THF	26,14346	****

Tabela 11 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de EPS produzidos a 20 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova EPS 20C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 64237,, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	1086,2	1098,2	1630,7	1155,3	2717,8	2196,0
2	THF	0,999999		0,000617	0,992049	0,000145	0,000145
3	DMF	0,000617	0,000799		0,003131	0,000145	0,000404
4	CHCl3/THF	0,992049	0,996767	0,003131		0,000145	0,000145
5	CHCl3/DMF	0,000145	0,000145	0,000145	0,000145		0,001018
6	THF/DMF	0,000145	0,000145	0,000404	0,000145	0,001018	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova EPS 20C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 64237,, df = 48,000						
Cell No.	Solvente	Diâmetro Mean	1	2	3	4
1	CHCl3	1086,222	****			
2	THF	1098,222	****			
4	CHCl3/THF	1155,333	****			
3	DMF	1630,667		****		
6	THF/DMF	2196,000			****	
5	CHCl3/DMF	2717,778				****

Tabela 12 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de EPS produzidos a 20 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (Anova EPS 20C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 91,446, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	13,797	21,027	51,276	2,9992	16,004	20,498
2	THF	0,600136		0,000145	0,178478	0,996381	0,674400
3	DMF	0,000145	0,000145		0,002947	0,873107	0,999997
4	CHCl3/THF	0,178478	0,002947	0,000145		0,061258	0,004150
5	CHCl3/DMF	0,996381	0,873107	0,000145	0,061258		0,916751
6	THF/DMF	0,674400	0,999997	0,000145	0,004150	0,916751	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (Anova EPS 20C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 91,446, df = 48,000					
Cell No.	Solvente	%Beads Mean	1	2	3
4	CHCl3/THF	2,99917			****
1	CHCl3	13,79694	****		****
5	CHCl3/DMF	16,00381	****		****
6	THF/DMF	20,49765	****		
2	THF	21,02716	****		
3	DMF	51,27618			****

Tabela 13 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova EPS-30Csta.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 2022E2, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	1855,6	1398,6	1096,6	1787,4	2532,9	2829,0
2	THF	0,277179		0,009881	0,999555	0,028129	0,000565
3	DMF	0,009881	0,712018		0,023774	0,000145	0,000145
4	CHCl3/THF	0,999555	0,454003	0,023774		0,011821	0,000279
5	CHCl3/DMF	0,028129	0,000172	0,000145	0,011821		0,728559
6	THF/DMF	0,000565	0,000145	0,000145	0,000279	0,728559	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova EPS-30Csta.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 2022E2, df = 48,000					
Cell No.	Solvente	Diâmetro Mean	1	2	3
3	DMF	1096,556			****
2	THF	1398,556	****		****
4	CHCl3/THF	1787,444	****		
1	CHCl3	1855,556	****		
5	CHCl3/DMF	2532,889			****
6	THF/DMF	2829,000			****

Tabela 14 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de EPS produzidos a 30 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (Anova EPS-30Csta.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 24,541, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	3,6401	14,442	28,367	3,8844	6,6044	4,7291
2	THF	0,000522		0,000147	0,000675	0,018372	0,001840
3	DMF	0,000145	0,000147		0,000145	0,000145	0,000145
4	CHCl3/THF	0,999998	0,000675	0,000145		0,851167	0,999181
5	CHCl3/DMF	0,799933	0,018372	0,000145	0,851167		0,965641
6	THF/DMF	0,997124	0,001840	0,000145	0,999181	0,965641	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (Anova EPS-30Csta.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 24,541, df = 48,000					
Cell No.	Solvente	%Beads Mean	1	2	3
1	CHCl3	3,64005	****		
4	CHCl3/THF	3,88441	****		
6	THF/DMF	4,72909	****		
5	CHCl3/DMF	6,60436	****		
2	THF	14,44189		****	
3	DMF	28,36667			****

Tabela 15 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova EPS 40C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1483E2, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	1645,0	1281,6	2706,8	1759,8	2139,9	1665,2
2	THF	0,356484		0,000145	0,988061	0,088649	0,999998
3	DMF	0,000149	0,000145		0,000190	0,033973	0,000151
4	CHCl3/THF	0,988061	0,108713	0,000190		0,307837	0,995160
5	CHCl3/DMF	0,088649	0,000408	0,033973	0,307837		0,113442
6	THF/DMF	0,999998	0,298003	0,000151	0,995160	0,113442	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (Anova EPS 40C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 1483E2, df = 48,000					
Cell No.	Solvente	Diâmetro Mean	1	2	3
2	THF	1281,556	****		
1	CHCl3	1645,000	****	****	
6	THF/DMF	1665,222	****	****	
4	CHCl3/THF	1759,778	****	****	
5	CHCl3/DMF	2139,889		****	
3	DMF	2706,778			****

Tabela 16 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de EPS produzidos a 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (Anova EPS 40C.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 37,191, df = 48,000							
Cell No.	Solvente	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	CHCl3	8,0609	12,745	13,454	6,9972	6,9341	7,0092
2	THF	0,583749		0,999879	0,357878	0,345814	0,360176
3	DMF	0,429051	0,999879		0,236595	0,227323	0,238382
4	CHCl3/THF	0,999087	0,357878	0,236595		1,000000	1,000000
5	CHCl3/DMF	0,998779	0,345814	0,227323	1,000000		1,000000
6	THF/DMF	0,999135	0,360176	0,238382	1,000000	1,000000	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (Anova EPS 40C.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 37,191, df = 48,000			
Cell No.	Solvente	%Beads Mean	1
5	CHCl3/DMF	6,93414	****
4	CHCl3/THF	6,99725	****
6	THF/DMF	7,00922	****
1	CHCl3	8,06089	****
2	THF	12,74537	****
3	DMF	13,45412	****

Tabela 17 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS clorofórmio - temperaturas.sta)				
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests				
Error: Between MS = 28887,, df = 24,000				
Cell No.	Temperatura-PS-CHC I3	{1}	{2}	{3}
1	20	634,22	1152,7	1372,9
2	30	0,000131		0,029166
3	40	0,000129	0,029166	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS clorofórmio - temperaturas.sta)					
Homogenous Groups, alpha = ,05000					
Error: Between MS = 28887,, df = 24,000					
Cell No.	Temperatura-PS-CHC I3	Diâmetro Mean	1	2	3
1	20	634,222	****		
2	30	1152,667		****	
3	40	1372,889			****

Tabela 18 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de clorofórmio e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS clorofórmio - temperaturas.sta)				
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests				
Error: Between MS = 129,93, df = 24,000				
Cell No.	Temperatura-PS-CHC I3	{1}	{2}	{3}
1	20	15,443	25,373	24,681
2	30	0,175928		0,991006
3	40	0,218860	0,991006	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS clorofórmio - temperaturas.sta)				
Homogenous Groups, alpha = ,05000				
Error: Between MS = 129,93, df = 24,000				
Cell No.	Temperatura-PS-CHC I3	%Beads Mean	1	
1	20	15,44339	****	
3	40	24,68141	****	
2	30	25,37291	****	

Tabela 19 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS clorofórmio - temperaturas.sta)				
Approximate Probabilities for Post Hoc Tests				
Error: Between MS = 1118E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-clorofórmio temperatura	{1}	{2}	{3}
1	20	1086,2	1855,6	1645,0
2	30	0,000279		0,390010
3	40	0,004631	0,390010	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS clorofórmio - temperaturas.sta)				
Homogenous Groups, alpha = ,05000				
Error: Between MS = 1118E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-clorofórmio temperatura	Diâmetro Mean	1	2
1	20	1086,222		****
2	40	1645,000	****	
3	30	1855,556	****	

Tabela 20 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de clorofórmio e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a proporção de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS clorofórmio - temperaturas.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 64,130, df = 24,000				
Cell No.	EPS-clorofórmio temperatura	{1}	{2}	{3}
1	20	13,797	3,6401	8,0609
2	30	0,033122		0,481439
3	40	0,299934	0,481439	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS clorofórmio - temperaturas.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 64,130, df = 24,000				
Cell No.	EPS-clorofórmio temperatura	%Beads Mean	1	2
2	30	3,64005	****	
3	40	8,06089	****	****
1	20	13,79694		****

Tabela 21 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS THF - temperaturas.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 31270,, df = 24,000				
Cell No.	PS-THF-temperatur a	{1}	{2}	{3}
1	20	585,00	799,67	530,00
2	30	0,042483		0,009625
3	40	0,788767	0,009625	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS THF - temperaturas.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 31270,, df = 24,000				
Cell No.	PS-THF-temperatura	Diâmetro Mean	1	2
3	40	530,0000	****	
1	20	585,0000	****	
2	30	799,6667		****

Tabela 22 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS THF - temperaturas.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 38,162, df = 24,000				
Cell No.	PS-THF-temperatur a	{1}	{2}	{3}
1	20	22,932	21,725	26,143
2	30	0,910202		0,300978
3	40	0,521628	0,300978	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS THF - temperaturas.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 38,162, df = 24,000				
Cell No.	PS-THF-temperatura	%Beads Mean	1	2
2	30	21,72538	****	
1	20	22,93156	****	
3	40	26,14346		****

Tabela 23 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS THF temperaturas.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 61422,, df = 24,000				
Cell No.	Temperatura	{1}	{2}	{3}
1	20	1098,2	1398,6	1281,6
2	30	0,042892		0,278070
3	40	0,278070	0,583149	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS THF temperaturas.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 61422,, df = 24,000				
Cell No.	Temperatura	Diâmetro Mean	1	2
1	20	1098,222	****	
3	40	1281,556	****	****
2	30	1398,556		****

Tabela 24 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Defeitos % (EPS THF temperaturas.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 42,360, df = 24,000				
Cell No.	Temperatura	{1}	{2}	{3}
1	20	21,027	14,442	12,745
2	30	0,101694	0,101694	0,846034
3	40	0,032494	0,846034	

(b)

Tukey HSD test; variable Defeitos % (EPS THF temperaturas.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 42,360, df = 24,000				
Cell No.	Temperatura	Defeitos % Mean	1	2
3	40	12,74537	****	
2	30	14,44189	****	****
1	20	21,02716		****

Tabela 25 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS DMF (temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 62456,, df = 24,000				
Cell No.	PS-DMF-Temperaturas	{1}	{2}	{3}
1	20	1387,6	680,78	528,44
2	30	0,000136		0,412751
3	40	0,000129	0,412751	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS DMF (temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 62456,, df = 24,000				
Cell No.	PS-DMF-Temperaturas	Diâmetro Mean	1	2
3	40	528,444	****	
2	30	680,778	****	
1	20	1387,556		****

Tabela 26 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS DMF (temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 24,712, df = 24,000				
Cell No.	PS-DMF-Temperaturas	{1}	{2}	{3}
1	20	34,220	0,180289	0,002951
2	30	0,180289		0,160744
3	40	0,002951	0,160744	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS DMF (temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 24,712, df = 24,000				
Cell No.	PS-DMF-Temperaturas	%Beads Mean	1	2
3	40	25,47162	****	
2	30	29,92240	****	****
1	20	34,21977		****

Tabela 27 - Teste Tukey HSD Anova (b) e a homogeneidade (b) para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-DMF (temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1393E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-DMF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
1	20	1630,7	0,015257	0,000134
2	30	0,015257		0,000129
3	40	0,000134	0,000129	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-DMF (temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 1393E2, df = 24,000					
Cell No.	EPS-DMF-temperaturas	Diâmetro Mean	1	2	3
2	30	1096,556	****		
1	20	1630,667		****	
3	40	2706,778			****

Tabela 28 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-DMF (temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 67,846, df = 24,000				
Cell No.	EPS-DMF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
1	20	51,276	0,000138	0,000129
2	30	0,000138		0,002290
3	40	0,000129	0,002290	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-DMF (temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 67,846, df = 24,000					
Cell No.	EPS-DMF-temperaturas	%Beads Mean	1	2	3
3	40	13,45412	****		
2	30	28,36667		****	
1	20	51,27618			****

Tabela 29 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS CHCl <sub>3</sub> -THF (temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 12450,, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> /THF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
		649,56	781,11	638,44
1	20		0,049700	0,975795
2	30	0,049700		0,031578
3	40	0,975795	0,031578	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS CHCl <sub>3</sub> -THF (temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 12450,, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> /THF-temperaturas	Diâmetro Mean	1	2
3	40	638,4444	****	
1	20	649,5556	****	
2	30	781,1111		****

Tabela 30 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/THF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS CHCl <sub>3</sub> -THF (temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 13,276, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> /THF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
		31,665	15,995	24,811
1	20		0,000129	0,001617
2	30	0,000129		0,000207
3	40	0,001617	0,000207	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS CHCl <sub>3</sub> -THF (temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 13,276, df = 24,000					
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> /THF-temperaturas	%Beads Mean	1	2	3
2	30	15,99481	****		
3	40	24,81115		****	
1	20	31,66488			****

Tabela 31 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1693E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
		1155,3	1787,4	1759,8
1	20		0,009095	0,012668
2	30	0,009095		0,988943
3	40	0,012668	0,988943	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 1693E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF-temperaturas	Diâmetro Mean	1	2
1	20	1155,333		****
3	40	1759,778	****	
2	30	1787,444	****	

Tabela 32 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/THF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 9,1077, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
		2,9992	3,8844	6,9972
1	20		0,809525	0,025425
2	30	0,809525		0,093804
3	40	0,025425	0,093804	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 9,1077, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -THF-temperaturas	%Beads Mean	1	2
1	20	2,999165	****	
2	30	3,884413	****	****
3	40	6,997247		****

Tabela 33 - Teste Tukey HSD Anova (A) e a homogeneidade (B) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 21831,, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
		1274,8	842,11	648,56
1	20		0,000133	0,000129
2	30	0,000133		0,027263
3	40	0,000129	0,027263	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 21831,, df = 24,000					
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	Diâmetro Mean	1	2	3
3	40	648,556	****		
2	30	842,111		****	
1	20	1274,778			****

Tabela 34 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 2,9294, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
		33,103	22,031	22,156
1	20		0,000129	0,000129
2	30	0,000129		0,987035
3	40	0,000129	0,987035	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 2,9294, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	%Beads Mean	1	2
2	30	22,03118	****	
3	40	22,15578	****	
1	20	33,10310		****

Tabela 35 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 2125E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
1	20	2717,8	0,675783	0,035445
2	30	0,675783		0,188325
3	40	0,035445	0,188325	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 2125E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	Diâmetro Mean	1	2
3	40	2139,889	****	
2	30	2532,889	****	****
1	20	2717,778		****

Tabela 36 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de CHCl<sub>3</sub>/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas.sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 119,46, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
1	20	6,6044	0,183278	0,997824
2	30	0,183278		0,204373
3	40	0,997824	0,204373	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas.sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 119,46, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	%Beads Mean	1	
1	20	6,60436	****	
3	40	6,93414	****	
2	30	16,00381	****	

Tabela 37 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS-THF-DMF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 32730,, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	{1}	{2}	{3}
1	20	984,44	0,009337	0,000162
2	30	0,009337		0,085222
3	40	0,000162	0,085222	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (PS-THF-DMF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 32730,, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl <sub>3</sub> -DMF-temperaturas	Diâmetro Mean	1	2
3	40	516,6667	****	
2	30	707,4444	****	
1	20	984,4444		****

Tabela 38 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de THF/DMF e PS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS-THF-DMF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 88,767, df = 24,000				
Cell No.	PS-CHCl3-DMF-temperaturas	{1} 38,265	{2} 14,091	{3} 25,429
1	20		0,000166	0,021252
2	30	0,000166		0,044550
3	40	0,021252	0,044550	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (PS-THF-DMF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 88,767, df = 24,000					
Cell No.	PS-CHCl3-DMF-temperaturas	%Beads Mean	1	2	3
2	30	14,09105	****		
3	40	25,42926		****	
1	20	38,26499			****

Tabela 39 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (b) para os grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação ao diâmetro médio das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-THF-DMF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1351E2, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl3-DMF-temperaturas	{1} 2196,0	{2} 2829,0	{3} 1665,2
1	20		0,003574	0,014310
2	30	0,003574		0,000130
3	40	0,014310	0,000130	

(b)

Tukey HSD test; variable Diâmetro (EPS-THF-DMF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 1351E2, df = 24,000					
Cell No.	EPS-CHCl3-DMF-temperaturas	Diâmetro Mean	1	2	3
3	40	1665,222	****		
1	20	2196,000		****	
2	30	2829,000			****

Tabela 40 - Teste Tukey HSD Anova (a) e a homogeneidade (a) para os grupos de THF/DMF e EPS produzidos a 20, 30 e 40 °C em relação a relação de defeitos por área das fibras.

(a)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-THF-DMF(temperaturas).sta) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 3,4524, df = 24,000				
Cell No.	EPS-CHCl3-DMF-temperaturas	{1} 20,498	{2} 4,7291	{3} 7,0092
1	20		0,000129	0,000129
2	30	0,000129		0,040007
3	40	0,000129	0,040007	

(b)

Tukey HSD test; variable %Beads (EPS-THF-DMF(temperaturas).sta) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = 3,4524, df = 24,000					
Cell No.	EPS-CHCl3-DMF-temperaturas	%Beads Mean	1	2	3
2	30	4,72909	****		
3	40	7,00922		****	
1	20	20,49765			****