



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

MEMBRANAS FILTRANTES DE NANOFIBRAS PRODUZIDAS PELO PROCESSO DE
ELECTROSPINNING

Eng. Bioquímico IGOR SEVERO GONÇALVES

PROF DR^a MICHELE GREQUE DE MORAIS
Orientadora

RIO GRANDE/RS
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

MEMBRANAS FILTRANTES DE NANOFIBRAS PRODUZIDAS PELO PROCESSO DE
ELECTROSPINNING

Eng. Bioquímico IGOR SEVERO GONÇALVES

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do título de mestre em Engenharia
e Ciência de Alimentos.

PROF DR^a MICHELE GREQUE DE MORAIS
Orientadora

RIO GRANDE/RS
2018

Ficha catalográfica

G635m Gonçalves, Igor Severo.
Membranas filtrantes de nanofibras produzidas pelo processo de
Electrospinning / Igor Severo Gonçalves. – 2018.
74 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de
Alimentos, Rio Grande/RS, 2018.

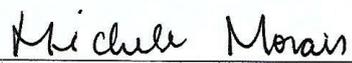
Orientadora: Dr^a. Michele Greque de Moraes.

1. Eficiência de retenção 2. Espessura 3. Membranas poliméricas
4. Microfiltração 5. Nanofibras I. Moraes, Michele Greque de
II. Título.

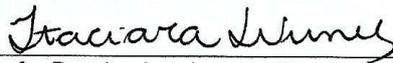
CDU 577.1

APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Igor Severo Gonçalves e aprovada em 05 de fevereiro de 2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



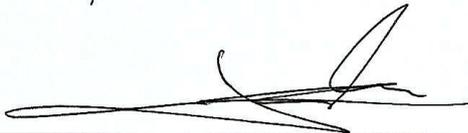
Profa. Dra. Michele Greque de Moraes – FURG



Profa. Dra. Itaciara Larroza Nunes - UFSC



Profa. Dra. Susana Juliano Kalil - FURG



Prof. Dr. Jorge Alberto Vieira Costa - FURG

Dedico este estudo à minha família por sempre
me apoiarem em todos os meus caminhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida, por todo aprendizado que tenho recebido ao longo da jornada acadêmica e forças nos momentos de dificuldades.

Aos meus pais e irmã pelo apoio, incentivo, conselho, dedicação em todas minhas caminhadas e pelo carinho por toda minha vida.

Aos meus padrinhos José Otávio e Magda por sempre estarem presentes e torcerem por todas minhas vitórias.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Michele Greque de Moraes pelas orientações, ensinamentos e incentivos ao longo de minha graduação e pós-graduação.

Aos Prof. Dr. Jorge Alberto Vieira Costa e Prof.^a Dr.^a Susana Juliano Kalil pelas sugestões e sábios conselhos e à banca por contribuírem neste estudo.

Aos amigos Adriano Arruda, Ana Luiza Terra, Bruno Menestrino, Carolina Gonçalves, Carolina Boeira, Carina Borba, Cleber Klasener, Eduarda Bracher, Gabriel da Rosa, Juliana Moreira, Luisa Sala, Luiza Moraes, Maria Augusta Silvello, Mayara Veiga, Rafael Remedi, Rejane Macedo, Sabrine Aquino e Tamiris Helena Pintos sempre dispostos a me aconselhar, ajudar, incentivar e garantir excelentes momentos que sempre serão lembrados.

Em especial os Laboratórios MiBi e LEB, desde a Iniciação Científica, Trabalho de Conclusão de Curso e Dissertação, pelo convívio e por sempre estarem dispostos a ajudar.

Ao CEME-SUL, e aos Laboratórios LAFQAT, LOU, LTA, Microbiologia e Biosseparações por todo auxílio para o desenvolvimento deste estudo.

À FURG e ao PPGECA pela estrutura e suporte para concretização deste estudo e à CAPES pelo apoio financeiro.

Obrigado a todos que passaram pelo meu caminho e deixaram conhecimento e admiração, e que direta ou indiretamente colaboraram neste estudo.

“A verdadeira viagem de descobrimento
não consiste em procurar novas
paisagens, mas em ter novos olhos.”
Marcel Proust

RESUMO

As membranas atuam como barreira na separação de duas fases distintas, geralmente sob uma força motriz como pressão ou gradiente de concentração. As membranas apresentam vantagens frente aos outros tipos de processos convencionais de separação, como baixo custo energético e de operação e alto rendimento do processo. São utilizadas no tratamento de resíduos, purificação e clarificação de água, concentração de compostos e bioprodutos. Membranas a partir de nanofibras poliméricas possuem estrutura interligada de poros que proporcionam a sua utilização na tecnologia de separações. Membranas podem ser desenvolvidas por *electrospinning* pois é possível a produção de nanofibras que variam o diâmetro e tamanho de poro entre escala nano e micrométrica. Este processo envolve a aplicação de um campo elétrico induzido por uma fonte de alimentação de alta tensão entre a solução polimérica e coletor. Nanofibras poliméricas são definidas como fibras sólidas que possuem uma dimensão em nanoescala apresentando características como elevada área superficial em relação ao volume, melhor desempenho mecânico e flexibilidade em comparação a qualquer outra forma do mesmo material. Assim, o objetivo deste estudo foi utilizar o processo de *electrospinning* para o desenvolvimento de membranas a partir de nanofibras poliméricas com potencial aplicação na separação de partículas. O polímero poliacrilonitrila (PAN) e modificações na taxa de alimentação, potencial elétrico, diferentes diâmetros de capilares e umidade relativa do ambiente foram estudados no desenvolvimento das nanofibras por *electrospinning*. Nanofibras de 580 ± 57 nm de diâmetro foram obtidas a partir de 10 % de poliacrilonitrila, taxa de alimentação de $500 \mu\text{L h}^{-1}$, potencial elétrico de 12 kV, diâmetro de capilar de 0,70 mm e umidade relativa de 60 %. As propriedades térmicas não diferiram da forma granular para as nanofibras. As membranas de nanofibras resultaram em material nanoestruturado hidrofílico, com porosidade em torno de 79,5 %, elevado fluxo de água pura $\sim 19500 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e resistência mecânica de $9,86 \pm 0,36$ N. A eficiência de filtração foi obtida com a retenção total das microalgas de $\sim 1,75 \mu\text{m}$ utilizando membrana de $146 \mu\text{m}$ de espessura. O processo de *electrospinning* proporciona a produção de membranas de nanofibras com potencial aplicabilidade na separação de microalgas em suspensão.

Palavras-chaves: Eficiência de retenção. Espessura. Membranas poliméricas. Microfiltração. Nanofibras.

FILTRATION MEMBRANES OF NANOFIBERS PRODUCED BY ELECTROSPINNING PROCESS

ABSTRACT

The membranes act as a barrier in the separation of two distinct phases, usually under a driving force such as pressure or concentration gradient. The membranes have advantages over other types of conventional separation processes, such as low energy and operating costs and high process efficiency. They are used in waste treatment, purification and clarification of water, concentration of compound and bioproducts. Membranes from polymeric nanofibers have interconnected structure of pores that provide their use in the separation technology. Membranes can be developed by electrospinning because it is possible to produce nanofibers that vary the diameter and pore size between nano and micrometer scale. This process involves the application of an electric field induced by a high voltage power supply between the polymer solution and the collector. Polymeric nanofibers are defined as solid fibers having a nanoscale dimension having characteristics such as high surface area in relation to volume, better mechanical performance and flexibility compared to any other form of the same material. Thus, the aim of this study was to use the electrospinning process for the development of membranes from polymer nanofibers with potential application in particle separation. Polyacrylonitrile polymer (PAN) and changes in feed rate, electrical potential, diameters of capillaries different and relative humidity were studied in the development of nanofibers by electrospinning. Nanofibers of 580 ± 57 nm in diameter were obtained from 10 % polyacrylonitrile, feed rate of $500 \mu\text{L h}^{-1}$, electric potential of 12 kV, diameter of capillary of 0.70 mm and relative humidity of 60 %. Thermal properties did not differ from granular to nanofibers. The nanofiber membranes resulted in hydrophilic nanostructured material with porosity around 79.5 %, high pure water flow $\sim 19500 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and mechanical strength of $9.86 \pm 0.36 \text{ N}$. The filtration efficiency was obtained with the total retention of microalgae of $\sim 1.75 \mu\text{m}$ using a membrane of 146 μm thickness. The electrospinning process provides the production of nanofibers membranes with potential applicability in the separation of microalgae in suspension.

Keywords: Efficiency of retention. Polymer membranes. Microfiltration. Nanofibers. Thickness.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos preliminares realizados variando potencial elétrico e capilares (aumento de 2500x).....	41
Tabela 2 - Produção de nanofibras de poliacrilonitrila obtidas utilizando 12 kV e diferentes taxas de alimentação (TA), diâmetros de capilares e umidade de 60% (aumento de 2500x) .	46
Tabela 3 - Produção de nanofibras de poliacrilonitrila obtidas utilizando 12 kV e diferentes taxas de alimentação (TA), diâmetros de capilares e umidade de 40% (aumento de 2500x) .	48
Tabela 4 - Espessura e porosidade das membranas a partir de diferentes volumes de solução de poliacrilonitrila.....	50
Tabela 5 - Força máxima no ponto de ruptura, força de perfuração e alongamento no ponto de ruptura das diferentes espessuras de membranas de nanofibras de poliacrilonitrila.	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de <i>electrospinning</i>	25
Figura 2 - Desenvolvimento de nanofibras utilizando potencial elétrico de 30 kV (a e b), 25 kV, 20 kV e 15 kV.....	42
Figura 3 - Nanofibras desenvolvidas utilizando potencial elétrico de 12 kV.....	42
Figura 4 - Nanofibras não uniformes desenvolvidas com concentrações de 8 % (a) e 9 % (b) de poliacrilonitrila.....	43
Figura 5 - Viscosidade das concentrações de 8 % (■), 9 % (●) e 10 % (▲) de poliacrilonitrila.	44
Figura 6 - Desenvolvimento das membranas utilizando taxa de alimentação de 800 $\mu\text{L h}^{-1}$...	45
Figura 7 - Fluxo de água pura para membranas de espessura de $\sim 150 \mu\text{m}$ (●) e $\sim 400 \mu\text{m}$ (■).	51
Figura 8 - Molhabilidade da superfície da membrana de poliacrilonitrila antes (a) e após (b) o depósito da gota de água.....	52
Figura 9 - <i>Chlorella fusca</i> LEB 111 (a) e histograma da distribuição do diâmetro da microalga (b).....	54
Figura 10 - Membranas de nanofibras utilizadas antes (a) e após (b) a filtração da microalga.	54
Figura 11 - Suspensão de microalga antes da filtração e após filtrada pelas membranas de 80 μm (a), 150 μm (b) e 400 μm (c) utilizadas na filtração.	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 NANOTECNOLOGIA	23
3.2 NANOFIBRAS	23
3.3 <i>ELECTROSPINNING</i>	24
3.3.1 Parâmetros da solução polimérica	26
3.3.2 Parâmetros do processo	27
3.3.3 Parâmetros ambientais	28
3.4 POLÍMERO	28
3.5 MEMBRANAS POLIMÉRICAS	29
3.5.1 Morfologia, força motriz e transporte da membrana	30
3.5.2 Processo de separação por membranas	30
3.5.3 Aplicação de membranas	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA E DESENVOLVIMENTO DAS NANOFIBRAS	35
4.2 DESENVOLVIMENTO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS, NANOFIBRAS E MEMBRANAS	36
4.3.1 Diâmetro e uniformidade das nanofibras	36
4.3.2 Degradação térmica e solvente residual das nanofibras	36
4.3.3 Temperatura de transição vítrea, temperatura do ponto de fusão e entalpia de fusão das nanofibras	36
4.3.4 Porosidade das membranas de nanofibras	37
4.3.5 Resistência mecânica e alongamento das membranas	37
4.3.6 Molhabilidade das membranas	38
4.4 TESTE DE FILTRAÇÃO COM AS MEMBRANAS DESENVOLVIDAS	38
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 <i>ELECTROSPINNING</i> NO DESENVOLVIMENTO DAS NANOFIBRAS	41
5.1.1 Propriedades térmicas das nanofibras	49
5.2 DESENVOLVIMENTO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE NANOFIBRAS ...	49
5.2.1 Fluxo de água pelas membranas	50
5.2.2 Molhabilidade das membranas de poliacrilonitrila	52
5.2.3 Propriedades mecânicas das membranas desenvolvidas	52
5.3 SISTEMA DE FILTRAÇÃO	53
6 CONCLUSÃO	57
7 PROPOSTAS FUTURAS	58

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
APÊNDICE 1: Desenvolvimento de nanofibras utilizando potencial elétrico de 25 kV (a), 20 kV (b) e 15 kV (c).	69
APÊNDICE 2: Análise termogravimétrica das nanofibras de poliacrilonitrila e do polímero granular.	70
APÊNDICE 3: Análise de calorimetria diferencial de varredura das nanofibras de poliacrilonitrila e do polímero granular.	70

1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas são caracterizados pela passagem de uma solução ou suspensão através de um meio poroso, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob aplicação de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria (BAKER, 2000; BHAVE, 1991). Processos de separação por meio de membranas, tais como microfiltração (GAUTAM et al., 2014), ultrafiltração (CHAIKLANHAN et al., 2011), nanofiltração (AREND et al., 2017), osmose reversa (ZHANG et al., 2017), adsorção (ZHANG et al., 2018), entre outros, são utilizadas para diversas aplicações, como o tratamento de efluentes (ZUO et al., 2018), purificações em indústrias biotecnológicas e farmacêuticas (TAKABE et al., 2017; KIMURA; HARA; WATANABE, 2005), bem como no processamento de alimentos e bebidas (FUENMAYOR et al., 2014). As aplicações de membranas filtrantes na biotecnologia são a clarificação de produtos (VELERINHO; LOPES DA SILVA, 2009), concentração e purificação de proteínas (ALELE; ULBRICHT, 2016), remoção de vírus, bactérias, leveduras (GENTILE et al., 2017; LEMMA et al., 2015) e microalgas (LORENTE et al., 2017).

A separação de compostos é uma etapa de operação importante na indústria alimentícia e de bebidas (FUENMAYOR et al., 2014). As membranas de separação podem ser utilizadas a temperatura ambiente sendo favoráveis para aplicações em medicamentos e alimentos (RAMAKRISHNA et al., 2010), separação de células de meios de cultivo (AHMAD et al., 2017) e proteínas (CHAI; YE; CHEN, 2017) minimizando danos térmicos aos compostos e assegurando o mínimo de degradação de moléculas biológicas altamente lábeis, além de manter a integridade das células de micro-organismos (BILAD et al., 2012; CHAIKLAHAN et al., 2011; WAN; GHOSH; CUI, 2005). A produção de membranas com tamanho de poros pequenos, maior área superficial e com altas taxas de fluxo têm se tornado um desafio para nanotecnologia. Estas características são desejáveis na aceleração da operação de filtração e redução das quedas de pressão (LEMMA et al., 2015).

A nanotecnologia tem sido explorada por pesquisadores de diversas áreas da ciência e aplicada nos setores industriais que visam a transformação de materiais em escala nanométrica com propriedades e funções diferenciadas comparados àqueles de escala macrométrica (DURÁN et al., 2006). As nanofibras são materiais nanoestruturados com diâmetros em nanoescala e elevada relação superfície/volume comparado a qualquer outra forma de material (PARK; KIM, 2017; AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015).

O processo de *electrospinning* tem recebido atenção devido a produção de nanoestruturas, versatilidade na obtenção de fibras poliméricas, repetibilidade, aumento de escala e capacidade de produzir fibras contínuas (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; HUANG et al., 2003; RENEKER et al., 2000). *Electrospinning* envolve a aplicação de elevado potencial elétrico aplicado a solução polimérica para produção de nanofibras (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015). Esta tecnologia é de processamento rápido e apresenta potencial produção de fibras para aplicações na separação de produtos (FUENMAYOR et al., 2014) e oferece vantagens como maleabilidade de tamanhos, formas e espessura do material nanoestruturado (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Diversos polímeros podem ser utilizados para produção de nanofibras por *electrospinning*. Poliacrilonitrila (PAN) é um polímero sintético e apresenta aplicabilidade devido a elevada resistência química, mecânica e estabilidade térmica. Este polímero é aplicado em várias áreas nanotecnológicas, tais como nanosensores (GE et al., 2004), semicondutores (DONG et al., 2007), aplicações biológicas (LI; CHEN; WU, 2007) e membranas de filtração (CHAÚQUE et al., 2016; NIRMALA et al., 2011).

As nanofibras produzidas por *electrospinning* geralmente são coletadas como membranas sobrepostas aleatoriamente e estudos demonstraram que estas podem ser utilizadas como membranas de microfiltração. Nanofibras de diferentes diâmetros e membranas com espessuras variadas podem influenciar na porosidade e tamanho dos interstícios do material nanoestruturado. As membranas a partir de nanofibras poliméricas apresentam potencial aplicação em sistemas de separação (GAUTAM et al., 2014; WANG et al., 2012).

Diversos estudos foram desenvolvidos por nossa equipe utilizando nanofibras. Foram produzidas nanofibras de polímeros extraídos de microalgas (KUNTZLER, 2017; MORAIS et al., 2010), poli (vinil álcool) (PVA) e poli (L-ácido láctico) (PLLA) (SCHMATZ, 2017), poli (ϵ -caprolactona) (PCL) (GONÇALVES et al., 2017), poli (D,L-ácido láctico) (PDLLA) e poli (L-ácido láctico) (PLLA) (GONÇALVES et al., 2015) empregadas na proteção de compostos bioativos, conservação de alimentos e engenharia de tecidos, respectivamente. Neste contexto e visando direcionar outra aplicação das nanofibras em nossa linha de pesquisa, este estudo propõe a aplicação de membranas de nanofibras para filtração. Devido ao avanço nas tecnologias, membranas de nanofibras podem desempenhar papel importante na substituição de membranas convencionais, aumentar a eficiência do processo e economia nos setores biotecnológicos (BALAMURUGAN; SUNDARRAJAN; RAMAKRISHNA, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi utilizar o processo de *electrospinning* para o desenvolvimento de membranas de nanofibras poliméricas com potencial aplicação na filtração.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver nanofibras com diferentes diâmetros através da alteração das condições do processo de *electrospinning*;
- Avaliar a influência da espessura e porosidade da membrana na retenção da microalga *Chlorella fusca* LEB 111.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é uma ciência interdisciplinar que envolve a produção, processamento e aplicação de materiais com tamanho menor que 1000 nm (MORAIS et al., 2014; SANGUANSRI; AUGUSTIN, 2006). Esta tecnologia possibilita a síntese, caracterização e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas, controlando a forma e tamanho em nanoescala pela manipulação de átomo por átomo. A nanotecnologia tem atraído grupos de pesquisa devido a sua potencial aplicação em diversas áreas industriais visando a melhoria dos produtos e no desenvolvimento tecnológico e econômico, minimizando os impactos gerados ao meio ambiente durante a fabricação de materiais (DÚRAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

As propriedades dos materiais diferem quando são transformados à nanoescala, o qual amplia suas aplicações. As inúmeras pesquisas na área de nanotecnologia concentram-se no controle da morfologia, composição e tamanho dos nanomateriais (EZHILARASI et al., 2013). O tamanho dos materiais reduzidos à nanoescala proporciona aumento na relação superfície/volume, e confere novas propriedades em termos físicos, químicos e biológicos. Essas propriedades permitem aplicações únicas e inovadoras nos mais diversos campos (NEETHIRAJAN; JAYAS, 2011; DÚRAN; MATTOSO; MORAIS, 2006; LÊDO; HOSSNE; PEDROSO, 2007).

Os materiais nanoestruturados consistem em nanotubos, nanopartículas, nanoemulsões e nanofibras, entre outros, e são os mais investigados no campo da nanotecnologia (PANTHI, 2016; MORAIS et al., 2014). Estes nanomateriais tem potenciais aplicações nas áreas da medicina (JAYAKUMAR et al., 2010), farmacêutica (MEI et al., 2013), alimentícia (NEETHIRAJAN; JAYAS, 2011), têxtil (PATRA; GOUDA, 2013), dispositivos eletrônicos e filtração (KIM et al., 2016).

3.2 NANOFIBRAS

As nanofibras tem despertado atenção de diversos pesquisadores devido as suas características nanoestruturais, produzindo materiais tridimensionais promissores em diversas aplicações. As nanofibras poliméricas são definidas como fibras sólidas que possuem especificamente seu diâmetro em nanoescala. Pertencem a uma importante classe dos nanomateriais devido as características como grande área superficial em relação ao volume,

maior reatividade, melhor desempenho mecânico e flexibilidade em comparação a qualquer outra forma do mesmo material (PELIPENKO; KOCBEK; KRISTL, 2015; FENG et al., 2013; HUANG et al., 2003).

Diversos polímeros podem ser utilizados para produção de nanofibras. No entanto, a característica do polímero deve ser considerada no desenvolvimento de nanofibras, visto que proporciona diferentes propriedades mecânicas e taxa de degradação (PELIPENKO; KOCBEK; KRISTL, 2015). Polímeros com elevada massa molecular fornecem o emaranhamento entre as cadeias poliméricas formando longas fibras. A caracterização das nanofibras está associada à estrutura e morfologia da amostra o que basicamente determina as propriedades físicas e mecânicas. As propriedades geométricas das nanofibras incluem diâmetro da fibra, distribuição do diâmetro, orientação e morfologia das fibras (BHARDWAJ; KUNDU, 2010)

O desenvolvimento de nanofibras poliméricas pode ser realizado a partir da técnica de *electrospinning*. Esta técnica tem sido muito utilizada no desenvolvimento de fibras devido sua simplicidade no qual é manipulada e também por ser versátil e rentável. As nanofibras têm sido amplamente utilizadas na engenharia de tecidos (STEFFENS et al., 2013), sensores (MIN et al., 2013), embalagens (AGARWAL et al., 2014), processos de filtração e adsorção (FUENMAYOR et al., 2014; FENG; KHULBE; TABE, 2012), entre outras.

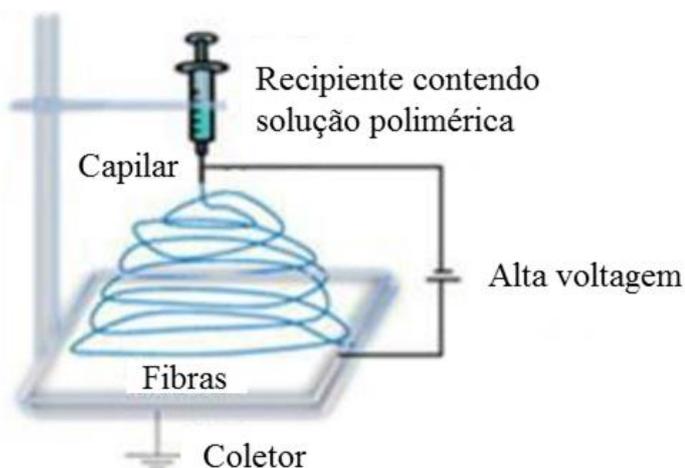
As nanofibras aplicadas como meios filtrantes apresentam qualidades como alta porosidade, distribuição de poros relativamente uniformes e diâmetros que variam de micro a nanômetros. Alterações no diâmetro da fibra e espessura do meio filtrante podem interferir na porosidade total do material. O emaranhamento entre as fibras proporciona a formação de interstícios e estes devem ser adequados para o tipo de filtração a ser aplicado. A maior espessura dos meios filtrantes de nanofibras também pode conferir maior resistência a tração e elasticidade comparada aos meios comerciais (FUENMAYOR et al. 2014; BAJI et al., 2010).

3.3 *ELECTROSPINNING*

O processo de *electrospinning* tem sido considerado um método eficaz na produção de membranas poliméricas comparada aos métodos tradicionais como inversão de fase, precipitação térmica e por evaporação de solvente, entre outros (FENG et al., 2013; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). *Electrospinning* é um processo utilizado na produção de nanofibras, sendo possível o controle da morfologia das fibras a partir de uma variedade de polímeros (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; FENG et al., 2013; LEE; YOON; KIM,

2009). Esta tecnologia é versátil devido ao desenvolvimento de nanoestruturas, viável em relação a custo-benefício de equipamento e produção, e flexível pois permite alterações de sua configuração como aumento de escala (JI et al., 2011). O funcionamento da técnica de *electrospinning* baseia-se em um campo elétrico e consiste de uma fonte de alta tensão ligada eletricamente a uma solução polimérica, uma bomba para injeção da solução e um coletor de material condutor (MILLÁS, 2012).

Figura 1 – Esquema do processo de *electrospinning*.



Fonte: ROGINA, 2014.

Neste processo (Figura 1) é aplicada alta tensão (5-30 kV) e baixa corrente (0,1 – 1 μ A) gerando campo elétrico entre a extremidade do capilar e o coletor. Paralelamente, a bomba proporciona determinada taxa de saída da solução polimérica através do capilar onde a solução está armazenada (OLIVEIRA, 2011). A solução polimérica é carregada eletricamente e na ponta do capilar uma gota esférica deforma-se para uma forma cônica. Conforme o jato se desloca, ocorre o alongamento das fibras e a evaporação do solvente (KAI; LIOW; LOH, 2014). A formação de fibras neste processo é conduzida por forças eletrostáticas repulsivas. As interações de Coulomb no jato do fluido carregado resultam em instabilidades no jato que determinam a morfologia final das fibras (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015). Alguns parâmetros devem ser considerados na utilização do *electrospinning* para produção de nanofibras. Ao variar os parâmetros da solução de polímero, processo e condições ambientais é possível controlar a formação de fibras com características desejáveis para uma infinidade de aplicações (MILLÁS, 2012).

3.3.1 Parâmetros da solução polimérica

A massa molecular, concentração de polímero, viscosidade, condutividade e tensão superficial estão relacionadas e são fundamentais para formação do material a ser desenvolvido. A massa molecular dos polímeros influencia nas características morfológicas das fibras. Para produção de fibras, polímeros de elevada massa molecular são utilizados pois proporcionam o emaranhado entre as cadeias poliméricas, resultando na viscosidade ideal da solução para utilização em *electrospinning*. Polímeros de baixa massa molecular tendem a formação de partículas, visto que não ocorre o entrelaçamento suficiente entre as cadeias de polímeros (BIZARRIA; D'ÁVILA; MEI, 2014; BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

A concentração polimérica influencia na formação de fibras uniformes. Baixas concentrações de solução não proporcionam a formação de fibras, ocasionando a formação de gotas e a concentração polimérica ideal proporciona o desenvolvimento das fibras uniformes. Desta forma, a concentração da solução deve ser mínima para que o jato de *electrospinning* seja formado e ocorra a formação de fibras contínuas (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; HUANG et al., 2003).

A viscosidade da solução polimérica está relacionada à concentração de polímero. A elevada concentração polimérica resulta no aumento da viscosidade da solução, influenciando na morfologia e formando fibras mais uniformes com maior diâmetro. As baixas viscosidades não proporcionam a formação de fibras e indicam que não ocorreu a formação do entrelaçamento entre as cadeias poliméricas. Entretanto, viscosidades muito altas podem obstruir o capilar, impedindo a formação do jato de *electrospinning* (KAI; LIOW; LOH, 2014).

A formação de partículas ou fibras também dependem da tensão superficial da solução polimérica, influenciando no processo e resultado final de *electrospinning*. A tensão superficial da solução à mantém no interior do capilar e quando o potencial elétrico é aplicado à solução, as cargas induzidas na superfície se repelem. Desta forma, as forças repulsivas atuam na direção oposta à tensão superficial. Geralmente a elevada tensão superficial da solução inibe o processo de *electrospinning* devido a instabilidade do jato, resultando na formação de gotas pulverizadas, e a baixa tensão superficial proporciona a formação de fibras (BAJI et al., 2010; BHARDWAJ E KUNDU, 2010; HUANG et al., 2003).

A condutividade da solução polimérica é determinada pelo tipo de polímero a ser utilizado e este deve ser condutor para que ocorra o processo de *electrospinning*. O solvente utilizado no preparo da solução e a disponibilidade de sais ionizáveis, aliados ao tipo de polímero, também são fatores que contribuem na condutividade. A alta condutividade da

solução proporciona a formação de fibras de menor diâmetro, enquanto que a baixa condutividade resulta na formação de gotas, não ocorrendo o alongamento do jato para formação de fibras. Condutividade da solução muito elevadas ocasionam instabilidade do jato quando o potencial elétrico é atingido, resultando fibras com diâmetros desuniformes. Sendo assim, é necessária condutividade intermediária para que ocorra estabilidade do jato e formação de fibras com diâmetros uniformes (MILLÁS, 2012; BHARDWAJ E KUNDU, 2010).

3.3.2 Parâmetros do processo

O processo de *electrospinning* abrange parâmetros que envolvem o potencial elétrico aplicado, taxa de alimentação e distância entre capilar e o coletor. Estes parâmetros proporcionarão variações na força do campo elétrico. O potencial elétrico aplicado à solução polimérica as fibras devido as forças de repulsão quando a solução é eletricamente carregada. Desta forma, o potencial elétrico influencia no diâmetro das fibras obtidas. Elevados potenciais elétricos resultam na formação de fibras com menor diâmetro pelo maior alongamento da solução, devido ao aumento das forças de repulsão ocorridas no jato de *electrospinning*. A instabilidade do jato pode ocorrer caso o potencial elétrico seja muito elevado, proporcionando a formação de fibras com diâmetros maiores (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; THOMPSON et al., 2007, RAMAKRISHNA et al., 2005)

A taxa de alimentação contribui na formação do jato pela quantidade de solução fornecida para que ocorra *electrospinning*. Taxas de alimentação mais baixas são desejáveis para fornecer tempo necessário de evaporação do solvente e ocorrer a formação das fibras. Altas taxas de alimentação provocam a formação de fibras irregulares e diâmetros maiores e também a presença de gotas, devido ao curto tempo de permanência do jato entre capilar e coletor. Assim, é necessária uma taxa de alimentação ideal para produção de fibras uniformes e sem presença de gotas (SHI et al., 2015; BHARDWAJ E KUNDU, 2010).

A morfologia e diâmetro das fibras pode também ser controlada pela distância entre capilar e coletor. A pequena distância entre capilar e coletor pode ocasionar fibras desuniformes, pois não ocorre a evaporação total do solvente, resultando na fusão das fibras, e a maior distância proporciona a formação de fibras mais finas. A distância deve ser ideal para que o jato da solução polimérica permaneça o tempo suficiente no ar antes de atingir o coletor (SHI et al., 2015; BHARDWAJ E KUNDU, 2010).

Outro parâmetro importante no processo de *electrospinning* é o material e configuração dos coletores utilizados. Este coletor deve ser de material condutor para ocorrer o

depósito das fibras. Diferentes configurações de coletores podem ser utilizadas para o depósito das fibras, como coletor estático ou rotatório. O depósito das fibras em coletor estático permite a obtenção de fibras aleatórias. Quando depositadas em coletor rotatório, obtêm-se fibras alinhadas. A rotação do coletor deve ser suficientemente rápida comparada a propulsão do jato polimérico, permitindo o alinhamento e alongamento das fibras, resultando em fibras de menor diâmetro (BHARDWAJ E KUNDU, 2010).

3.3.3 Parâmetros ambientais

Além dos parâmetros da solução polimérica e do processo, a temperatura ambiente e a umidade relativa são também importantes fatores para desenvolvimento de fibras. A temperatura elevada contribui na evaporação mais rápida do solvente ou solidificação da solução ainda na fase do jato (OLIVEIRA, 2011). A temperatura também influencia na viscosidade da solução. A baixa temperatura do ambiente diminui a viscosidade, resultando em fibras com menor diâmetro, e temperaturas elevadas ocorre aumento da viscosidade, resultando em fibras de maior diâmetro (MIT-UPPATHAM; NITHITANAKUL; SUPAPHOL, 2004; BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Outro parâmetro ambiental é a umidade relativa, que influencia na morfologia das fibras. alta umidade pode aumentar a porosidade da nanofibra (OLIVEIRA, 2011). Conforme observado por Huang et al. (2011), a diferença de umidade relativa proporciona a obtenção de nanofibras de diferentes diâmetros. Estes autores estudaram variações de umidade (0% a 60%) utilizando coletor rotatório e obtiveram nanofibras com diâmetro de 150 nm a 0% e 630 nm a 60%. Os autores concluíram que a redução do diâmetro das nanofibras ocorre pela ausência de moléculas de água presentes no ambiente e que diminuem a quantidade de cargas no jato do *electrospinning*.

3.4 POLÍMERO

Dentre os polímeros comercialmente disponíveis para produção de nanofibras e aplicados em diversas áreas, incluindo membranas para filtração, o polímero poliácridonitrila (PAN) tem sido amplamente investigado. Este polímero é utilizado pois apresenta características para produção de membranas poliméricas devido sua hidrofilicidade, boa estabilidade térmica (~317 °C) e propriedades mecânicas e químicas (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012). PAN tem sido utilizados na purificação de água por microfiltração,

ultrafiltração e nanofiltração, e como membranas de adsorção devido a sua resistência a solventes. Além disso, nanofibras de PAN podem ser aplicadas em diferentes campos industriais, incluindo a engenharia de tecidos, materiais compósitos de detecção e separadores de baterias de íons de lítio (MA et al., 2017; CHAÚQUE et al., 2016; MAKAREMI; SILVA; PASBAKSH, 2015).

O estudo realizado por Chauque et al (2016) avaliou a remoção de íons de cádmio e cromo por nanofibras de poliacrilonitrila modificadas com ácido polietilenodiaminotetracético (EDTA) no tratamento de efluentes de água. Os autores verificaram que as nanofibras de PAN modificadas tiveram a capacidade de adsorver os compostos metálicos presentes na água. Wang et al. (2010) avaliaram a separação de emulsão de óleo e água utilizando membranas de PVA/PAN no processo de ultrafiltração. Nanofibras eletrofiadas de PAN foram utilizadas como sustentação para película de PVA na separação da emulsão. Os autores observaram que as membranas destes polímeros permitiram melhor desempenho quanto ao fluxo e permeabilidade na filtração, capacidade de rejeição de 99,5% e resistência mecânica (0,1 – 0,3 MPa) quando aplicada diferentes pressões de alimentação no sistema de ultrafiltração. Devido as características destes polímeros, estes podem ser utilizados na produção de membranas a partir de nanofibras com potencial aplicação em processos biotecnológicos.

3.5 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

O primeiro modelo de membrana para remoção de macromoléculas e micro-organismos foi comercializado na Alemanha em 1927. A utilização de membranas de separação tornou-se comercialmente viável devido aos avanços de pesquisas realizadas na Universidade da Califórnia, Los Angeles em 1960. Esta pesquisa tinha como principal objetivo o desenvolvimento de membranas sintéticas para dessalinização de águas marinhas. O desenvolvimento desta pesquisa contribuiu na produção de membranas assimétricas, sendo comercializadas para indústrias química, farmacêutica e alimentícia (CHERYAN, 1986).

O uso de membranas no tratamento de águas tornou-se popular devido as altas eficiências de separação, baixo custo energético e facilidade de operação (SIANIPAR et al., 2016; AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015). Em geral, as membranas podem ser definidas como barreiras que atuam na separação entre duas fases, restringindo parcialmente ou totalmente a substância. Diferentes processos como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, diálise, eletrodiálise, permeação de gases, pervaporação e membranas

adsorptivas podem empregar membranas para separação de diversos compostos (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005).

3.5.1 Morfologia, força motriz e transporte da membrana

As propriedades de transporte e seletividade dependem da morfologia das membranas, e de maneira geral, estas membranas são classificadas como densas e porosas (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005). A superfície da membrana que está em contato com a solução definirá se a membrana é porosa ou densa. Dentre as membranas porosas e densas, estas podem ainda ser classificadas como isotrópicas (mesma morfologia ao longo de sua espessura) e anisotrópicas (morfologia variada ao longo de sua espessura) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005).

Para ocorrer o transporte de uma espécie através de uma membrana, é necessário que uma força motriz seja aplicada sobre essa espécie. Em processos comerciais de separação utilizando membranas, uma força motriz como gradiente de pressão, potencial químico e/ou gradiente de potencial elétrico são empregados (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005). As membranas com poros cada vez menores proporcionam maior resistência à transferência de massa. Sendo assim, para que sejam obtidos fluxos de permeados economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de operação, a medida que os poros das membranas sejam menores (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005).

3.5.2 Processo de separação por membranas

Processos de separação podem ser operados por dois tipos: filtração tangencial ou convencional. Na filtração convencional, uma suspensão ou solução é pressionada contra a membrana, onde o solvente é o passante e o soluto é retido na membrana, fenômeno conhecido como polarização de concentração. Na filtração tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a esta. Nesta filtração, a polimerização de concentração continua, porém é possível minimizar seus efeitos, alterando a velocidade de escoamento da corrente de alimentação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005).

O fluxo permeado e seletividade são parâmetros que caracterizam processos de separação por membranas. O fluxo do permeado é representado pelo volume ou massa da espécie que permeia a membrana pelo tempo e pela área de membrana, e a capacidade seletiva da membrana é dependente do tipo de processo a ser utilizado. Nos processos cuja a força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana é medida pelo Coeficiente de Rejeição (R), relação entre a concentração da espécie no permeado pela concentração na alimentação. Quando a concentração do permeado for igual a concentração da alimentação, a membrana não apresenta capacidade seletiva ($R=0$). Caso o coeficiente de rejeição seja igual a 1, a espécie não está presente no permeado, sendo rejeitada completamente pela membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005).

A capacidade seletiva da membrana para processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa dependem diretamente do tamanho das espécies presentes, tamanho dos poros da membrana e diferença de pressão como força motriz. Os processos de separação utilizando membranas são empregados na concentração de soluções diluídas, fracionamento e purificação de biomoléculas, remoção de micro-organismos e sólidos em suspensão (GAUTAM et al., 2014; FUENMAYOR et al., 2014; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005;).

3.5.3 Aplicação de membranas

A filtração é uma operação unitária utilizada na separação entre as fases particulada e fluida, líquida ou gás, de uma suspensão através de um meio poroso, no qual retém as partículas e permite a passagem do fluido. O fluido passante é denominado filtrado e o particulado retido, chamado de torta (CREMASCO, 2012; GEANKOPLIS, 2006). A filtração é comumente utilizada no processamento de alimentos com a finalidade de remover a matéria suspensa de fluidos alimentares. As filtrações por membranas são utilizadas para clarificação de cerveja (GAN et al., 2001), vinho (ULBRICHT et al., 2009), sucos (FUENMAYOR et al., 2014), particulados presentes no ar (SUNDARRAJAN et al., 2014), entre outros, visando atingir elevados padrões de qualidade (LEMMA, 2015).

A microfiltração consiste em utilizar uma membrana para separação de micropartículas presentes em um fluido pela aplicação de pressão (GEANKOPLIS, 2006). Membranas são empregadas na microfiltração com diâmetros de poros variáveis entre 0,05 μm a 10 μm . Devido esta característica, as membranas de microfiltração são muito utilizadas na retenção de partículas em suspensão de meios aquosos. Neste processo podem ser aplicadas

diferentes pressões entre 0,5 bar a 2 bar como força motriz (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; LALIA et al., 2013; GEANKOPLIS, 2006; PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005; ZEMAN; ZYDNEY, 1996).

Estudos têm relatado a utilização de nanofibras no processo de microfiltração (WANG et al., 2017; GAUTAM et al., 2014; LIU et al., 2013). O desenvolvimento de membranas de nanofibras com pequenos interstícios, maior disponibilidade de superfície e altas taxas de fluxo são características desejáveis para acelerar o processo de filtração, reduzindo as quedas de pressão (LEMMA, 2015).

Feng et al. (2008) investigaram a aplicação de nanofibras eletrofiadas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) para remoção de NaCl para purificação de água. Neste estudo foram produzidas nanofibras de 500 nm de diâmetro e os autores verificaram que o fluxo da membrana é comparável as membranas convencionais e consideraram eficiente na purificação de água. Fuenmayor et al. (2014) desenvolveram nanofibras de 95 nm do polímero nylon-6 pela técnica de *electrospinning*. As membranas exibiram características ideais quanto a estrutura interligada dos poros e porosidade de 94%, elevada resistência a tração e elasticidade. Devido estas características, as nanofibras foram aplicadas como membranas na separação de suco de maçã.

Gautam et al. (2014) estudaram membranas de separação de sólido-líquido com potencial utilização na biorrefinaria para remoção de lignina antes da fermentação, e remoção e reciclo de *Saccharomyces cerevisiae* do caldo fermentado na produção de álcool. Neste estudo foram utilizadas diferentes membranas comerciais de microfiltração compostas de ésteres de celulose (MCE), polietersulfona (PES) e fluoreto de polivinilidina (PVDF) e membranas a partir de nanofibras de poliimida (PI). Foram estudadas membranas comerciais de tamanho máximo de poros entre 1,5 a 1,9 μm e espessura entre 125 μm e 175 μm , e membrana de nanofibra de tamanho máximo de poros de 1,4 μm e espessura de 50 μm . Diferentes pressões (0,01, 10 e 15 psi) foram aplicadas nos ensaios de microfiltração utilizando as membranas comerciais e a partir de nanofibras. Os autores concluíram que membrana de nanofibras apresentou maior incrustação reversível, retenção total das células e elevado fluxo de água, indicando estas membranas como potenciais para clarificação em processo de biorrefinaria.

A ultrafiltração utiliza membranas microporosas (poros entre 1 a 500 nm) anisotrópicas e força motriz entre 1 bar a 7 bar. Devido a esta característica, a ultrafiltração é capaz de reter macromoléculas em solução. Esta membrana é caracterizada por fabricantes como “massa molar limite” e o limite de retenção da membrana é definido como o valor da massa molar de uma macromolécula ser rejeitada em 95% pela membrana (PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005). Chaiklanhan et al., (2011) pesquisaram a microfiltração seguida de

ultrafiltração da macromolécula ficocianina de *Spirulina* sp. utilizando membranas comerciais. Membranas de polietersulfona (PES) de retenção nominal de 50 kDa, 70 kDa e 100 kDa foram utilizadas na ultrafiltração a pressão de 1,38 bar para determinação da ótima massa molar de corte, afim de eliminar água e proteínas de baixa massa molecular e aumentar a pureza e concentração do extrato de ficocianina. Os autores observaram que o fluxo do permeado utilizando as membranas não foi estatisticamente diferente, porém a taxa de retenção de ficocianina foi maior na membrana de 50 kDa. De acordo com os autores, o aumento da massa molar de corte da membrana contribuiu na perda do extrato de ficocianina, pois a concentração de ficocianina aumentou 10 vezes e a pureza do extrato aumentou 2 vezes comparada a pureza inicial. Os autores concluíram que o processo de micro e ultrafiltração apresentaram potencial na separação e purificação de ficocianina.

As membranas do tipo anisotrópicas utilizadas no processo de nanofiltração apresentam diâmetros de poros variáveis entre 300 a 2000 Daltons e força motriz aplicada entre 5 bar a 25 bar. A nanofiltração é aplicada na purificação de enzimas, concentração de biomoléculas e purificação de água (HAN; XU; GAO, 2013; PESSOA; KILIKIAN, 2005). Arend et al. (2017) estudaram a nanofiltração após o processo de microfiltração com objetivo de concentrar compostos bioativos do suco de morango para aplicação em bebidas visando aumentar as propriedades nutricionais e sensoriais do suco. Neste estudo foi utilizado membranas comerciais de fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre 150 Da e 300 Da e pressão de 6 bar aplicada ao processo. Os autores observaram que o suco não clarificado apresentou maior queda no fluxo do permeado comparado ao suco clarificado, devido os sólidos suspensos serem eliminados no processo de microfiltração. Os autores concluíram que a nanofiltração é eficiente para concentração de compostos fenólicos e preservação da coloração do suco.

A osmose reversa é um processo de separação que utiliza membranas do tipo anisotrópicas densas. Devido a esta característica, as membranas são permeáveis somente ao solvente, retendo, praticamente, todas as espécies solúveis e partículas em suspensão. Este fenômeno ocorre quando um solvente puro e uma solução contendo um soluto são separados por uma membrana permeável ao solvente, porém impermeável ao soluto. A força motriz entre 15 bar a 80 bar é o gradiente de pressão aplicado neste processo (PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005). A osmose reversa é uma tecnologia de membrana amplamente aplicada na dessalinização da água, na produção de água potável e, mais recentemente, no tratamento terciário de águas residuais (CHELME-AYALA et al., 2009). Zhang et al. (2017) estudaram membranas de poliamida (PA) revestidas de álcool polivinílico sulfonado (SPVA) na osmose reversa para avaliar a capacidade de incrustação na separação de albumina de soro bovino. Os

autores observaram que a membrana PA-SPVA apresentou maior resistência a incrustação da proteína e maior recuperação de fluxo comparada a membrana de PA.

As membranas adsortivas também podem ser utilizadas na separação de compostos. As membranas de adsorção podem ser entendidas como cromatografia adsortiva, pois contêm sítios de adsorção (grupos carregados ou hidrofóbicos) para purificação de biomoléculas. As membranas adsortivas apresentam o mesmo princípio das separações por cromatografia adsortiva em coluna de leito fixo, porém, são mais apropriadas para utilização inicial de sequências de operações de um processo de purificação (PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005).

O processo de separação por membranas de adsorção combina duas operações, filtração e adsorção. A separação de moléculas de interesse é adsorvida nos sítios localizados no interior dos poros da membrana. A solução contendo as moléculas de interesse é forçada a atravessar a membrana, sendo as moléculas maiores retidas na superfície da membrana e as menores no interior da membrana. Após adsorvidas as moléculas, pequenas moléculas presentes nos poros são removidas utilizando tampão específico (tampão de adsorção). A eluição consiste em desorver a molécula de interesse utilizando tampão de dessorção específico, sendo assim, recuperada (PESSOA JR.; KILIKIAN, 2005).

Fuenmayor et al. (2014) evidenciaram o uso de membranas a partir de nanofibras como membranas adsortivas, pois observaram que estas membranas apresentaram comportamento semelhante às membranas comerciais na adsorção de polifenóis presentes no suco de maçã aliado ao processo de microfiltração. Os autores concluíram que as membranas a partir de nanofibras permitem a combinação de filtração para concentração de produtos e adsorção na separação de compostos específicos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA E DESENVOLVIMENTO DAS NANOFIBRAS

O polímero utilizado foi poliacrilonitrila (PAN) (massa molecular 150.000 g mol⁻¹) obtido da empresa Sigma-Aldrich® (Estados Unidos). O solvente para solubilização do polímero foi n-n-dimetilformamida (DMF) (99,8%) (Labsynth®, Brasil).

A solução polimérica foi preparada nas concentrações 8 %, 9 % e 10 % (m v⁻¹) de poliacrilonitrila (PAN) em dimetilformamida (DMF). As soluções foram homogeneizadas em agitador magnético (Fisatom, 753A, Brasil) ~2 h até total solubilização do polímero à temperatura de 23±2 °C.

As condições de processo de *electrospinning* estudadas para o desenvolvimento das nanofibras foram diâmetros de capilares, taxas de alimentação e potenciais elétricos. A solução de 10 % de poliacrilonitrila (PAN) foi injetada através de capilares de 0,45 mm, 0,55 mm e 0,70 mm de diâmetro e potenciais elétricos de 12 kV, 15 kV, 20 kV, 25 kV e 30 kV. Inicialmente testou-se a taxa de alimentação de 500 µL h⁻¹ e distância de 150 mm entre capilar e coletor (CIPRIANI et al., 2016). Após definidas as condições ideais de diâmetro de capilar e potencial elétrico para obtenção de nanofibras uniformes, foram utilizadas as concentrações de 8 % e 9 % de poliacrilonitrila. Também foram variadas as taxas de alimentação (200 µL h⁻¹ e 800 µL h⁻¹) e umidades relativas (40±2% e 60±2%). A umidade relativa foi verificada utilizando higrômetro digital (J Prolab, SH 122, Brasil). Os testes foram realizados a temperatura de 22±2 °C. As nanofibras foram depositadas em coletor de alumínio do tipo estático.

4.2 DESENVOLVIMENTO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

As membranas poliméricas constituídas de nanofibras foram produzidas a partir das melhores condições de processo por *electrospinning*. As espessuras das membranas foram desenvolvidas de diferentes volumes (1 mL, 2 mL e 4 mL) de solução injetados no processo. As espessuras das membranas foram determinadas a partir de 8 medidas utilizando micrômetro digital (Insize modelo 3109-25 Electronic Outside Micrometer 0 – 22 mm).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS, NANOFIBRAS E MEMBRANAS

4.3.1 Diâmetro e uniformidade das nanofibras

A viscosidade das soluções poliméricas de 8 %, 9 % e 10 % utilizadas no processo do *electrospinning* foram determinadas utilizando viscosímetro (Brookfield DV-III Ultra Programmable Rheometer, Estados Unidos) com taxa de cisalhamento de $0,23 \text{ s}^{-1}$ com *spindle* CP 51.

A morfologia das nanofibras obtidas através do processo de *electrospinning* foi observada em microscópio óptico (Zeiss, Scope.A1, Alemanha). As nanofibras mais uniformes observadas no microscópio óptico foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol JSM-6610 LV, Japão). As amostras foram fixadas em suporte metálico e recobertas com ouro, utilizando metalizador *diode sputtering* (Denton Vacuum CAR001-0038, EUA). O diâmetro foi determinado através da média de 80 medidas das nanofibras. As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Região Sul (CEME-SUL), pertencente a Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.3.2 Degradação térmica e solvente residual das nanofibras

A medida da estabilidade térmica das nanofibras e do polímero granular foi realizada em analisador termogravimétrico (TGA) (Shimadzu DTG-60, Japão). As amostras foram submetidas à variação de temperatura entre 25 a 500 °C utilizando 2 mg a 6 mg, com taxa de aquecimento constante de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 30 mL min^{-1} .

4.3.3 Temperatura de transição vítrea, temperatura do ponto de fusão e entalpia de fusão das nanofibras

As propriedades térmicas das nanofibras e do polímero granular foram determinadas por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) (Shimadzu DSC-60, Japão). Cerca de 4 mg de amostra (polímero granular e nanofibras) foram colocadas em cápsula de alumínio e seladas. As análises foram conduzidas a partir da temperatura ambiente até

400 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹. A temperatura de fusão das amostras foi verificada a partir do pico máximo de fusão através do termograma gerado por software TA-60WS (ASTM D7426-08,2013).

4.3.4 Porosidade das membranas de nanofibras

A porosidade das membranas de nanofibras foi calculada conforme Equação 1 (XU et al., 2007), sendo ρ e ρ_0 (g cm⁻³) as densidades das nanofibras e do filme do polímero, respectivamente, e determinadas em função de suas dimensões e massas.

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

As amostras de filme foram obtidas pela técnica de *cast*, utilizando a solução polimérica espalhada em placas de Petri seguido por evaporação do solvente (SONG et al., 2015).

4.3.5 Resistência mecânica e alongamento das membranas

As propriedades mecânicas das membranas foram avaliadas pelo teste de perfuração utilizando analisador de textura (Stable Micro Systems modelo TA.XT plus, Inglaterra). As membranas foram fixadas em suporte e a probe de perfuração (extremidade esférica de 5 mm de diâmetro) foi fixada no equipamento com carga de 50 kg e conduzida para baixo com velocidade de cruzamento de 0,1 mm s⁻¹ para o centro do orifício (diâmetro 0,017 m) do suporte no qual a membrana foi fixada. As curvas de carga pelo deslocamento foram registradas até a ruptura das membranas de nanofibras e utilizadas para determinar a força máxima de ruptura (N). O alongamento de ruptura foi determinado pela Equação 2 (SIEPMANN; BRUN; SIEPMANN, 2006).

$$Al = \frac{\sqrt{R^2 + d^2} - R}{R} \times 100 \quad (2)$$

Sendo Al (%) o alongamento de ruptura, R (m) o raio da película exposta no orifício do suporte e d (m) o deslocamento para perfuração.

4.3.6 Molhabilidade das membranas

A análise do ângulo de contato entre uma gota de água destilada e a superfície da membrana foi realizada utilizando uma câmera equipada com microscópio óptico para verificar a hidrofilicidade/hidrofobicidade das membranas de nanofibras. Amostras de 1 cm² foram depositadas em lamínula de vidro como superfície plana. A gota de água foi depositada sobre as membranas através de seringa de 1 mL, sendo obtidas imagens entre a gota e a membrana, e o ângulo de contato determinado por software Surftens v. 3.0.

4.4 TESTE DE FILTRAÇÃO COM AS MEMBRANAS DESENVOLVIDAS

O desempenho das membranas de nanofibras foi avaliado quanto ao fluxo (J) de água pura medindo o volume de permeado (Q) em L recolhido em intervalo de tempo (Δt) em h através da área de superfície efetiva da membrana (A) em m² (Equação 3). O fluxo de água pura foi medido através do sistema de filtração convencional. A pressão aplicada ao sistema foi 0,5 kgf cm⁻² utilizando gás nitrogênio. A área da membrana foi 7,55 x 10⁻⁴ m². O volume foi medido em proveta a cada 30 s.

$$J = \frac{Q}{A \Delta t} \quad (3)$$

A suspensão da microalga *Chlorella fusca* LEB 111 foi utilizada neste estudo a fim de verificar a capacidade de retenção de microalga. A microalga foi cedida pelo Laboratório de Engenharia Bioquímica, pertencente ao banco de cepas do laboratório. A concentração celular da suspensão da microalga utilizada para filtração foi 0,15 g L⁻¹. A morfologia da microalga foi observada por microscópio óptico (Zeiss, Scope.A1, Alemanha) e a distribuição do diâmetro da mesma foi determinado por software Image J a partir de 80 medidas de diâmetro.

O sistema de filtração foi utilizado para determinação da eficiência de retenção (R) da suspensão de microalgas pelas membranas. A pressão de aplicada ao sistema foi a mesma utilizada para determinação do fluxo de água e o volume de suspensão de microalga utilizado foi 30 mL. A concentração de células antes e após a filtração foi determinada a 670 nm utilizando espectrofotômetro (Uvmini-1240, Shimadzu, Japão) através da densidade óptica do permeado (DO_P) e alimentação (DO_A). A eficiência de retenção (R) das membranas foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$R = \left(1 - \frac{DOP}{DOA}\right) \times 100 \% \quad (4)$$

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

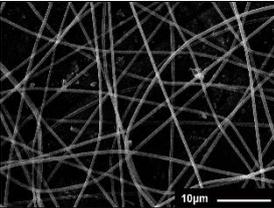
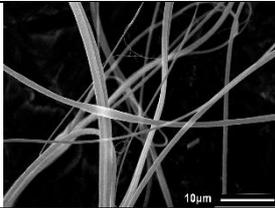
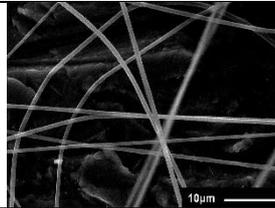
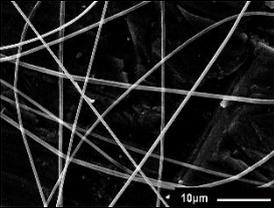
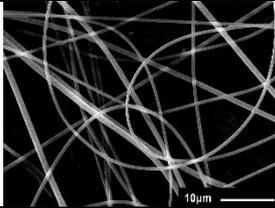
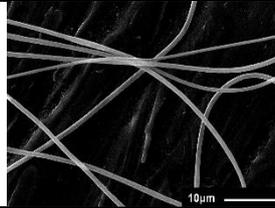
A análise estatística foi realizada utilizando nível de confiança a 95 %. Os resultados do diâmetro das nanofibras, espessura, porosidade, força máxima de ruptura e alongamento no ponto de ruptura foram expressos pela média e avaliadas por análise de variância (ANOVA) e comparadas pelo teste de Tukey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELECTROSPINNING NO DESENVOLVIMENTO DAS NANOFIBRAS

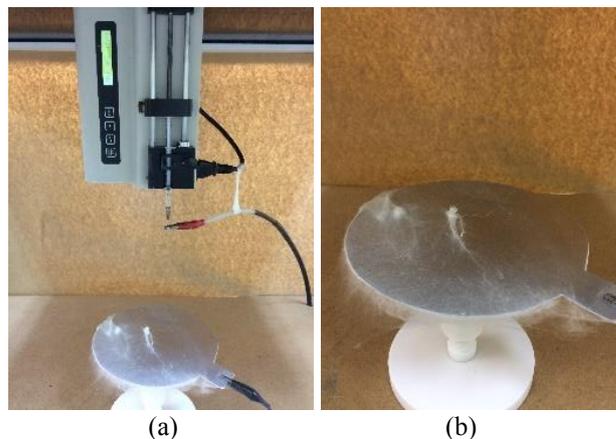
A partir dos testes iniciais utilizando 10 % de poliacrilonitrila, sob parâmetros fixos como taxa de alimentação de $500 \mu\text{L h}^{-1}$, distância entre capilar e coletor de 150 mm, umidade relativa de 60 % e variando diferentes diâmetros dos capilares (0,45 mm, 0,55 mm e 0,70 mm) e potencial elétrico (25 kV e 30 kV) foi possível a formação de nanofibras. Observou-se que elevados potenciais elétricos (25 kV e 30 kV) proporcionaram a formação de nanofibras, porém ao longo do processo ocorreu instabilidade do jato de *electrospinning* (Figura 2) causando a dispersão das nanofibras pelo equipamento. Segundo Reneker e Chun (1996), o excesso de cargas fornecida à solução polimérica pelo elevado potencial elétrico causa a dispersão das nanofibras, tornando o jato de *electrospinning* instável.

Tabela 1 - Estudos preliminares realizados variando potencial elétrico e capilares (aumento de 2500x).

Potencial elétrico de 25 kV			
Nanofibras			
Diâmetro do Capilar (mm)	0,45	0,55	0,70
Diâmetro das nanofibras (nm)	542 ± 151^{aAB}	906 ± 213^{aB}	696 ± 117^{aAB}
Potencial elétrico de 30 kV			
Nanofibras			
Diâmetro do Capilar (mm)	0,45	0,55	0,70
Diâmetro das nanofibras (nm)	554 ± 78^{bA}	634 ± 129^{bAB}	754 ± 132^{bAB}

*Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais entre colunas não apresentam diferença estatística ($p < 0,05$).

Figura 2 - Desenvolvimento de nanofibras utilizando potencial elétrico de 30 kV (a e b), 25 kV, 20 kV e 15 kV.



Visando a estabilidade do jato de *electrospinning* o potencial elétrico foi reduzido para 20 kV e 15 kV. Ao reduzir o potencial elétrico ainda foi observado a dispersão das nanofibras, não ocorrendo deposição total das mesmas no coletor (Figura 2). Wannatong, Sarivat e Supaphol (2004) estudaram diferentes potenciais elétricos (10 kV a 30 kV) na produção de nanofibras de poliestireno solúvel em dimetilformamida, verificando que com elevados potenciais elétricos aplicados à solução polimérica de poliestireno, as forças viscoelásticas são superadas pelas forças de Coulomb, quebrando o jato de *electrospinning* e resultando em fibras maiores, irregulares e dispersão das fibras. Com a redução do potencial elétrico, a tensão superficial e as forças viscoelásticas começam a equilibrar-se, permitindo a formação do jato, fibras uniformes e depósito das mesmas no coletor. O mesmo foi observado neste estudo quando o potencial elétrico foi reduzido para 12 kV (Figura 3).

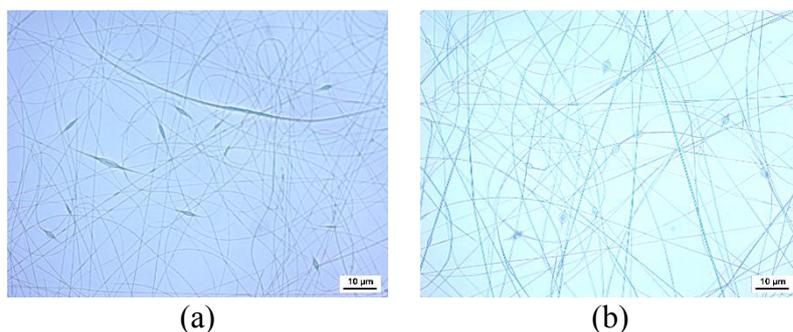
Figura 3 - Nanofibras desenvolvidas utilizando potencial elétrico de 12 kV.



Almuhamed et al. (2014) avaliaram diferentes potenciais elétricos na produção de nanofibras de poliacrilonitrila com e sem adição de partículas de sílica mesoporosa com a finalidade de aumentar a área superficial das nanofibras. Os autores utilizaram diferentes potenciais elétricos (11,5 kV, 13 kV e 14,5 kV) e verificaram que quanto maior o potencial elétrico, maior o diâmetro médio das nanofibras. No presente estudo, ao reduzir o potencial elétrico para 12 kV e mantendo-se os parâmetros fixos de taxa de alimentação ($500 \mu\text{L h}^{-1}$), distância entre capilar e coletor (150 mm) e umidade relativa de 60 % foi possível a deposição total das nanofibras no coletor (Figura 3).

Após definida a condição de processo adequada para a estabilidade do jato de *electrospinning*, foram estudadas diferentes concentrações poliméricas (8 % e 9 %). Utilizando estas concentrações de poliacrilonitrila, não foi possível a formação de nanofibras uniformes, e as mesmas mostraram gotas em suas estruturas (Figura 4 (a) e (b)).

Figura 4 - Nanofibras não uniformes desenvolvidas com concentrações de 8 % (a) e 9 % (b) de poliacrilonitrila.

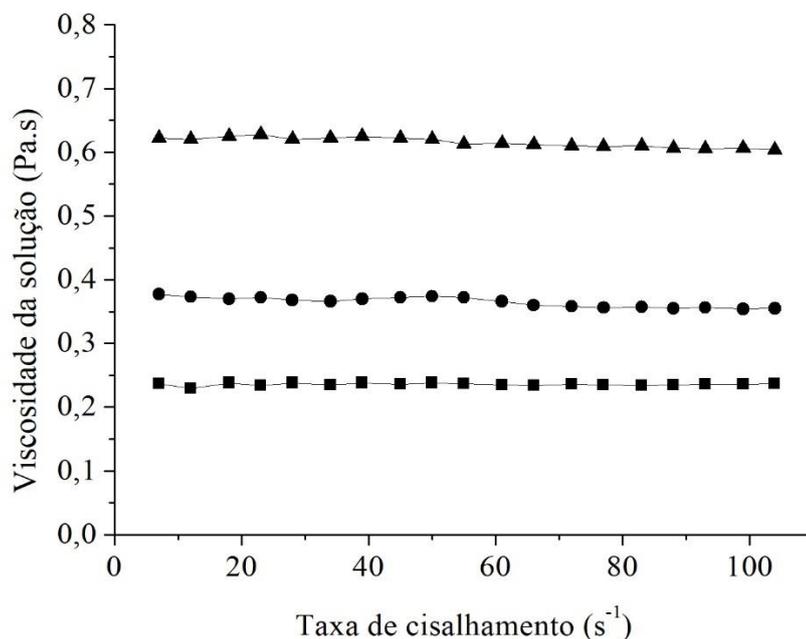


Jalili, Morshed e Ravandi (2006) estudaram a formação de nanofibras a partir de soluções de poliacrilonitrila. Os autores avaliaram diferentes concentrações de polímero (8 % a 15 %) e observaram que nas concentrações de 8 % e 9 % foram obtidas nanofibras com gotas na estrutura. Os autores concluíram que uma concentração mínima de polímero é necessária para a formação de nanofibras sem a presença de gotas. Os autores atribuíram que as concentrações abaixo de 10 % de poliacrilonitrila não permitiram o emaranhamento suficiente entre as cadeias poliméricas, causando instabilidade do jato de *electrospinning* e formando as gotas nas nanofibras. O mesmo foi observado por Wang et al. (2009), no qual avaliaram diferentes concentrações poliméricas (6 %, 10 %, 15 %, 18 %, 19 % e 22 %) de poli (D,L ácido láctico) utilizando dimetilformamida na produção de nanofibras. Estes autores também atribuíram a formação de gotas à baixa concentração polimérica, proporcionando baixo grau de emaranhamento entre as cadeias poliméricas, ocasionando instabilidade no jato ao sair do

capilar. Esta variação da instabilidade do jato ocasiona a formação de gotas ao invés de nanofibras. Este comportamento também foi observado nas concentrações de 8 % e 9 % de poliácridonitrila, e nanofibras sem a presença de gotas foram produzidas utilizando a concentração de 10 % de polímero. Desta forma, a concentração de 10 % de poliácridonitrila foi utilizada na continuidade deste estudo.

Conforme observado na Figura 5, a viscosidade das soluções poliméricas aumentou conforme o aumento da concentração de poliácridonitrila. A viscosidade da solução é dependente da concentração polimérica e massa molecular do polímero. Segundo Bizarria, D'Ávila e Mei (2014), o aumento da viscosidade da solução ocorre devido aos entrelaçamentos da cadeia polimérica, ocasionando a formação de fibras com maior diâmetro e uniformidade (KAI; LIOW; LOH, 2014) e Jaworek et al. (2009) atribuíram a elevada viscosidade à estabilidade do jato de *electrospinning* quando o potencial elétrico foi aplicado à solução polimérica, ocorrendo a produção das nanofibras.

Figura 5 - Viscosidade das concentrações de 8 % (■), 9 % (●) e 10 % (▲) de poliácridonitrila.



Ao comparar as concentrações de polímeros, observou-se que a viscosidade da solução de 10 % (0,62 Pa.s) foi superior a concentração de 8 % e 9 % de poliácridonitrila (0,24 Pa.s e 0,38 Pa.s). A baixa concentração polimérica influencia diretamente na viscosidade da solução (BHARDWAJ; KUNDU, 2010), o que justifica a menor viscosidade 8 % e 9 %, devido a menor concentração de polímero.

Após definida a condição ideal de processo para produção das nanofibras (potencial elétrico de 12 kV, taxa de alimentação de 500 $\mu\text{L h}^{-1}$, distância entre capilar e coletor de 150 mm e solução polimérica de 10 % de poliacrilonitrila) foi possível desenvolver as membranas poliméricas. Utilizando estes parâmetros de processo, foi observado que ocorreu depósito das nanofibras no coletor, evitando a dispersão das nanofibras. Deve-se observar que este potencial elétrico proporcionou estabilidade do jato de *electrospinning* e a formação de nanofibras uniformes com diâmetro médio de 580 ± 57 nm (Tabela 2).

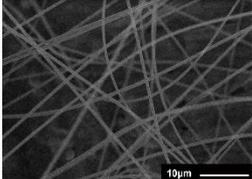
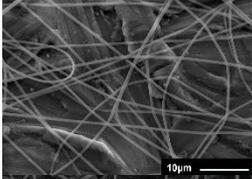
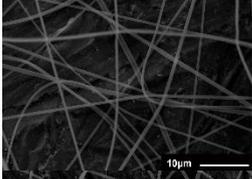
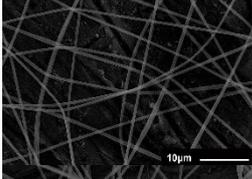
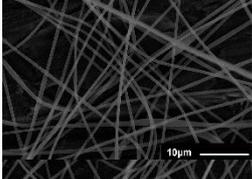
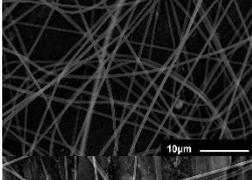
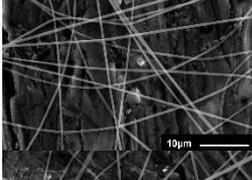
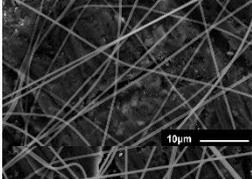
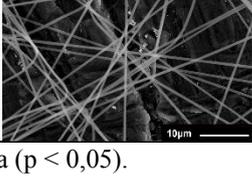
Novos testes foram realizados para avaliar os efeitos da taxa de alimentação (200 $\mu\text{L h}^{-1}$ e 800 $\mu\text{L h}^{-1}$), visando a produção de nanofibras com menor diâmetro. Conforme observado na Tabela 2, foram obtidas nanofibras com menor diâmetro médio (473 ± 45 nm) utilizando taxa de alimentação de 800 $\mu\text{L h}^{-1}$ e diâmetro de capilar de 0,70 mm, no entanto nessas condições foi observada aglomeração das nanofibras quando depositadas no coletor (Figura 6).

Figura 6 - Desenvolvimento das membranas utilizando taxa de alimentação de 800 $\mu\text{L h}^{-1}$.



A aglomeração das nanofibras no coletor pode ter ocorrido devido ao tempo insuficiente para evaporação do solvente. Apesar da elevada taxa de alimentação formar nanofibras de menor diâmetro, esta condição não proporcionou o desenvolvimento das membranas. Ao utilizar a taxa de alimentação de 200 $\mu\text{L h}^{-1}$ observou-se que não ocorreu mudanças entre o diâmetro das nanofibras comparada a taxa de alimentação de 500 $\mu\text{L h}^{-1}$. Sendo assim, a taxa de alimentação escolhida para prosseguir os estudos na produção das membranas foi 500 $\mu\text{L h}^{-1}$, aumentando a velocidade de produção das mesmas.

Tabela 2 - Produção de nanofibras de poliacrilonitrila obtidas utilizando 12 kV e diferentes taxas de alimentação (TA), diâmetros de capilares e umidade de 60% (aumento de 2500x).

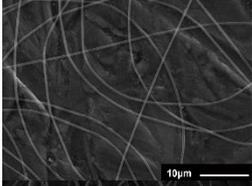
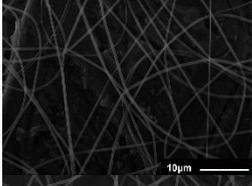
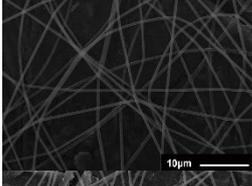
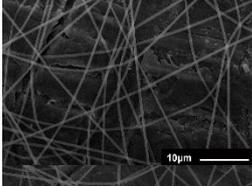
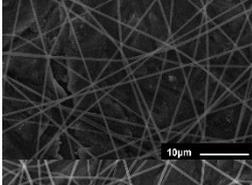
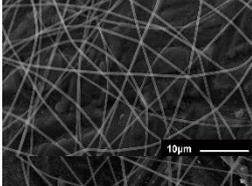
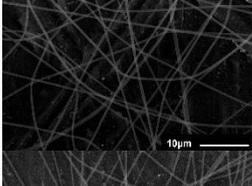
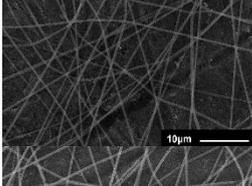
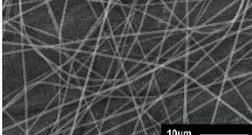
TA ($\mu\text{mL h}^{-1}$)	Diâmetro do capilar (mm)	Diâmetro das nanofibras (nm)	Nanofibras
200	0,45	571 \pm 94 ^{a,b}	
200	0,55	628 \pm 94 ^a	
200	0,70	584 \pm 74 ^{a,b}	
500	0,45	583 \pm 63 ^{a,b}	
500	0,55	589 \pm 85 ^{a,b}	
500	0,70	580 \pm 57 ^{a,b}	
800	0,45	480 \pm 52 ^b	
800	0,55	497 \pm 40 ^b	
800	0,70	473 \pm 45 ^b	

Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

A umidade é um parâmetro ambiental importante e a baixa umidade provoca redução no diâmetro das nanofibras. Estudou-se a umidade relativa de 40 % visando diâmetros menores das nanofibras. Segundo estudo de Huang et al. (2011) em que avaliaram a umidade relativa como parâmetro ambiental no diâmetro das nanofibras, foi verificado que quanto menor a umidade relativa, menor o diâmetro das nanofibras. A presença de água diminui o excesso de cargas no jato, reduzindo a intensidade do campo elétrico e conseqüentemente um alongamento reduzido da solução. O mesmo foi observado neste estudo quando a umidade relativa foi reduzida para 40%. Observou-se que reduzindo a umidade do ambiente houve tendência na redução do diâmetro das nanofibras de poliacrilonitrila. Utilizando capilar de 0,45 mm e taxa de alimentação de $800 \mu\text{L h}^{-1}$ foram obtidas nanofibras de diâmetro médio de 441 ± 63 nm (Tabela 3).

Ao longo do processo de desenvolvimento das membranas poliméricas não foi possível controlar a umidade relativa em 40 %. Assim, não foram desenvolvidas as membranas para avaliação da retenção de partículas. Desta forma, a partir dos resultados obtidos, as condições de processo para produção das membranas de nanofibras de poliacrilonitrila foram definidas em concentração de 10 % de polímero, potencial elétrico de 12 kV, distância entre capilar e coletor de 150 mm, taxa de alimentação de $500 \mu\text{L h}^{-1}$, diâmetro do capilar de 0,70 mm e umidade relativa de 60 %. Nestas condições foram desenvolvidas nanofibras com diâmetro médio de 580 ± 57 nm.

Tabela 3 - Produção de nanofibras de poliacrilonitrila obtidas utilizando 12 kV e diferentes taxas de alimentação (TA), diâmetros de capilares e umidade de 40% (aumento de 2500x).

TA ($\mu\text{mL h}^{-1}$)	Diâmetro do capilar (mm)	Diâmetro das nanofibras (nm)	Nanofibras
200	0,45	484 \pm 98 ^a	
200	0,55	505 \pm 78 ^a	
200	0,70	554 \pm 105 ^a	
500	0,45	508 \pm 88 ^a	
500	0,55	476 \pm 50 ^a	
500	0,70	477 \pm 54 ^a	
800	0,45	441 \pm 63 ^a	
800	0,55	446 \pm 52 ^a	
800	0,70	478 \pm 36 ^a	

Letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

5.1.1 Propriedades térmicas das nanofibras

A partir da análise termogravimétrica foi observado que a perda de massa inicial ocorreu à temperatura de 325,20 °C para o polímero na forma granular e 320,42 °C para as nanofibras. Foi verificado que temperatura máxima de degradação do polímero foi 348,23 °C e para nanofibras foi 346,61 °C. A partir dos termogramas foi verificado que não há presença de solvente residual nas nanofibras, devido à ausência de endotermas na curva de DSC e nenhuma perda de massa observada em TGA próximo à temperatura de ebulição do solvente dimetilformamida (153 °C).

A partir das curvas de DSC observou-se que o comportamento das nanofibras e do polímero granular foi o mesmo de acordo com o aumento da temperatura. A temperatura inicial de fusão para nanofibras e o polímero na forma granular foi 299,12 °C e 294,71 °C, respectivamente. A temperatura máxima de fusão foi 309,80 °C para as nanofibras e 307,78 °C para polímero granular, e também não houve variação na ΔH (de -421,70 mJ mg^{-1} e -427,51 mJ mg^{-1}). Em geral, o polímero poliácrlonitrila inicia a degradação em torno do seu ponto de fusão. A reação de degradação de poliácrlonitrila apresenta um evento exotérmico variando entre 200 °C e 350 °C e o pico é atribuído a ciclização dos grupos nitrila do polímero (KIM, 1996). Wu et al. (2012) e Gu, Ren e Wu (2005) avaliaram a propriedade térmica de nanofibras de poliácrlonitrila para caracterização do material. O primeiro estudo relatou que a temperatura inicial de fusão das nanofibras foi 284 °C e temperatura máxima de fusão foi 292 °C. No segundo estudo, os autores verificaram que as propriedades térmicas das nanofibras permaneceram inalteradas e apresentaram temperatura inicial de fusão de 287,67 °C.

Segundo as curvas de DSC, não foi verificada a temperatura de transição vítrea para polímero granular e nanofibras de poliácrlonitrila. A partir das análises térmicas foi possível observar que não ocorreram mudanças nas propriedades térmicas da poliácrlonitrila após a transformação do polímero na forma granular em nanofibras através do processo de *electrospinning*.

5.2 DESENVOLVIMENTO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE NANOFIBRAS

A partir das condições ideais do processo de *electrospinning* para produção das nanofibras, foram desenvolvidas as membranas poliméricas. Volumes de 1 mL, 2 mL e 4 mL de solução de poliácrlonitrila foram utilizados no desenvolvimento das membranas e resultaram em espessuras de aproximadamente 80 μm , 150 μm e 400 μm .

As membranas de nanofibras obtidas por *electrospinning* geralmente possuem características notáveis como a elevada porosidade. Esta característica tornam as membranas de nanofibras promissoras para aplicações em sistemas de filtração (LI et al., 2016). A porosidade total das membranas representa a soma dos interstícios entre as fibras e os poros na estrutura da fibra (SONG et al., 2015). Neste estudo foi observado que os parâmetros de processo de *electrospinning* constantes e diferentes volumes de solução polimérica resultaram em diferentes espessuras de membrana, porém sem influência na porosidade das mesmas, apresentando valores de aproximadamente 79,5 % (Tabela 4).

Fuenmayor et al. (2014) desenvolveram nanofibras eletrofiadas de nylon-6 em diferentes tempos de injeção e observaram que diferentes espessuras das membranas produzidas também não influenciaram na porosidade do material (~93 %). Jang et al. (2015) avaliaram a porosidade das membranas de nanofibras de fluoreto de polivinilideno composta de diferentes concentrações de óxido de grafeno. Estes autores observaram que a porosidade das membranas (~ 35%) mantiveram-se as mesmas para as diferentes espessuras das membranas produzidas e atribuíram esta baixa porosidade pela adição das partículas.

Tabela 4 - Espessura e porosidade das membranas a partir de diferentes volumes de solução de poliácrlonitrila.

Volume de amostra (mL)	Espessura da membrana (μm)	Porosidade (%)
1	80 \pm 13 ^c	79,10 \pm 0,7 ^a
2	146 \pm 13 ^b	80,30 \pm 0,2 ^a
4	395 \pm 40 ^a	79,30 \pm 0,5 ^a

Letras diferentes na mesma coluna representam resultados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

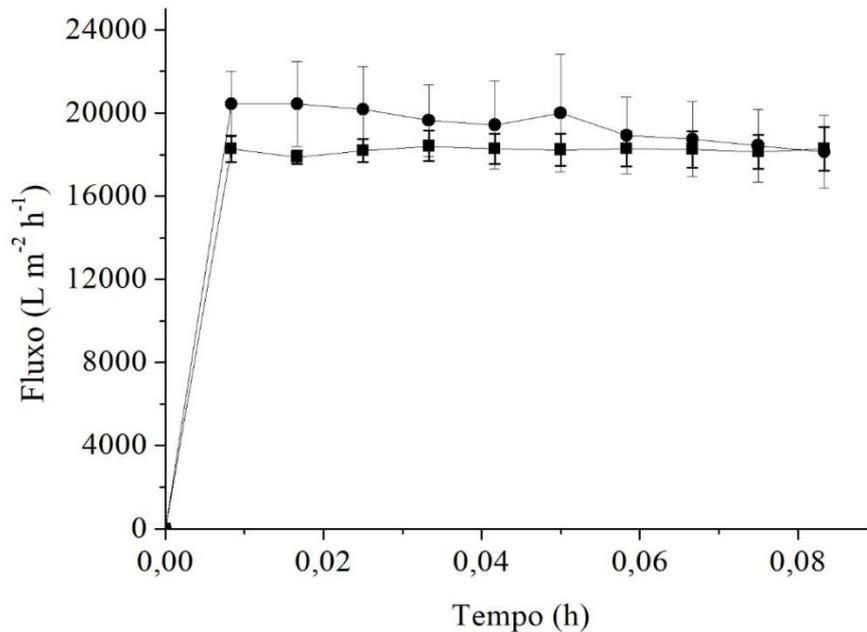
5.2.1 Fluxo de água pelas membranas

Elevados fluxos de água pura, aproximadamente 19500 L m⁻² h⁻¹, foram obtidos utilizando as membranas com ~79,5 % de porosidade. Como pode ser observado nas membranas de poliácrlonitrila, o fluxo de água foi mantido ao longo do tempo, independente da espessura das mesmas (Figura 7). Não foi possível determinar o fluxo de água para membrana de ~80 μm de espessura pois ocorreu movimentação das nanofibras emaranhadas pela passagem do fluido.

Zhao et al. (2013) avaliaram o fluxo de água através da membrana a partir de nanofibras ultrafinas de fluoreto de polivinilideno com suporte de politereftalato de etileno não

eletrofiado, observando elevado fluxo de água pura ($9000 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) quando aplicado $0,5 \text{ kgf cm}^{-2}$ de pressão.

Figura 7 - Fluxo de água pura para membranas de espessura de $\sim 150 \mu\text{m}$ (●) e $\sim 400 \mu\text{m}$ (■).

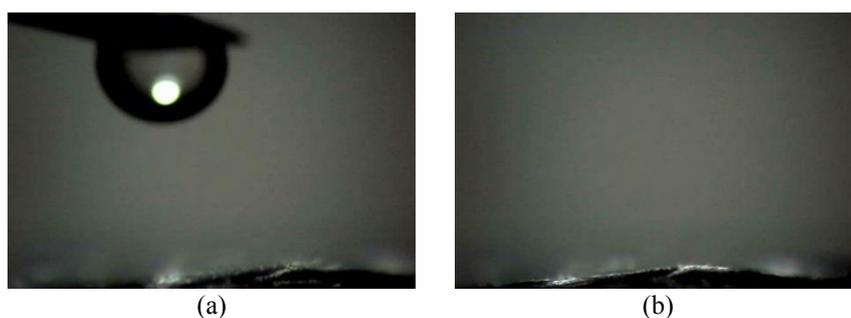


Li et al. (2016) desenvolveram nanofibras eletrofiadas de fluoreto de polivinilideno para aplicação em filtração. Estes autores produziram membranas com elevado fluxo ($28800 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) de água sob pressão de $1,7 \text{ kgf cm}^{-2}$ aplicada ao sistema. Wang et al. (2017) avaliaram o fluxo de água em membranas de poliácridonitrila com diferentes porosidades. Estes autores verificaram o que o fluxo de água, a pressão de $0,7 \text{ kgf cm}^{-2}$, foi $\sim 10000 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ com porosidade da membrana de 58,3 %. Quando reduzida a porosidade da membrana para 40,5%, o fluxo reduziu para $\sim 1000 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. O elevado fluxo de água pura também foi observado por Mei et al. (2012) no qual desenvolveram membranas eletrofiadas de poliácridonitrila com objetivo de remover bactérias presentes em água. Os autores verificaram que as membranas de poliácridonitrila apresentaram elevado fluxo ($\sim 15000 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) sob pressão de $0,2 \text{ kgf cm}^{-2}$. Portanto, membranas a partir de nanofibras apresentam elevada porosidade e podem ter contribuído para elevados fluxos de água.

5.2.2 Molhabilidade das membranas de poliacrilonitrila

A molhabilidade da membrana foi determinada em termos de ângulo de contato da água com a superfície da mesma. Como foi observado neste estudo, as membranas de nanofibras de poliacrilonitrila exibiram ângulo de contato de água não mensurável (Figura 8). Isso pode ter ocorrido devido a natureza hidrofílica do polímero e na forma de nanofibras esta propriedade se manteve. Assim, não houve resistência ao fluxo de água através das membranas de nanofibras. As membranas com superfícies hidrofílicas são menos suscetíveis a incrustação de partículas, devido a redução da interação entre a partícula e a superfície da membrana (LI et al., 2016).

Figura 8 - Molhabilidade da superfície da membrana de poliacrilonitrila antes (a) e após (b) o depósito da gota de água.



O estudo de Lee et al. (2018) pode confirmar essa propriedade, no qual avaliaram a molhabilidade de nanofibras de poliacrilonitrila adicionadas de óxido de grafeno. Segundo estes autores não foi possível determinar o ângulo de contato para membranas de PAN sem adição do composto, e atribuíram este resultado à propriedade hidrofílica e diâmetro das fibras em nanoescala. Liu et al. (2013) avaliaram a molhabilidade de nanofibras de poli (vinil álcool) e observaram que a gota de água penetrou imediatamente na membrana. Isto demonstrou a elevada propriedade hidrofílica das membranas de PVA. Desta forma, a elevada hidrofílicidade das membranas de poliacrilonitrila tornam-as favoráveis em aplicações de processos de filtração.

5.2.3 Propriedades mecânicas das membranas desenvolvidas

Os resultados obtidos demonstraram que é possível melhorar as propriedades mecânicas das membranas compostas de nanofibras conforme o aumento na espessura das

mesmas. Foi observado que a resistência de perfuração foi maior para membranas de maior espessura (Tabela 5). Esta melhoria nas propriedades mecânicas foi atribuída a maior camada de nanofibras que compõem as membranas utilizando maior volume de solução (4 mL) no processo de *electrospinning*. O percentual de alongamento no ponto de ruptura, estatisticamente foi o mesmo, independente da espessura das membranas de nanofibras.

Tabela 5 - Força máxima no ponto de ruptura, força de perfuração e alongamento no ponto de ruptura das diferentes espessuras de membranas de nanofibras de poliacrilonitrila.

Membrana (μm)	Força máxima de ruptura (N)	Alongamento no ponto de ruptura (%)
~80	3,70 \pm 0,51 ^c	4,86 \pm 0,09 ^a
~150	7,04 \pm 0,43 ^b	4,06 \pm 0,62 ^a
~400	9,86 \pm 0,36 ^a	4,38 \pm 0,17 ^a

Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença estatística ($p < 0,05$)

No estudo de Fuenmayor et al. (2014) foram avaliadas as propriedades mecânicas de membranas de nanofibras eletrofiadas de nylon-6, sendo verificado que a força de ruptura aumentava (5,1 N para 13,5 N) conforme aumento da espessura das membranas (16 μm para 124 μm), apresentando resistência mecânica. Desta forma, as membranas de nanofibras podem resistir as forças mecânicas sem apresentar deformação estrutural.

5.3 SISTEMA DE FILTRAÇÃO

As membranas de nanofibras de poliacrilonitrila desenvolvidas por *electrospinning* foram avaliadas quanto a capacidade de retenção de suspensão de microalgas de *Chorella fusca* LEB 111 (Figura 9). As membranas de diferentes espessuras foram verificadas na filtração. Estas foram utilizadas no aparato de filtração convencional (Figura 10).

Microalga foi utilizada neste estudo e como observado pelo histograma de distribuição de tamanho, o diâmetro mínimo foi 1,75 μm e diâmetro máximo da microalga foi 4,75 μm , sendo obtido uma frequência relativa de 17 % e 34 % para diâmetros de 2,75 μm e 3,25 μm , respectivamente. Após determinado os diferentes diâmetros da microalga, estas foram utilizadas para verificar a retenção de filtração através das membranas de poliacrilonitrila eletrofiadas (Figura 10).

Figura 9 - *Chlorella fusca* LEB 111 (a) e histograma da distribuição do diâmetro da microalga (b).

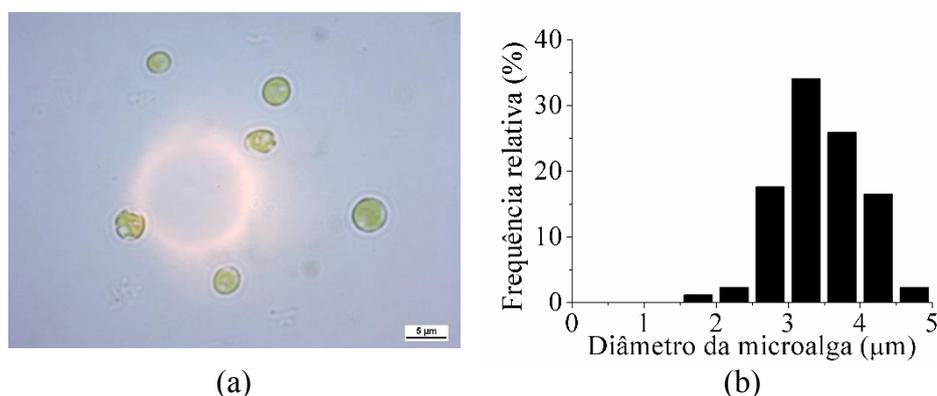


Figura 10 - Membranas de nanofibras utilizadas antes (a) e após (b) a filtração da microalga.

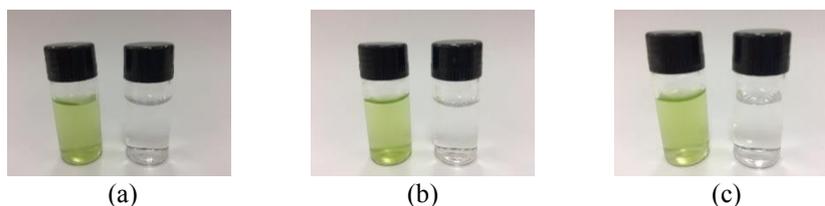


A membrana de espessura de 80 μm apresentou eficiência de retenção de $99,7 \pm 0,1\%$ (Figura 11 (a)). A retenção foi melhorada com o aumento da espessura das membranas ($\sim 150\ \mu\text{m}$ e $\sim 400\ \mu\text{m}$). Estas membranas proporcionaram a retenção completa ($100,0 \pm 0,0\%$) de *Chlorella* (Figura 11 (b) e (c)). O aumento na espessura das membranas pode ser atribuído ao maior entrelaçamento entre as nanofibras proporcionando um trajeto tortuoso mais longo impedindo a passagem das células de microalgas. Foi observado que as espessuras das membranas de $\sim 150\ \mu\text{m}$ e $\sim 400\ \mu\text{m}$ reteram a microalga com diâmetro a partir de $1,75\ \mu\text{m}$, aproximadamente, e o tamanho de poro relativo das membranas pode ser atribuído a valores inferiores a $1,75\ \mu\text{m}$. Desta forma, as membranas de nanofibras demonstraram capacidade na aplicação como membranas de microfiltração.

Outros estudos relataram a utilização de membranas a partir de nanofibras por *electrospinning* em processos de microfiltração. Membranas de nylon-6 com espessura de $150\ \mu\text{m}$ foram desenvolvidas a partir de nanofibras eletrofiadas com diâmetros de 30 a $110\ \text{nm}$. Diferentes diâmetros de partículas ($0,5\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$ e $10\ \mu\text{m}$) foram utilizadas para avaliar a capacidade de retenção pelas membranas. Foi verificado que as membranas separaram

95,87% das partículas de 1 μm e separação total das partículas de 6 μm e 10 μm e (AUSSAWASATHIEN; TEERAWATTANANON; VONGACHARIYA, 2008).

Figura 11 - Suspensão de microalga antes da filtração e após filtrada pelas membranas de 80 μm (a), 150 μm (b) e 400 μm (c) utilizadas na filtração.



Mirtalebi et al. (2014) desenvolveram membranas de nylon 66 visando a remoção de partículas de coque no tratamento de águas residuais oriundas do petróleo. Os autores produziram nanofibras com diâmetros de 102 nm e evidenciaram a eficiência de filtração de partículas com diâmetro de 2 a 95 μm . Observaram que as membranas apresentaram 99 % de retenção das partículas e os autores salientaram o uso da técnica de *electrospinning* para produção de membranas a partir de nanofibras com potencial capacidade de microfiltração de suspensões de partículas. Hassan et al. (2017) avaliaram a capacidade de filtração usando membranas de nanofibras de celulose para remoção da bactéria *Escherichia coli* presente em água. Os autores verificaram que as membranas eletrofiadas reteram 97 % da bactéria e atribuíram esta eficiência de remoção devido a morfologia da bactéria. Leveduras existentes em água e cerveja foram removidas por microfiltração utilizando membranas de nanofibras poliméricas de nylon-6 no estudo de Lemma et al. (2015). Foi verificado que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi removida com eficiência de 99,9 % da água, e em caldo fermentado foi 99,6 %. O estudo apresentou capacidade de remover células microbianas das suspensões de água e cerveja.

Os estudos abordados na literatura utilizando membranas de nanofibras eletrofiadas vão ao encontro com os resultados obtidos neste estudo. É evidenciado que estas membranas de filtração desempenharam papel importante na remoção das células em suspensão. Com variações na espessura das membranas de nanofibras, estas podem ser utilizadas diretamente como meios de microfiltração com excelente desempenho de retenção, e de forma econômica, utilizar um processo de produção de membranas relativamente simples e operação de processo a baixa pressão, removendo eficientemente microalgas em suspensão.

6 CONCLUSÃO

Nanofibras de poliacrilonitrila foram desenvolvidas por *electrospinning*. Foram produzidas nanofibras com diâmetro médio de 580 ± 57 nm utilizando 10 % do polímero e condições de processo como taxa de alimentação de $500 \mu\text{L h}^{-1}$, potencial elétrico de 12 kV, diâmetro do capilar de 0,70 mm e distância entre capilar e coletor de 150 mm, sob condições ambientais como umidade relativa de 60 % e temperatura de 22 °C. Nestas condições de processo foi possível desenvolver membranas de ~ 150 μm de espessura com potencial capacidade de retenção total da microalga com tamanho a partir de $\sim 1,75$ μm no processo de microfiltração. As membranas de nanofibras de poliacrilonitrila resultaram em porosidade total de aproximadamente 79,5 %, hidrofílicas, fluxo de água pura de ~ 19500 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ com pressão de $0,5 \text{ kgf cm}^{-2}$ e propriedades mecânicas de $7,04\pm 0,43$ N. Sendo assim, é evidenciado o uso do processo de *eletrospinning* para produção de nanofibras e no desenvolvimento de membranas de poliacrilonitrila. Estes materiais nanoestruturados tornam-se promissores na área de microfiltração, abrindo caminho para grande variedade de sistemas de filtração, purificação de água, esterilização, concentração de suspensões de partículas e obtenção de produtos biotecnológicos.

7 PROPOSTAS FUTURAS

- Avaliar o efeito da umidade relativa abaixo de 40 % sob o diâmetro de nanofibras de poliacrilonitrila (PAN);
- Desenvolver membranas utilizando coletor rotatório em diferentes rotações;
- Realizar modificações térmicas, mecânicas e pela adição de aditivos às membranas visando a redução da porosidade e dos interstícios entre as nanofibras;
- Analisar a capacidade das membranas de nanofibras na adsorção de biocompostos;
- Verificar a eficiência de retenção de partículas pelas membranas de nanofibras por filtração tangencial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, A.; RAHEJA, A.; NATARAJAN, T. S.; CHANDRA, T. S. Effect of electrospun montmorillonite-nylon 6 nano fibrous membrane coated packaging on potato chips and bread. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 26, p. 424–430, 2014.
- AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Crossflow microfiltration of microalgae biomass for biofuel production. **Desalination**, v. 302, p. 65-70, 2017.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15–30, 2015.
- ALELE, N.; ULBRICHT, M. Membrane-based purification of proteins from nanoparticle dispersions: Influences of membrane type and ultrafiltration conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 171–182, 2016.
- ALMUHAMED, S.; KHENOUSI, N.; BONNE, M.; SCHACHER, L.; LEBEAU, B.; ADOLPHE, D.; BRENDLÉ, J. Electrospinning of PAN nanofibers incorporating SBA-15-type ordered mesoporous silica particles. **European Polymer Journal**, v. 54, p. 71-78, 2014.
- AREND, G. D.; ADORNO, W. T.; REZZADORI, K.; LUCCIO, M. D.; CHAVES, V. C.; REGINATTO, F. H.; PETRUS, J. C. C. Concentration of phenolic compounds from strawberry (*Fragaria X ananassa Duch*) juice by nanofiltration membrane. **Journal of Food Engineering**, v. 201, p. 36-41, 2017.
- AUSSAWASATHIEN, D., TEERAWATTANANON, C., VONGACHARIYA, A. Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. **Journal of Membrane Science**, v. 315, 11-19, 2008.
- BAJI, A.; MAI, Y.-W.; WONG, S.-C.; ABTAHI, M.; CHEN, P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 703-718, 2010.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 4nd Ed., McGraw-Hill, 2000.
- BALAMURUGAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; RAMAKRISHNA, S. Recent Trends in Nanofibrous Membranes and Their Suitability for Air and Water Filtrations. **Membranes**, p. 232–248, 2011.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325–347, 2010.
- BHAVE, R. R. **Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications**. Chapman Hall: New York, 1991.
- BILAD, M. R.; VANDAMME, D.; FOUBERT, I.; MUYLAERT, K.; VANKELECOM, I. F. J. Harvesting microalgal biomass using submerged microfiltration membranes. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 343-352, 2012.

BIZARRIA, M. T. M.; D'ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I. Non-woven nanofiber chitosan/peo membranes obtained by electrospinning. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 57–68, 2014.

CHAI, M.; YE, Y.; CHEN, V. Separation and concentration of milk proteins with a submerged membrane vibrational system. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 305–314, 2017.

CHAIKLAHAN, R.; CHIRASUWAN, N.; LOHA, V.; TIA, S.; BUNNAG, B. Separation and purification of phycocyanin from *Spirulina* sp. using a membrane process. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7159–7164, 2011.

CHAÚQUE, E. F. C.; DLAMINIA, L. N.; DELODUNA, A. A.; GREYLINGB, C. J.; NGILA, J. C. Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents. **Applied Surface Science**, v. 369, p. 19–28, 2016.

CHELME-AYALA, P.; SMITH, D. W.; EL-DIN, M. G. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 36, 2009.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Technomic ed. Pennsylvania: [s.n.].

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidodinâmicos**, São Paulo: Blucher, 2012.

CIPRIANI, E.; ZANETTI, M.; BRACCO, P.; BRUNELLA, V.; LUDA, M. P.; COSTA, L. Crosslinking and carbonization processes in PAN films and nano fibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 123, p. 178–188, 2016.

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

DÚRAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. DE. **Nanotecnologia introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006.

EZHILARASI, P. N.; KARTHIK, P.; CHHANWAL, N.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Nanoencapsulation Techniques for Food Bioactive Components: A Review. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, p. 628–647, 2013.

FENG, C.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T.; GOPAL, R.; KAUR, S.; RAMAKRISHNA, S.; KHAYET, M. Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 311, p. 1–6, 2008.

FENG, C. KHULBE, K. C.; MATSUURA, T.; TABE, S.; ISMAIL, A. F. Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water

treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 102, p. 118–135, 2013.

FENG, C.; KHULBE, K. C.; TABE, S. Volatile organic compound removal by membrane gas stripping using electro-spun nanofiber membrane, v. 287, p. 98–102, 2012.

FUENMAYOR, A. C.; LEMMA, S. M.; MANNINO, S.; MIMMO, T.; SCAMPICCHIO, M. Filtration of apple juice by nylon nanofibrous membranes. **Journal of Food Engineering**, v. 122, p. 110–116, 2014.

GAN, Q.; HOWELL, J. A.; FIELD, R. W.; ENGLAND, R.; BIRD, M. R.; O'SHAUGHNESSY, C. L.; MEKECHINIE, M. T. Beer clarification by microfiltration—product quality control and fractionation of particles and macromolecules. **Journal of Membrane Science**, v. 194, p. 185-196, 2001.

GAUTAM, A. K.; CHUILIN LAI, C.; FONG, H.; MENKHAUS, T. J. Electrospun polyimide nanofiber membranes for high flux and low fouling microfiltration applications. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 142–150, 2014.

GE, J. J.; Hou, H.; Li, Q.; Graham, M. J.; Greiner, A.; Reneker, D. H.; Harris, F. H.; Cheng, S. Z. D. Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: electrospun composite nanofiber sheets. **Journal of the American Chemical Society**, V. 126, P. 15754-15761, 2004.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and separation process principles (Includes Unit Operations)**. 4 nd Ed., New Delhi: Prentice Hall, 2006.

GENTILE, G. J.; CRUZ, M. C.; RAJAL, V. B.; CORTALEZZI, M. M. F. Electrostatic interactions in virus removal by ultrafiltration membranes (*in press*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**.

GONÇALVES, I. S.; VEIGA, M. C.; AQUINO, S. A. **Nanofibras com incorporaco de flococianina para aplicacão como scaffold e construção de equipamento de electrospinning portátil**. 51f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Bioquímica), Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, 2015.

GONÇALVES, C. F.; SCHMATZ, D. A.; UEBEL, L. S.; KUNTZLER, S. G.; COSTA, J. A. V.; ZIMMER, K. R.; MORAIS, M. G. Microalgae biopeptides applied in nanofibers for the development of active packaging. **Polímeros**, v. 27, p. 290-197, 2017.

GU, S. Y.; REN, J.; WU. Q. L. Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 155, p. 157-161, 2005.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de separaco por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAN, Y.; XU, Z.; GAO, C. Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p. 3693-3700, 2013.

HASSAN, M.; ABOU-ZEID, R.; HASSAN, E.; BERGLUND, L.; AITOMKI, Y.; OKSMAN, K. Membranes based on cellulose nanofibers and activated carbon for removal of *Escherichia coli* bacteria from water. **Polymers**, v. 9, p. 335-347, 2017.

HUANG, Z.-M.; ZHANG, Y.-Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 2223–2253, 2003.

HUANG, L.; BUI, N.-N.; MANICKAM, S. S.; MCCUTCHEON, J. R. Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, p. 1734–1744, 2011.

JALILI, R.; MORSHED, M.; RAVANDI, S. A. H. Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 4350-4357, 2006.

JANG, W.; YUN, J.; JEONB, K.; BYUN, H. PVdF/graphene oxide hybrid membranes via electrospinning for water treatment applications. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 46711-46717, 2015.

JAWOREK, A.; KRUPA, A.; LACKOWSKI, M.; SOBCZYK, A. T.; CZECH, T.; RAMAKRISHNA, S.; SUNDARRAJAN, S.; PLISZKA, D. Electrospinning and Electrospaying Techniques for Nanocomposite Non-woven Fabric Production. **Textiles and Fibers in Eastern Europe**, v. 17, p. 77-81, 2009.

JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; NAIR, S. V.; TAMURA, H. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 142-150, 2010.

JI, W. SUN, Y.; YANG, F.; BEUCKEN J. J. V. D.; FAN, M.; CHEN, Z.; JANSEN, J. AB. Bioactive electrospun scaffolds delivering growth factors and genes for tissue engineering applications **Pharmaceutical Research**, v. 28, n. 6, p. 1259–1272, 2011.

KAI, D.; LIOW, S. S.; LOH, X. J. Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 45, p. 1–12, 2014.

KIM, J. I.; HWANG, T. I.; AGUILAR, L. E.; PARK, C. H.; KIM, C. S. A controlled design of aligned and random nanofibers for 3d bi-functionalized nerve conduits fabricated via a novel electrospinning set-up. **Scientific Reports**, 2016.

KIM, H. S.; Thermal behavior of polyacrylonitrile and poly(vinylpyrrolidone-graft-acrylonitrile) blend. **Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics**, v. 34. P. 1181-1187, 1996.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). **Desalination**, v. 178, p. 135-140, 2005

KUNTZLER, S. G. **Nanofibras antimicrobianas para aplicação em alimentos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, 2017.

LALIA, B. S.; KOCHKODAN, V.; HASHAIKEH, R.; HILAL. N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77-95, 2013.

LÊDO, J. C. S.; HOSSNE, W. S.; PEDROSO, M. Z. Introduction to nanotechnology-provoked bioethical questions. **Bioethikos**, v. 1, n. 1, p. 61–67, 2007.

LEE, J.; YOON, J.; KIM, J.-H.; LEE, T.; BYUN, H. Electrospun PAN–GO composite nanofibers as water purification membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, 2018.

LEE, H.; YOON, H.; KIM, G. Highly oriented electrospun polycaprolactone micro/nanofibers prepared by a field-controllable electrode and rotating collector. **Applied Physics A**, v. 97, p. 559–565, 2009.

LEMMA, S. M.; ESPOSITO, A.; MASON, M.; BRUSETTI, L.; CESCO, S.; SCAMPICCHIO, M. Removal of bacteria and yeast in water and beer by nylon nanofibrous membranes. **Journal of Food Engineering**, v. 157, p. 1–6, 2015.

LI, Z.; KANG, W.; ZHAO, H.; HU, M.; WEI, N.; QIU, J.; CHENG, B. A novel polyvinylidene fluoride tree-like nanofiber membrane for microfiltration. **Nanomaterials**, v. 6, p. 152-163, 2016.

LI, S.-F.; CHEN, J.-P.; WU, W.-T. Electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membranes for lipase immobilization. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 47, p. 117-124, 2007.

LIU, Y.; WANG, R.; MA, H.; HSIAO, B. S.; CHU, B. High-flux microfiltration filters based on electrospun polyvinylalcohol nanofibrous membranes. **Polymer**, v. 54, 548-556, 2013

LORENTE, E.; HAPONSKA, M.; CLAVERO, E.; TORRAS, C.; SALVADÓ, J. Microalgae fractionation using steam explosion, dynamic and tangential cross-flow membrane filtration. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 3-10, 2017.

MA, X.; KOLLA, P.; YANG, R.; WANG, Z.; ZHAO, Y.; SMIRNOVA, A. L.; FONG, H. Electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities as lithium-ion battery separators. **Electrochimica Acta**, v. 236, p. 417–423, 2017.

MAKAREMI, M.; DE SILVA, R. T.; PASBAKHSI, P. Electrospun nanofibrous membranes of polyacrylonitrile/halloysite with superior water filtration ability. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 7949–7958, 2015.

MEI, Y.; YAO, C.; FAN, K.; LI, X. Surface modification of polyacrylonitrile nanofibrous membranes with superior antibacterial and easy-cleaning properties through hydrophilic flexible spacers. **Journal of Membrane Science**, v. 417-418, p. 20-27, 2012.

MEI, L.; ZHANG, Z.; ZHAO, L.; HUANG, L.; YANG, X.-L.; TANG, J.; FENG, S.-S. Pharmaceutical nanotechnology for oral delivery of anticancer drugs. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 65, p. 880-890, 2013.

MILLÁS, A. L. G. **Instalação da tecnologia de electrospinning para a produção e caracterização de nanofibras de celulose incorporadas com óleos naturais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais), Universidade Estadual de Campinas-Unicamp, Campinas, 2012.

MIN, M.; WANG, X.; CHEN, Y.; WANG, L.; HUANG, H.; SHI, J. Highly sensitive and selective Cu^{2+} sensor based on electrospun rhodamine dye doped poly(ether sulfones) nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 360–366, 2013.

MIRTALEBIA, M.; MAHDI, M.; SHIRAZIA, A.; KARGARI, A.; TABATABAEI, M.; RAMAKRISHNA, S. Assessment of atomic force and scanning electron microscopes for characterization of commercial and electrospun nylon membranes for coke removal from wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 6611-6619, 2014.

MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, p. 2327–2338, 2004.

MORAES, C. C.; SALA, L.; CERVEIRA, G. P.; KALIL, S. J. C-phycoerythrin Extraction from *Spirulina platensis* Wet Biomass. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 1, p. 45–49, 2011.

MORAIS, M. G. D.; MARTINS, V. G.; STEFFENS, D.; PRANKE, P.; COSTA J. A. Biological applications of nanobiotechnology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 1, p. 1007–1017, 2014.

MORAIS, M. G.; STILLINGS, C.; DERSCH, R.; RUDISILE, M.; PRANKE, P.; COSTA, J. A. V.; WENDORFF, J. Preparation of nanofibers containing the microalga *Spirulina* (Arthrospira). **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2872-2876, 2010.

NATARAJA, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 487-513, 2012.

NEETHIRAJAN, S.; JAYAS, D. S. Nanotechnology for the Food and Bioprocessing Industries. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, p. 39-47, 2011.

NIRMALA, R.; KALPANA, D.; JEONG, J. W.; OH, H. J.; LEE, J.-H.; NAVAMATHAVAN, R.; LEE, Y. S.; KIM, H. Y. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Multifunctional baicalein blended poly (vinyl alcohol) composite nanofibers via *electrospinning*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1–3, p. 605–611, 2011.

OLIVEIRA, L. M. B. **Automatização e controlo de um sistema de *electrospinning***. [s.l.: s.n.].

PANTHIA, G.; PARK, S.-J.; CHAE, S.-H.; KIM, T.-H.; CHUNG, H.-J.; HONG, S.-T.; PARKA, M.; KIM, H.-Y. Immobilization of Ag_3PO_4 nanoparticles on electrospun PAN nanofibers via surface oximation: Bifunctional composite membrane with enhanced photocatalytic and antimicrobial activities. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, p. 277-286, 2017.

PARK, J.-A.; KIM, S.-B. Antimicrobial filtration with electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers containing benzyl triethylammonium chloride: Immersion, leaching, toxicity, and filtration tests. **Chemosphere**, v. 167, p. 469-477, 2017.

PATRA, J. K.; GOUDA, S. Application of nanotechnology in textile engineering: An overview. **Journal of Engineering and Technology Research**, v. 5, p. 104-111, 2014

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, 2015.

PESSOA JR, A.; KILIKIAN, B. V. **Purificação de produtos biotecnológicos**. Barueri: Manole, 2005.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. **An introduction to Electrospinning and Nanofibers**. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.

RAMAKRISHNA, S.; JOSE, R.; ARCHANA, P. S.; NAIR, A. S.; BALAMURUGAN, R.; VENUGOPAL, J.; TEO, W. E. Science and engineering of electrospun nanofibers for advances in clean energy, water filtration, and regenerative medicine. **Journal of Materials Science**, p. 6283–6312, 2010.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, p. 216-223, 1996.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; FONG, F.; KOOMBHONGSE, S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 4531–4547, 2000.

ROGINA, A. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 221–230, 2014.

SANGUANSRI, P.; AUGUSTIN, M. A. Nanoscale materials development – a food industry perspective. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p 547-556, 2006.

SCHMATZ, D. A. **Incorporação de nanopartículas com ficocianina em nanofibras poliméricas por *electrospinning* e *electrospraying***. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, 2017.

SHI, X.; ZHOU, W.; MA, D.; MA, Q.; BRIDGES, D.; MA, Y.; HU, A. Electrospinning of nanofibers and their applications for energy devices. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

SIANIPAR, M.; KIM, S. H.; MIN, C.; TIJING, L. D.; SHON, D. K. Potential and performance of a polydopamine-coated multiwalled carbon nanotube / polysulfone nanocomposite membrane for ultrafiltration application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 364–373, 2016.

SONG, K.; WU, Q.; ZHANG, Z.; REN, S.; LEI, T.; DOOLEY, K. M.; LUI, D.; JANES, M. E. Fabricating electrospun nanofibers with antimicrobial capability: A facile route to recycle biomass tar. **Fuel**, v. 150, p. 123–130, 2015.

STEFFENS, D.; LERSCH, M.; ROSA, A.; SCHER, C.; CRESTANI, T.; MORAIS, M. G.; COSTA, J. A.; PRANKE, P. A new biomaterial of nanofibers with the microalga *Spirulina* as scaffolds to cultivate with stem cells for use in tissue engineering. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 9, n. 4, p. 710–718, 2013.

SUNDARRAJANA, S.; TANA, K. L.; LIMA, S. H.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun nanofibers for air filtration applications. **Procedia Engineering**, v. 75, p. 159-163, 2014.

YUGO TAKABE, Y.; HIMENO, S.; OKAYASU, Y.; MINAMIYAMA, M.; KOMATSU, T.; NANJO, K.; YAMASAKI, Y.; UEMATSU, R. Feasibility of microalgae cultivation system using membrane separated CO₂ derived from biogas in wastewater treatment plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 106, p. 190-198, 2017.

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

ULBRICHTA, M.; ANSORGE, W.; DANIELZIK, I.; KÖNIG, M.; SCHUSTER, O. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. **Separation and Purification Technology**, v. 68, p. 335-342, 2009.

VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 353-356, 2009.

WAN, Y.; GHOSH, R.; CUI, Z. Fractionation of Proteins Using Ultrafiltration: Developments and Challenges. **Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing**, v. 13, p. 121–136, 2005.

WANG, Z.; ZHANG, K.; YANG, Y.; WANG, L.; ZHOU, Z.; ZHU, M.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Development of hydrophilic barrier layer on nanofibrous substrate as composite membrane via a facile route. **Journal of Membrane Science**, v. 356, p. 110–116, 2010.

WANG, R.; LIU, Y.; LI, B.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 392-393, p. 167-174, 2012.

WANG, Z.; CRANDALL, C.; SAHADEVAN, R.; MENKHAUS, T. J.; FONG, H. Microfiltration performance of electrospun nanofiber membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities and thicknesses. **Polymer**, v. 114, p. 64-72, 2017.

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, p. 1851-1859, 2004.

WU, M.; WANG, Q.; LI, K.; WU, Y.; LIU, H. Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1511-1519, 2012.

XU, X.; CHEN, X.; LIU, A.; HONG, Z.; JING, X. Electrospun poly(l-lactide)-grafted hydroxyapatite/poly(l-lactide) nanocomposite fibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3187–3196, 2007.

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. *Microfiltration and Ultrafiltration: principles and applications*. Marcel Dekker: New York, 1996.

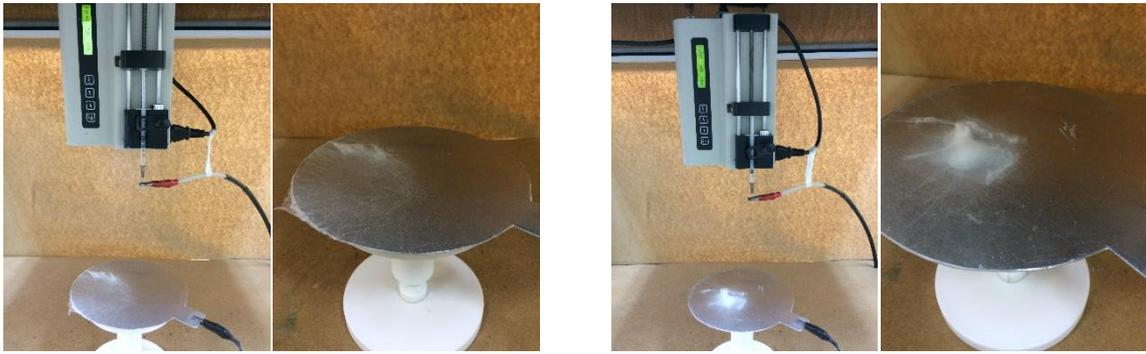
ZHANG, Y.; WAN, Y.; PAN, G.; SHI, H.; YAN, H.; XU, J.; GUO, M.; WANG, Z.; LIU, Y. Surface modification of polyamide reverse osmosis membrane with sulfonated polyvinyl alcohol for antifouling. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 177–187, 2017.

ZHANG, Y.; WAN, Y.; PAN, G.; YAN, H.; YAO, X.; SHI, H.; TANG, Y.; WEI, X.; LIU, Y. Surface modification of polyamide reverse osmosis membrane with organic-inorganic hybrid material for antifouling. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 139-148, 2018.

ZHAO, Z.; ZHENG, J.; PENG, B.; LI, Z.; ZHANG, H.; HAN, C. C. A novel composite microfiltration membrane: Structure and performance. **Journal of Membrane Science**, v. 439, p. 12-19, 2013.

ZUO, K.; CHEN, M.; LIU, F.; XIAO, K.; ZUO, J.; CAO, X.; ZHANG, X.; LIANG, L.; HUANG, X. Coupling microfiltration membrane with biocathode microbial desalination cell enhances advanced purification and long-term stability for treatment of domestic wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 547, p. 34-42, 2018.

APÊNDICE 1: Desenvolvimento de nanofibras utilizando potencial elétrico de 25 kV (a), 20 kV (b) e 15 kV (c).



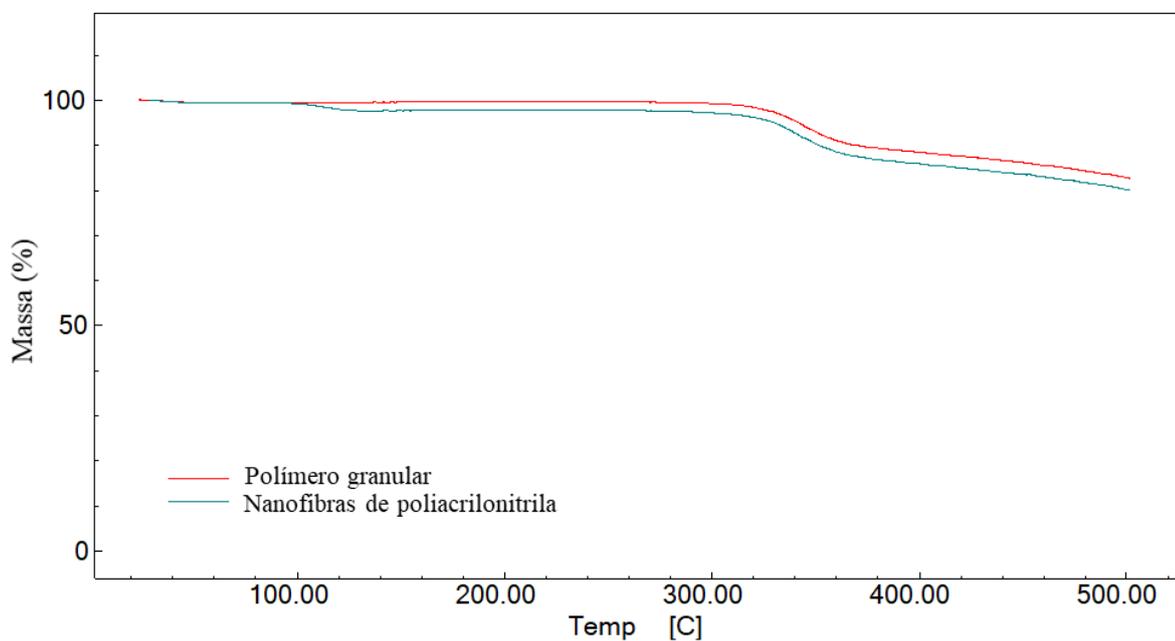
(a)

(b)



(c)

APÊNDICE 2: Análise termogravimétrica das nanofibras de poliácridonitrila e do polímero granular.



APÊNDICE 3: Análise de calorimetria diferencial de varredura das nanofibras de poliácridonitrila e do polímero granular.

