

Eletrificação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica

Rodrigo G. F. Costa

Departamento de Química, UFSCar

Juliano E. de Oliveira, Gustavo F. de Paula

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Paulo H. de S. Picciani

Instituto de Macromoléculas, UFRJ

Eliton S. de Medeiros

Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB

Cauê Ribeiro, Luiz H. C. Mattoso

Embrapa Instrumentação, São Carlos

Resumo: A técnica de eletrificação é conhecida desde a década de 1930, porém, somente com o advento das novas aplicações da nanotecnologia esta importante técnica foi re-descoberta. As potencialidades de nanofibras, de tamanhos da ordem de 50 a 500 nm e com extensão micrométrica, têm sido investigadas para diferentes materiais, com resultados promissores em diferentes aplicações. Nesta primeira parte, este trabalho de revisão propôs-se a detalhar as bases fundamentais do processo de eletrificação. São descritas as influências das variáveis de processo, como campo aplicado, distância de trabalho, velocidade de rotação do coletor e de injeção da solução. Variáveis associadas ao sistema, como tipo de solvente e polímero de interesse, também são discutidas.

Palavras-chave: *Eletrificação, polímeros, nanofibras, parâmetros do processo, parâmetros da solução.*

Electrospinning of Polymers in Solution. Part I: Theoretical Foundation

Abstract: The electrospinning technique has been known since the 1930s, but only with the advent of new nanotechnology applications this technique was re-discovered and became important for production of nanomaterials. The potential for obtaining different nanofibers with sizes ranging from 50 to 500 nm and micrometer length has been investigated for different materials, with promising results in different applications. The first part of this review is aimed at describing the fundamentals of the electrospinning process. We describe the influence of process variables such as applied field, working distance, speed of rotation of the collector and solution injecting flow rate. The variables associated to this system, such as type of solvent and polymer of interest, are also discussed.

Keywords: *Electrospinning, polymers, nanofibers, process parameters, solution parameters.*

Introdução

Novas fronteiras na aplicação de polímeros têm sido recentemente investigadas, envolvendo a obtenção de novas moléculas precursoras, estruturas e arranjos moleculares em etapas de síntese e processamento^[1,2]. Entre os tópicos de grande interesse, o processamento de materiais poliméricos em tamanhos nanométricos ganha constante atenção em função das novas propriedades associadas à escala nanométrica, bem como das possíveis novas aplicações para tais materiais^[1,2]. Diferentes geometrias podem levar a diferentes propriedades e aplicações o que, neste aspecto, permite que trabalhos acerca do processamento destas nanoestruturas ganhem importância.

Entre os formatos de maior interesse científico e tecnológico, nanofibras ou nanofios estão entre os mais estudados, dado o grande número de possíveis aplicações^[2]. Em especial, o método de eletrificação se mostra bastante conveniente para a produção destas nanoestruturas. Este método, inicialmente proposto por Formhal, em 1938^[3] foi redescoberto recentemente por Reneker

e Doshi^[4] e tem sido extensivamente estudado para a produção de diversos tipos de nanofibras ou nanofios de diferentes polímeros, como poli(vinilpirrolidona)^[5], poli(ácido láctico)^[6], poli(álcool vinílico)^[7], entre muitos outros.

Este artigo apresenta revisão sobre os aspectos básicos da técnica, sua aplicação para diferentes polímeros e perspectivas futuras da aplicação dos materiais obtidos.

Eletrificação

Teoria

Através de observações experimentais Reneker e Yarín^[2] propuseram a divisão do jato eletrificado em quatro regiões distintas conforme esboçado na Figura 1.

O cone de Taylor foi inicialmente reportado por Taylor^[8-11] como uma gota, que ao ser sujeita a um potencial elétrico cada vez maior é submetida a um estiramento até o ponto em que

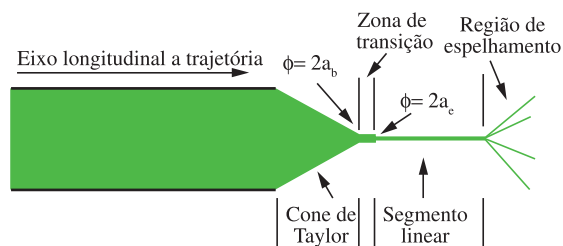


Figura 1. Etapas do processo de eletrofiação.

subitamente se tende a um formato aproximadamente cônico. Recentemente Reneker propôs um fluxo newtoniano para a solução polimérica nesta região de eletrofiação.

Estudos realizados por Feng^[8,12] indicam que um estiramento significativo ocorre nas soluções poliméricas no início da zona de transição entre o cone de Taylor, onde a tensão de estiramento ainda é pequena, e o segmento linear, onde o fluido já se encontra pré-estirado. Como resultado deste pré-estiramento o diâmetro inicial do jato ($2\alpha_b$) é reduzido a um diâmetro menor ($2\alpha_c$) no início da região caracterizada pelo segmento linear. Medidas experimentais^[13-15] estimam que a taxa de estiramento nesta região de transição é da ordem de 10^2 - 10^3 s^{-1} . Esta elevada tensão longitudinal à qual a solução é submetida causa alterações na geometria do jato. Desta forma, a alteração do formato do jato induz a uma redistribuição dinâmica das cargas na superfície do mesmo, que leva a uma instabilidade devido à flexão.

Resultados apresentados por Reneker^[2] evidenciam que a relaxação das cadeias poliméricas irá afetar o estiramento na região do segmento linear, onde um fluxo elongacional com taxa de estiramento de aproximadamente 20 s^{-1} é controlado pelos efeitos da tensão elétrica e da tensão de estiramento. Além disso, foi constatado que a tensão longitudinal é atenuada ao longo do jato. Desta forma, foi proposto^[2,16,17] que a estabilidade do jato é mantida a curtas distâncias (2-4 cm) do cone de Taylor devido às altas tensões as quais o jato se encontra submetido. Porém em maiores distâncias as tensões causadas pelas forças elétricas na superfície do jato se comparam à tensão longitudinal, causando assim uma instabilidade no jato e levando à região de espalhamento^[14-22].

Modelos teóricos

As primeiras investigações teóricas que buscavam elucidar os fenômenos que mais tarde seriam observados na eletrofiação foram realizadas por Zeleny em 1914^[23,24]. Seu trabalho foi o primeiro passo no sentido de se modelar matematicamente o comportamento de fluidos sob forças eletrostáticas. Sir Geoffrey Ingram Taylor contribuiu diretamente para a eletrofiação através da proposta de um modelo matemático para a forma do cone originado pelas gotas do líquido sob o efeito de um campo elétrico^[25]. Os esforços para se modelar o processo de eletrofiação tiveram continuidade em 1971 por Baumgarten^[26]. Em seu trabalho empregando câmeras de alta velocidade ele propõe que o processo de eletrofiação é dividido em dois momentos: (1) distorção da geometria da gota devido à ação de um campo elétrico e (2) formação de um jato contínuo a partir da extremidade da gota.

Atualmente vários autores fazem uso destes modelos para interpretar os diversos fenômenos eletrohidrodinâmicos observados em experimentações de eletrofiação^[6,20,27,28]. A seguir será apresentada, de forma resumida, uma série desses modelos usados para descrever o processo de formação de fibras por eletrofiação.

Hohman e Gañán^[9,19,29,30] propuseram em seus trabalhos um modelo de equilíbrio unidimensional de um jato eletrificado como se segue:

$$\pi r^2 u \rho = Q \quad (1)$$

$$2\pi r \sigma u + \pi r^2 k E = I \quad (2)$$

$$u \frac{\delta u}{\delta z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\delta p}{\delta z} + \frac{2\sigma E}{\rho r} + \frac{\delta \tau}{\delta z} \quad (3)$$

onde Q é a vazão mássica, u a velocidade, ρ a densidade, E a tensão aplicada, I a corrente, p pressão interna do fluido, τ a força viscosa, σ densidade superficial de carga no jato e r o raio da seção transversal do jato.

Os trabalhos de Gañán^[29,30] representam uma abordagem numérica experimental para a atomização eletrohidrodinâmica de jatos fluídos em modo estacionário. Esta análise serve como uma solução razoável para a região intermediária entre cone-segmento linear em jatos fluídos eletrificados^[30].

Já os trabalhos de Holman et al.^[9,19] buscaram avaliar a estabilidade de jatos fluídos sob a influência de um campo elétrico. Seus estudos buscaram evidências da influência de diversos parâmetros experimentais sobre o início do processo de eletrofiação. Eles encontraram indícios de que o processo de formação das nanofibras é governado pela região de espalhamento (Figura 1). Os autores^[19] propuseram que a densidade de carga superficial nos jatos interage com o campo elétrico externo induzindo a instabilidade da região de espalhamento.

Spivak et al.^[31,32] estabeleceram um modelo de um jato em estado estacionário durante o processo de eletrofiação:

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (4)$$

Equação de balanço de massa

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla T^m + \nabla T^e \quad (5)$$

Equação de balanço de momento

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (6)$$

Equação de balanço de carga elétrica

Através da equação de balanço de massa (Equação 4) constata-se que a soma das derivadas vetoriais das velocidades do jato (u) em um plano de coordenadas cilíndricas será zero. O que, desprezando-se o efeito da evaporação do solvente, garante a conservação de massa do sistema. Na equação de balanço de momento os autores consideram que a densidade mássica (ρ) de um dado elemento de volume do jato eletrificado se mantém constante. Nota-se ainda uma relação de proporcionalidade entre o vetor velocidade e o somatório das derivadas vetoriais da tensão devido à viscosidade da solução (T^m) e do tensor tensão de Maxwell (T^e). Na equação do balanço de cargas elétricas a variação da densidade de corrente elétrica (J) num elemento de volume do jato é nula. Esta equação estabelece que a variação da carga elétrica em um elemento de volume do jato é exatamente igual à variação da carga que flui para este mesmo elemento de volume menos a variação da carga que sai.

Aqui a análise apresentada estende a aplicação de modelos eletrohidrodinâmicos para fluídos pseudoplásticos e dilatantes^[31]. Assim estes resultados podem ser empregados na avaliação da estabilidade de jatos poliméricos viscosos. Os autores^[32] desenvolveram um modelo geral eletrohidrodinâmico para um jato viscoso acelerado por um campo elétrico externo que é formulado levando-se em conta as forças inerciais, hidroestáticas, viscosas, elétricas e de tensão superficial. Equações reológicas constitutivas

não lineares (lei de Oswald-de Waele) foram empregadas para descrever o comportamento do fluido polimérico.

O modelo de Wan-Guo-Pan^[33] incorpora o efeito da temperatura aos modelos eletrohidrodinâmicos. Um estudo teórico completo de um fenômeno termoeletrohidrodinâmico foi desenvolvido inicialmente por Ko e Dulikravich^[34] e Chen^[35]. Em seu artigo Wan et al.^[33] aplicaram modificações das equações de Maxwell para a ação de um campo elétrico num fluido em movimento, equações modificadas de Navier-Stokes que governam o fluxo de calor e massa sob a influência de um campo elétrico e de equações constitutivas para descrever o comportamento do jato polimérico. As equações propostas são:

$$\frac{\delta q_e}{\delta t} + \nabla \cdot J = 0 \quad (7)$$

Equação de balanço de carga elétrica

$$\rho \frac{D_u}{D_t} = \nabla \cdot t + \rho f + q_e E + (\nabla E) \cdot P + \zeta \nabla T \quad (8)$$

Equação de balanço de momento

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = Q_h + \nabla \cdot q + J \cdot E + E \frac{DP}{Dt} \quad (9)$$

Equação de balanço de energia

A equação de conservação de carga elétrica foi obtida a partir da combinação da lei de Gauss e a de Ampère-Maxwell. Esta equação de conservação nos mostra que a variação da densidade de cargas (q_e) em função do tempo (t), assim como a variação da densidade de corrente elétrica ao longo de um elemento de volume do jato eletrificado é nula. A equação de conservação de momento expressa uma relação entre a densidade mássica (ρ) e a derivada da velocidade do fluido em função do tempo ($\frac{D_u}{D_t}$) com as forças mecânicas (f) e eletromagnéticas as quais o elemento de volume está sendo submetido. Efeitos térmicos nestas forças foram considerados através da adição de um termo relacionado à variação da temperatura absoluta ($\zeta \nabla T$). A força eletromagnética foi definida pela relação entre a intensidade do campo elétrico (E) e q_e e a variação entre E ao longo do elemento de volume e a polarização total (P). No lado esquerdo da equação de conservação de energia observa-se a densidade mássica, o calor específico do fluido (C_p) e a variação da temperatura com o tempo ($\frac{DT}{Dt}$). Já no lado direito da equação nota-se a soma da quantidade de calor do elemento de volume (Q_h), da variação do fluxo de calor (∇q), do fluxo de cargas devido a densidade de cargas elétricas ($J \cdot E$) e do fluxo de cargas devido a variação da polarização ao longo do tempo ($E \frac{DP}{Dt}$).

He et al.^[36-40] também propuseram um modelo matemático de lei de potências baseado nas relações entre o formato e o comprimento do jato durante a eletrofiliação. Através de uma aproximação bidimensional eles estabeleceram as relações entre tensão, corrente, vazão da solução e diâmetro médio da fibra. Os autores^[27,41] levaram em consideração a instabilidade do jato polimérico.

Já Reneker e seu grupo de pesquisas buscam desenvolver um modelo matemático para compreender e analisar cada uma das quatro regiões da eletrofiliação conforme mencionado anteriormente^[10,11,14,15,18,20]. Nessa abordagem, o jato é considerado equivalente a um sistema tridimensional massa-mola que apresenta irregularidade nas fibras em forma de contas ou pequenas bolas, conhecidas como *beads* em inglês, contendo uma carga elétrica

(e) e uma determinada massa (m), conectadas por elementos viscoelásticos.

Segundo seus trabalhos^[20], Reneker afirma que essas contas devem interagir umas com as outras através da lei de Coulomb. Além disso, elas se encontram sob o efeito das forças elétricas criadas devido à diferença de potencial entre o cone de Taylor e o coletor metálico. O comportamento de mola dos elementos viscoelásticos que conectam as contas ao longo do jato representaram a resistência viscoelástica de Maxwell ao alongamento do jato. Os autores^[18] ainda incluíram os efeitos da tensão superficial. Evidências mostraram que a força da gravidade, bem como as forças de arraste e sustentação aerodinâmicas, apresentam efeito insignificante no processo de eletrofiliação^[18,20].

Um balanço das forças que atuam no deslocamento das contas foi utilizado para acompanhar, através de simulações, a evolução da trajetória dos jatos pseudoplásticos carregados eletricamente na presença de diversas instabilidades^[18]. Os resultados estavam de acordo com os dados experimentais^[11,18]. Os modelos teóricos mostraram que são as forças viscoelásticas ao longo do jato e a tensão superficial do fluido que tendem a estabilizar o jato carregado^[20].

Todo o processo de eletrofiliação, assim como suas instabilidades, pode ser visto como um caso particular do teorema de Earnshaw da eletrostática^[20]. Isto nos leva a conclusão de que é inviável a existência de uma estrutura estável onde seus elementos interagem somente através da lei de Coulomb^[20]. Desta forma, a eletrofiliação se utiliza desta instabilidade para poder produzir estruturas poliméricas na escala nanométrica.

Arranjo experimental

Basicamente, o arranjo experimental utilizado em eletrofiliação consiste numa fonte de alta tensão, solução polimérica e num sistema de aterramento. Sendo que o diagrama proposto na patente depositada por Formhal, em 1938, referente a um arranjo experimental para eletrofiliação, já era constituído por estes itens^[3].

Um desafio atual é o aumento da produtividade da eletrofiliação. Para isso alguns grupos de pesquisa vêm realizando modificações no sistema de fornecimento como objetivo, dentre outros, de aumentar a velocidade de produção das nanofibras. Uma das primeiras modificações propostas é a utilização de múltiplos capilares^[42]. Este método permite um aumento na quantidade de nanofibras produzidas, além de possibilitar o desenvolvimento de mantas obtidas contendo nanofibras de mais de um material.

Outra modificação possível é baseada na idéia original proposta por Formhals. Nela um cilindro metálico parcialmente imerso na solução polimérica gira numa velocidade constante enquanto é submetido à alta tensão^[43]. Um coletor metálico é posicionado numa distância definida e desta forma pode-se produzir numerosos jatos a partir do cilindro e um grande volume de nanofibras eletrofiadas é coletado.

Nanotubos ou nanofibras com estrutura interna e externa diferenciada (do tipo core-shell) (Figura 2) podem ser fabricadas empregando-se capilares concêntricos conforme proposto por Zhang et al.^[44].

Existem três principais abordagens que podem ser empregadas na modificação do campo eletrostático^[45,46]. Uma delas é modificar o campo logo na origem do capilar; outra é baseada na modificação do campo próximo ao coletor, e uma terceira propõe a introdução de outros campos elétricos. Estas modificações podem auxiliar na coleta e orientação das fibras.

Estudos recentes mostram que a velocidade de rotação, no caso de coletores cilíndricos, afeta a morfologia das nanofibras tornando-as alinhadas a altas rotações. Li et al.^[47] utilizaram, por

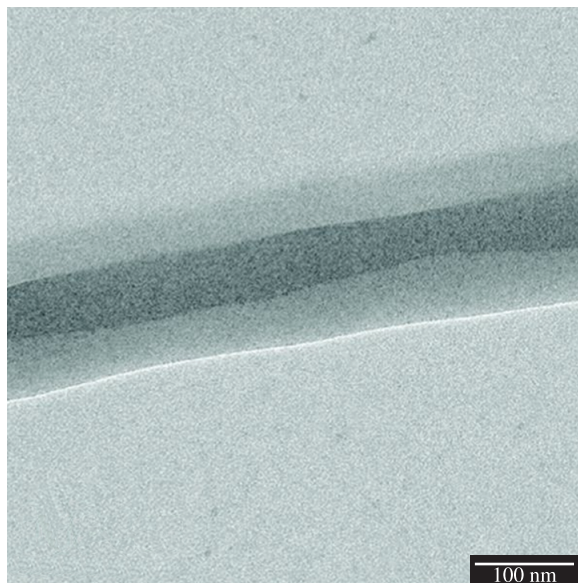


Figura 2. Estrutura *core-shell* de poli(ε-caprolactona)-polietileno glicol (reimpresso com permissão de Zhang et al.^[44]).

exemplo, duas placas de ouro separadas por um espaço isolante de distância variável como coletor. Estes estudos possibilitaram a produção de diferentes sentidos de orientação numa mesma manta.

Sistemas Polímeros/Solventes: Parâmetros da Solução

Os parâmetros da solução, tais como, viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial influenciam diretamente nas morfologias e na geometria das nanofibras. Estes parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e com as interações do tipo polímero-solvente^[47].

A concentração do polímero e, conseqüentemente, a viscoelasticidade da solução, é um parâmetro de fundamental importância na eletrofição^[48,49]. Para se obter nanofibras uniformes sem contas é necessário que se tenha um grau de emaranhamento de cadeias na solução polimérica, a qual corresponde a um valor de concentração (viscoelasticidade) mínimo^[50]. Com o aumento da viscoelasticidade e mantendo-se fixo os demais parâmetros do processo, existe uma tendência ao aumento no diâmetro das fibras. Quando o valor da concentração for muito baixo, o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas é pequeno, causando uma instabilidade capilar na extremidade do jato. Esta instabilidade pode ocasionar num espalhamento eletrostático (*electrospraying*) ao invés de eletrofição. Neste caso, partículas esféricas ou nanofibras com contas são obtidas. McKee et al.^[51] propuseram um método para se determinar o grau de emaranhamento de PLA nas soluções de dimetilformamida, o qual consiste em determinar a viscosidade específica (η_{sp}) da solução em função do volume da fração de PLA (ϕ_v).

A tensão superficial está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor, pois este fenômeno ocorre quando a voltagem aplicada é suficientemente alta para fazer com que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota. A partir desse valor de voltagem, chamada de voltagem crítica, inicia-se o processo de fiação. Diversos autores reportaram que a diminuição da tensão superficial pode favorecer a formação de fibras sem contas^[52-54].

A condutividade elétrica da solução também influencia na morfologia das fibras produzidas^[55,56]. Em geral, a adição de um sal à solução faz com que a condutividade elétrica da solução aumente,

resultando em uma maior mobilidade dos íons em solução. Com a aplicação de um campo elétrico externo, estas cargas se orientam permitindo que a gota sofra um maior alongamento, resultando em segmentos menos espessos e numa diminuição no diâmetro das fibras. A adição de um sal, nanopartícula metálica ou nanotubo de carbono à solução também permite que o processo de eletrofição produza nanofibras mais uniformes com poucas, ou nenhuma conta. Guerrini et al.^[57] eletrofiaram soluções de PVA/água e PVA/água/cloreto de alumínio. Os autores verificaram uma diminuição no diâmetro médio das fibras com a adição do cloreto de alumínio. Este comportamento também foi reportado por outros autores em outros sistemas^[58-62].

Picciani et al. observaram que a adição de um de polímero condutor altera significativamente as propriedades da solução e, conseqüentemente, das fibras formadas. Neste estudo, foi observado que a adição de polianilina à solução diminuiu drasticamente a formação de contas de uma forma equivalente ao fenômeno da adição de um sal às soluções poliméricas^[63,64].

Parâmetros do processo: campo elétrico aplicado, distância de trabalho, velocidade de injeção da solução e velocidade de rotação do coletor

O ajuste dos parâmetros do processo é essencial para se obter nanofibras com as morfologias e diâmetros desejados. Com este objetivo, Doshi e Reneker^[4] estudaram o efeito do campo elétrico na formação das fibras do poli(óxido de etileno) (POE). Os autores verificaram que para diferentes concentrações de soluções aquosas de POE existe um intervalo de valores de campo elétrico aplicado no qual ocorre a formação de um jato estável.

Deitzel et al.^[65] pesquisaram a influência do campo elétrico na morfologia das nanofibras de POE eletrofiadas. Os autores observaram que neste caso, o campo elétrico aplicado está diretamente relacionado com a formação de contas nas nanofibras. Sendo que o monitoramento da corrente em função do campo elétrico aplicado, com um microamperímetro, pode indicar o valor de campo no qual a densidade das contas aumenta significativamente^[50].

A distância entre a ponta do bico injetor e o coletor, ou seja, a distância de trabalho, deve ter um valor mínimo para garantir a total evaporação do solvente, e, um valor máximo para que o campo elétrico seja efetivo na estabilização do cone de Taylor e, conseqüentemente, na formação das nanofibras^[66].

O aumento da velocidade de rotação do coletor permite que as nanofibras fiquem mais orientadas^[67]. Medeiros et al.^[67] demonstraram que para as nanofibras de PVA reforçadas com nanofibras de celulose o aumento da velocidade de rotação do coletor de 200 para 1000 rpm faz com que as nanofibras fiquem mais orientadas e desloca a distribuição de diâmetros para menores valores devido ao elevado estiramento imposto às nanofibras.

Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais, temperatura, umidade e composição do ar, também podem influenciar na formação e na morfologia das nanofibras^[22,68,69]. Com este enfoque, Vrieze et al.^[68] estudaram o efeito da umidade ambiente e da temperatura na formação das nanofibras de acetato de celulose e PVP (polivinil pirrolidona). Os autores observaram que, para o PVP o aumento da umidade relativa resultou numa diminuição do diâmetro médio da fibra, enquanto que para o acetato de celulose o diâmetro médio da fibra aumentou. Os autores atribuíram esse comportamento à natureza química do polímero.

O efeito da umidade relativa na morfologia de nanofibras de diversos polímeros foi investigado por Medeiros et al.^[70]. Os autores

constatarem que a porosidade desenvolvida pelas fibras no processo de eletrofiação é definida pelo efeito dinâmico da separação de fases polímero-solvente bem como pela taxa de evaporação do solvente.

Quando um polímero hidrofóbico é eletrofiado a água age como um não-solvente e uma pele é rapidamente formada na interface ar-jato polimérico. Com isso, os autores evidenciaram que um ambiente contendo a partir de 30% de umidade permite a formação de fibras porosas de poli(metilmacrilato), poli(cloreto de vinila), poliestireno e poli(ácido láctico), enquanto este tipo de estrutura não foi observado em fibras de polímeros hidrofílicos como o poli(álcool vinílico).

Em uma condição onde se tem um ambiente rico em água observa-se uma rápida formação de uma pele com contornos bem definidos na superfície do jato eletrificado, enquanto que numa condição oposta uma fina estrutura que permite a rápida evaporação do solvente é criada ao redor do jato.

Fatores que Influenciam na Morfologia das Fibras

Tipos de morfologias

Devido à grande versatilidade da técnica de eletrofiação é possível se obter além de excelentes propriedades^[63,69], os mais diversos tipos de fibras através de simples ajustes nas variáveis de processo^[67,69].

Nanotubos poliméricos vem sendo pesquisados devido a suas aplicações em membranas de separação, catálise, liberação controlada, sensoriamento, armazenamento e estoque de energia^[5,71-73]. Normalmente os nanotubos são desenvolvidos através da técnica de eletrofiação co-axial^[5]. Nessa técnica, o capilar metálico usualmente empregado é substituído por um sistema de dois capilares concêntricos que ejetam soluções de forma independente. Assim, a fibra final será constituída por dois materiais.

MacCann et al.^[5] propuseram em 2004 um sistema de eletrofiação co-axial estável baseado em soluções imiscíveis, seguido de uma reticulação e estabilização da camada exterior da estrutura core-shell. Em seus trabalhos foram empregados na estrutura shell polivinilpirrolidona (PVP) e isopropóxido de titânio e um óleo mineral como core. Uma estrutura de nanotubos (Figura 3) pode ser obtida após a extração do óleo mineral através do emprego de um solvente adequado.

Alguns autores^[74-77], apontam que o fenômeno de formação de poros nas nanofibras obtidas por eletrofiação se dá devido à evaporação do solvente. Durante a evaporação do solvente a solução torna-se termodinamicamente instável. Este fenômeno ocorre devido à formação de duas fases na nanofibra, uma rica em polímero e outra rica em solvente. Desta forma a fase rica em polímero se solidifica logo que ocorre a segregação das duas fases enquanto que a evaporação do solvente ocasiona a formação de nanofibras porosas (Figura 4).

Vale salientar que o processo de formação de poros não pode ser atribuído aos fenômenos eletrostáticos desenvolvidos durante a eletrofiação uma vez que resultados recentes mostram a formação de fibras porosas obtidas por métodos que não usam tensão elétrica como é o caso da fiação por sopro em solução^[69].

Koombhongse et al.^[79] propuseram um mecanismo de formação de nanofibras durante o processo de eletrofiação. Os autores investigaram a formação das nanofibras de polieterimida. Eles evidenciaram que caso a evaporação do solvente ocorra de forma heterogênea tem-se a situação onde é formada uma estrutura na qual uma pele já solidificada contendo em seu interior material no estado líquido. Caso este fenômeno ocorra, a própria pressão atmosférica

irá colapsar esta pele fina, dando origem a uma estrutura plana de largura semelhante a do jato eletrofiado.

Em seu livro, Ramakrishna^[71] discute a formação de nanofibras ramificadas (Figura 5). Um provável mecanismo da formação de

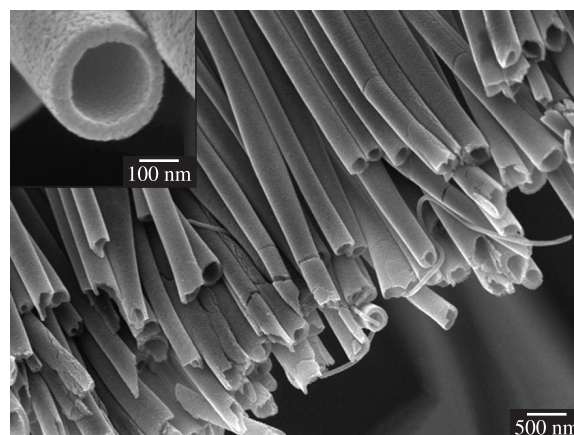


Figura 3. Nanotubos de polivinilpirrolidona obtidos por eletrofiação co-axial. Reproduzido de Li et al.^[73].

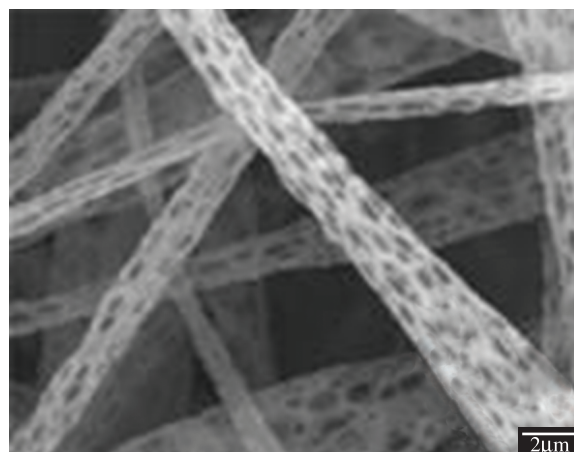


Figura 4. Nanofibras porosas de poli(estireno) (reproduzido com permissão de Dayal et al.^[78]).

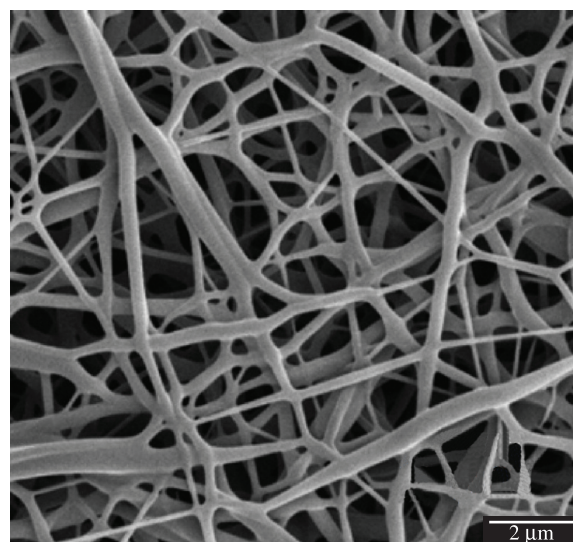


Figura 5. Fibras ramificadas de poli(álcool vinílico) (reproduzidas com permissão de Peresin et al.^[80]).

nanofibras ramificadas durante a eletrofição pode ser explicado pela formação de jatos secundários a partir do jato primário formado, ou pela separação do jato inicial em dois jatos menores. O alongamento e a evaporação do solvente leva a uma mudança dinâmica na forma e distribuição de cargas ao longo do jato. Desta forma, o desequilíbrio entre as forças elétricas e a tensão superficial do jato pode levar a instabilidade. Uma opção para se reduzir esta instabilidade é através da criação dos jatos secundários que darão origem as ramificações. Koombhongse et al.^[79] conseguiram verificar através de câmeras de alta velocidade a formação destes jatos secundários.

O desafio de se controlar a orientação espacial das nanofibras poliméricas é estudado por vários autores^[81-84] empregando-se basicamente métodos mecânicos e eletroestáticos.

Em se tratando de meios mecânicos a obtenção de nanofibras alinhadas (Figura 6), Reneker et al.^[4,53] demonstraram ser possível obter-se orientação das fibras através do emprego de coletores a altas velocidades.

O efeito da permissividade elétrica relativa de vários coletores paralelos no alinhamento das nanofibras foi estudado por Yan et al.^[84]. Ao substituírem os coletores por diversos materiais dielétricos os autores puderam ajustar o perfil do campo eletromagnético. Eles constaram, através de simulações e resultados experimentais, que menores valores de potencial elétrico são requeridos para se formar nanofibras alinhadas quando coletores de maior permissividade elétrica foram empregados.

Existem muitos fatores que afetam a formação das contas nas nanofibras, como a voltagem aplicada, a viscoelasticidade da solução, a densidade de cargas elétricas e a tensão superficial da solução. Jeong et al.^[85] investigaram o efeito de diversos solventes na morfologia de fibras de poli(butileno succinato), PBS. Eles observaram uma forte relação entre o solvente ou mistura de solventes empregados e a formação de contas. Existem muitos fatores prováveis que afetam a morfologia das fibras em diferentes solventes como taxa de evaporação, polaridade, condutividade,

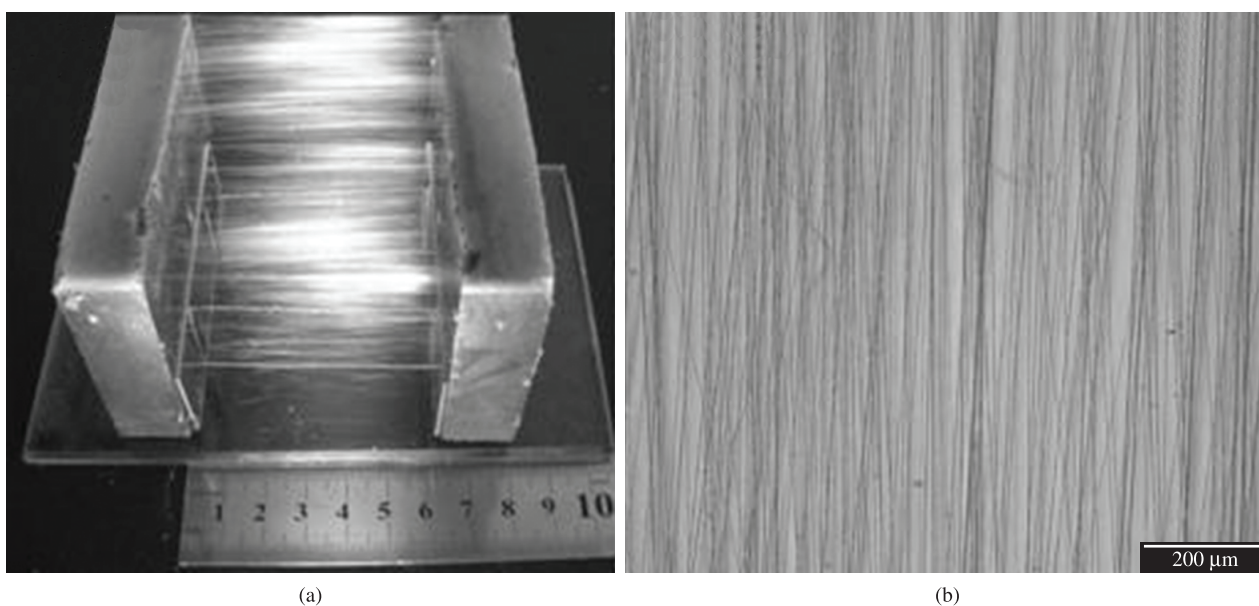


Figura 6. Efeito do campo magnético no alinhamento de fibras de poli(álcool vinílico) (reproduzido com permissão de Yan et al.^[84]).

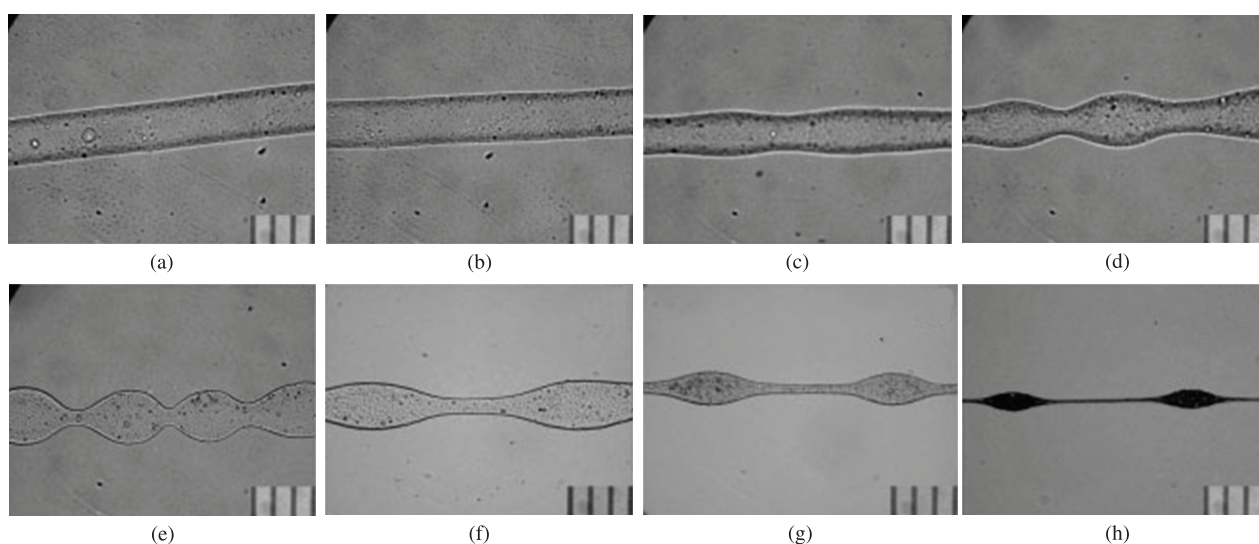


Figura 7. Mecanismo de formação de contas. As imagens correspondem a diferentes distâncias da ponta da agulha: a) 1 cm; b) 3 cm; c) 5 cm; d) 7 cm; e) 9 cm; f) 12 cm; g) 15 cm; and h) 30 cm. Reproduzido com permissão de Zuo et al.^[86].

tensão superficial, viscoelasticidade, massa molar, grau de emaranhamento das cadeias em solução e condições ambientais^[79,82]. A Figura 7 ilustra o mecanismo de formação de contas proposto por Zuo et al.^[86].

Fong^[53] descreve a formação das fibras com defeitos em forma de contas como sendo uma instabilidade capilar do jato devido ao desequilíbrio causado pelas flutuações na forma e densidade de cargas elétricas do jato. Em seus trabalhos o autor afirma que a tensão superficial e a viscoelasticidade da solução são os parâmetros mais importantes no controle da morfologia das fibras com defeitos em forma de contas. A redução da tensão superficial leva a uma tendência ao rompimento do jato, o que causa a formação das contas.

Fong^[53] também avaliou o efeito da densidade de cargas elétricas na formação das fibras com defeitos em forma de contas. Seus trabalhos mostraram que um aumento na densidade de cargas elétricas da solução reduz o número de contas presentes nas nanofibras. Zong^[87] atribui esta redução ao aumento das forças elétricas atuando na solução, o que leva a maiores taxas de estiramento e maior estabilidade do jato. Como resultado o número de contas se torna menor e a morfologia das fibras mais uniforme.

Sumário

Devido a sua relativa simplicidade e grande potencial em diversas áreas de aplicação, a eletrofiliação ainda é objeto de muitos estudos. Devido à complexidade do processo, o avanço das teorias e modelos utilizados na explicação dos fenômenos envolvidos ainda não permite uma clara compreensão da formação das fibras. No entanto estes modelos auxiliam no controle e otimização das diversas variáveis envolvidas na produção de fibras.

Conforme o exposto nesta revisão, modelos físicos, estatísticos e computacionais vêm sendo amplamente abordados. Desta forma nota-se que os fenômenos envolvidos e as características das fibras se relacionam aos diversos fatores da solução (viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial), do processo (campo elétrico aplicado, distância de trabalho, velocidade de injeção da solução e velocidade de rotação do coletor) e ambientais (temperatura, umidade e composição da atmosfera do processo). Além do que estes fatores interagem entre si e possuem funções complementares. Considerando a técnica de eletrofiliação um processo multidisciplinar, sua total compreensão depende da combinação das áreas de ciência e engenharia dos materiais, química e física.

Como base para o desenvolvimento de nanofibras, a eletrofiliação vem sendo amplamente estudada para uma melhor compreensão dos fatores que influenciam a formação de diferentes morfologias das fibras (nanotubos, alinhadas, porosas, nanofitas e ramificadas, dentre outras).

Em conclusão, esta revisão buscou evidenciar os diversos aspectos relacionados com a teoria e modelagem da técnica de eletrofiliação. Além disso foi dada ênfase a influência dos diversos parâmetros da solução, processo e ambientais na morfologia das fibras obtidas. Apesar da técnica de eletrofiliação ter sua base fundamentada desde 1938, ainda há muito para se entender no que se refere aos fenômenos envolvidos no processo, além da interação entre os diversos fatores envolvidos e sua influência na morfologia das fibras obtidas.

Referências Bibliográficas

1. Brannonpeppas, L. – Int. J. Pharm., **116**, p.1 (1995).
2. Reneker, D. H. & Yarin, A. L. - Polymer, **49**, p.2387 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>
3. Fomhals, A. – “Artificial Fiber Construction”, Patente US2109333 (1938).
4. Doshi, J. & Reneker, D. H. - J. Electrostat., **35**, p.151 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8)
5. McCann, J. T.; Li, D. & Xia, Y. N. - J. Mater. Chem., **15**, p.735 (2005). <http://dx.doi.org/10.1039/b415094e>
6. Picciani, P. H. S.; Soares, B. G.; Medeiros, E. S.; Souza Junior, F. G.; Wood, D. F.; Orts, W. J. & Mattoso, L. H. C. - Macromol. Theor. Simul., **18**, p.528 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/mats.200900053>
7. Costa, R. G. F.; Ribeiro, C. & Mattoso, L. H. C. - J. Nanosci. Nanotechnol., **10**, p.5144 (2010). <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2010.2405>
8. Feng, J. J. - Phys. Fluids, **14**, p.3912 (2002). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1510664>
9. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G. & Brenner, M. P. - Phys. Fluids, **13**, p.2201 (2001). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1383791>
10. Yarin, A. L.; Chase, G. G.; Liu, W.; Doiphode, S. V. & Reneker, D. H. - Aiche J., **52**, p.217 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.10661>
11. Yarin, A. L.; Koombhongse, S. & Reneker, D.H. - J. Appl. Phys., **90**, p.4836 (2001).
12. Feng, J. J. - J. Non-Newton. Fluid, **116**, p.55 (2003).
13. Han, T.; Reneker, D. H. & Yarin, A. L. - Polymer, **48**, p.6064 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.002>
14. Han, T.; Reneker, D. H. & Yarin, A. L. - Polymer, **49**, p.2160 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.048>
15. Han, T.; Yarin, A. L. & Reneker, D. H. - Polymer, **49**, p.1651 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.035>
16. Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P. & Rutledge, G. C. - Appl. Phys. Lett., **78**, p.1149 (2001). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1345798>
17. Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P. & Rutledge, G. C. - Polymer, **42**, p.9955 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00540-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00540-7)
18. Yarin, A. L.; Koombhongse, S. & Reneker, D. H. - J. Appl. Phys., **89**, p.3018 (2001).
19. Hohman, M. M.; Shin, Y. M.; Rutledge, G. C. & Brenner, M. P. - Phys. Fluids, **13**, p.2221 (2001). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1384013>
20. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H. & Koombhongse, S. - J. Appl. Phys., **87**, p.4531,(2000). <http://dx.doi.org/10.1063/1.373532>
21. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Zussman, E. & Xu, H. - Adv. Appl. Mech., **41**, p.43 (2007). [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2156\(07\)41002-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2156(07)41002-X)
22. Thompson, C. J.; Chase, G. G.; Yarin, A. L. & Reneker, D. H. - Polymer, **48**, p.6913 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.017>
23. Zeleny, J. - Phys. Rev., **3**, p.69 (1914).
24. Zeleny, J. - Phys. Rev., **16**, p.102 (1920).
25. Taylor, G. - Proc. R. Soc. Lond. A, **313**, p.453 (1969). <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>
26. Baumgarten, P. K. - J. Colloid Interf. Sci., **36**, p.71 (1971). [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(71\)90241-4](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(71)90241-4)
27. He, J. H.; Xu, L.; Wu, Y. & Liu, Y. - Polym. Int., **56**, p.1323 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2370>
28. Xu, L. - Chaos Soliton. Fract., **42**, p.1463 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.chaos.2009.03.054>
29. Gañán, A. M. - Phys. Rev. Lett., **79**, p.217 (1997).
30. Gañán, A. M. - J. Aerosol Sci., **30**, p.863 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00780-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00780-0)
31. Spivak, A. F. & Dzenis, Y. A. - Appl. Phys. Lett., **73**, p.3067 (1998). <http://dx.doi.org/10.1063/1.122674>
32. Spivak, A. F.; Dzenis, Y. A. & Reneker, D. H. - Mech. Res. Commun., **27**, p.37 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0093-6413\(00\)00060-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0093-6413(00)00060-4)
33. Wan, Y. Q.; Guo, Q. & Pan, N. - Int. J. Nonlinear Sci., **5**, p.5 (2004).
34. Ko, J. H. & Dulikravich, G. S. - Int. J. Nonlinear Sci, **1**, p.247 (2000).
35. Chen, Z. H. - Int. J. Nonlinear Sci., **5**, p.17 (2004).
36. He, J. H. & Wan, Y. Q. - Polymer, **45**, p.6731 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.064>
37. He, J. H.; Wan, Y. Q. & Yu, J. Y. - Polymer, **46**, p.2799 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.065>

38. He, J. H.; Wu, Y. & Zuo, W. W. - *Polymer*, **46**, p.12637 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.130>
39. He, J. H.; Wan, Y. Q. & Xu, L. - *Chaos Soliton. Fract.*, **33**, p.26 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.chaos.2006.09.023>
40. He, J. H. - *Polym. Int.*, **56**, p.1321 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2388>
41. Demir, M. M.; Yilgor, I.; Yilgor, E. & Erman, B. et al. - *Polymer*, **43**, p.3303 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00136-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00136-2)
42. Theron, S. A.; Yarin, A. L.; Zussman, E. & Kroll, E. - *Polymer*, **46**, p.2889 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.054>
43. Stanger, J.; Tucker, N. & Staiger, M. - *Rapra Rev. Rep.*, **16**, p.218 (2005).
44. Zhang, Y. Z.; Wang, X.; Feng, Y.; Li, J.; Lim, C. T. & Ramakrishna, S. - *Biomacromolecules*, **7**, p.1049 (2006). <http://dx.doi.org/10.1021/bm050743i>
45. Yang, Y.; Jia, Z.; Hou, L.; Li, Q.; Wang, L. & Guan, Z. - *IEEE T. Dielect. El. In.*, **15**, p.269 (2008). <http://dx.doi.org/10.1109/T-DEI.2008.4446760>
46. Kim, G. H. - *J. Polym. Sci.*, **44**, p.1426 (2006).
47. Li, D.; Wang, Y. & Xia, Y. - *Adv. Mater.*, **16**, p.361 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200306226>
48. Branciforti, M. C.; Custodio, T. A.; Guerrini, L. M.; Avérous, L. & Bretas, R. E. S. - *J. Macromol. Sci. B*, **48**, p.1222 (2009). <http://dx.doi.org/10.1080/10408390903060970>
49. Guerrini, L. M.; Oliveira, M. P.; Branciforti, M. C.; Custódio, T. A. & Bretas, R. E. S. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, p.1680 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.29673>
50. Wang, C.; Chien, H-S.; Yan, K-W.; Hung, C-L.; Hung, K-L.; Tsai, S-J. & Jhang, H-J. - *Polymer*, **50**, p.6100 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.025>
51. McKee, M. G.; Wilkes, G. L.; Colby, R. H. & Long, T. E. - *Macromolecules*, **37**, p.1760 (2004). <http://dx.doi.org/10.1021/ma035689h>
52. Lee, K. H.; Kim, H. Y.; Bang, H. J.; Jung, Y. H. & Lee, S. G. - *Polymer*, **44**, p.4029 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00345-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00345-8)
53. Fong, H.; Chun, I. & Reneker, D. H. - *Polymer*, **40**, p.4585 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00068-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00068-3)
54. Lee, K. H.; Kim, H. Y.; La, Y. M.; Lee, D. R. & Sung, N. H. - *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **40**, p.2259 (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.10293>
55. Costa, R. G. F.; Ribeiro, C. & Mattoso, L. H. C. - *Sci. Adv. Mater.*, **2**, p.157 (2010). <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2010.1065>
56. Jin, W. J.; Jeon, H. J.; Kim, J. H.; Youk, J. H. - *Synthetic Met.*, **157**, p.454 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.05.011>
57. Guerrini, L. M.; Branciforti, M. C.; Bretas, R. E. S. & Oliveira, M. P. - *Polímeros.*, **16**, p.286 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000400007>
58. Cengiz, F. & Jirsak, O. - *Fiber Polym.*, **10**, p.177 (2009).
59. Jacobs, V.; Anandjiwala, R.D. & Maaza, M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, p.3130 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/app.31396>
60. Kim, S. J.; Lee, C. K. & Kim, S. I. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, p. 1388 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/app.21567>
61. Lin, Z.; Woodroof, M. D.; Ji, L.; Liang, Y.; Krause, W.; Zhang, X. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, p.895 (2010).
62. Moghe, A. K.; Hufenus, R.; Hudson, S. M. & Gupta, B. S. - *Polymer*, **50**, p.3311 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.063>
63. Picciani, P. H. S.; Medeiros, E. S.; Pan, Z.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. & Soares, B. G. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, p.744 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.29447>
64. Picciani, P. H. S.; Medeiros, E. S.; Pan, Wood, Z. D. F.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. & Soares, B. G. - *Macromolec. Mat. Eng.*, **295**, p. 618 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201000019>
65. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D. & Tan, N. C. B. - *Polymer*, **42**, p.261 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00250-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00250-0)
66. Gomes, D. S.; Silva, A. N. R.; Morimoto, N. I.; Mendes, L. T. F.; Furlan, R. & Ramos, I. et al. - *Polímeros*, **17**, p.206 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000300009>
67. Medeiros, E. S.; Mattoso, L. H.C.; Ito, E. N.; Gregorski, K. S.; Robertson, G. H.; Offeman, R.D.; Wood, D. F.; Orts, W. J.; Imam, S. H. - *J. Biobased Mater. Bio.*, **2**, p.231 (2008). <http://dx.doi.org/10.1166/jbmb.2008.411>
68. Vrieze, S.; Camp, T. V.; Nelvig, A.; Hagstrom, B.; Westbroek, P.; Clerck, K. D. - *J. Mater. Sci.*, **44**, p.1357 (2009).
69. Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, p.2322 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.30275>
70. Medeiros, E. S.; Mattoso, L. H. C.; Offeman, R. D.; Wood, D. F.; Orts, W. J. - *Can. J. Chemistry*, **86**, p.590 (2008). <http://dx.doi.org/10.1139/v08-029>
71. Ramakhishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W-E.; Lim, T-C. & Ma, Z. - "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing, Singapore (2005). <http://dx.doi.org/10.1142/9789812567611>
72. Bazilevsky, A. V.; Yarin, A. L. & Megaridis, C. M. - *Langmuir*, **23**, p.2311 (2007). <http://dx.doi.org/10.1021/la063194q>
73. Li, D. & Xia, Y. N. - *Nano Lett.*, **4**, p. 933 (2004). <http://dx.doi.org/10.1021/nl049590f>
74. Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B. & Rabolt, J. F. - *Macromolecules*, **35**, p.8456 (2002). <http://dx.doi.org/10.1021/ma020444a>
75. Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. - *Adv. Mater.*, **13**, p.70 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1%3C70::AID-ADMA70%3E3.0.CO;2-H](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1%3C70::AID-ADMA70%3E3.0.CO;2-H)
76. Bognitzki, M.; Frese, T.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J. H.; Schaper, A. & Hellwig, M. - *Polym. Eng. Sci.*, **41**, p.982 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10799>
77. Casper, C. L.; Stephens, J. S.; Tassi, N. G.; Chase, D. B. & Rabolt, J. F. - *Macromolecules*, **37**, p.573 (2004). <http://dx.doi.org/10.1021/ma0351975>
78. Dayal, P.; Liu, J.; Kumar, S. & Kyu T. - *Macromolecules*, **40**, p.7689 (2007). <http://dx.doi.org/10.1021/ma071418l>
79. Koombhongse, S.; Liu, W. X. & Reneker, D. H. - *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **39**, p.2598 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.10015>
80. Peresin, M. S.; Habibi, Y.; Vesterinen, A-H.; Rojas, O. J.; Pawlak, J. J. & Seppälä, J. V. - *Biomacromolecules*, **11**, p.2471 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/bm1006689>
81. Hou, H. Q.; Ge, J. J.; Zeng, J.; Li, Q.; Reneker, D. H.; Greiner, A. & Cheng, S. Z. D. - *Chem. Mater.*, **17**, p.967 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/cm0484955>
82. Li, D.; Wang, Y. L. & Xia, Y. N. - *Nano Lett.*, **3**, p.1167 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/nl0344256>
83. Sundaray, B.; Subramanian, V.; Natarajan, T. S.; Xiang, R-Z.; Chang, C-C. & Fann, W-S. - *Appl. Phys. Lett.*, **84**, p.1222 (2004). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1647685>
84. Yan, H.; Liu, L. Q. & Zhang, Z. - *Appl. Phys. Lett.*, **95**, p.143114 (2009). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3242378>
85. Jeong, E. H.; Im, S. S. & Youk, J. H. - *Polymer*, **46**, p.9538 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.100>
86. Zuo, W. W., Zhu, M.; Yang, W.; Yu, H.; Chen, Y. & Zhang, Y. - *Polym. Eng. Sci.*, **45**, p.704 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20304>
87. Zong, X. H.; Kim, K.; Fang, D.; Ran, S.; Hsiao, B. S. & Chu, B. - *Polymer*, **43**, p.4403 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00275-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00275-6)

Enviado: 09/12/10
Reenviado: 23/06/11
Aceito: 27/07/11