



Universidade de Caxias do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

Obtenção de micro/nanofibras poliméricas por fiação por sopro: parâmetros e aplicação no controle de pragas agrícolas

Eng. Silvana Pereira Rempel

Orientador: Prof. Dr. Otávio Bianchi
Coorientador: Prof. Dra. Jadna Catafesta

Caxias do Sul

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

R389o Rempel, Silvana Pereira

Obtenção de micro/nanofibras poliméricas por fiação por sopro :
parâmetros e aplicação no controle de pragas agrícolas / Silvana Pereira
Rempel. – 2018.

76 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientação: Otávio Bianchi.

Coorientação: Jadna Catafesta.

1. Pragas agrícolas - Controle biológico. 2. Nanofibras. 3.
Feromônios. 4. Ciência dos materiais. I. Bianchi, Otávio, orient.
II. Catafesta, Jadna, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 632.9

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

“Obtenção de micro/nanofibras poliméricas por fiação por sopro: parâmetros e aplicação no controle de pragas agrícolas.”

Silvana Pereira Rempel

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 20 de julho de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Otávio Bianchi (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Jadna Catafesta (coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. César Aguzzoli (UCS)
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Fernanda Trindade Gonzalez Dias
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

À minha família pelas palavras de incentivo e por todo o apoio, compreensão, amizade e carinho que foram essenciais para o andamento e conclusão deste trabalho.

Ao professor Otávio Bianchi pela orientação, amizade, ensinamentos, incentivo e acompanhamento indispensável para a realização deste trabalho. Agradecimento especial à confiança e à oportunidade de ser sua orientanda.

À professora Jadna Catafesta pela orientação, amizade, ensinamentos e o acompanhamento do trabalho.

Ao professor Dr. Edson Francisquetti, ao mestrando Maurício Mancalossi e ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul – IFRS Campus Farroupilha, por disponibilizar o Laboratório de Caracterização de Polímeros para a caracterização das amostras.

À Universidade de Caxias do Sul – UCS por disponibilizar os laboratórios de Reologia, IMC, LCMIC para a preparação, produção e caracterização das amostras.

Aos colegas Diana Favero, Aline Benittes, Leonardo Engler, Lícia Schiavo e Lucas Dall Agnol e aos funcionários Israel Krindges, Rodrigo Barbieri e Kátia de Oliveira que contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa concedida, permitindo a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta a obtenção de micro/nanofibras de EVA utilizando o método de fiação por sopro em solução e sua possibilidade de aplicação na agricultura, no controle de pragas, através da incorporação de feromônios sexuais sintéticos. Soluções com concentração de 0,5–15% em massa de EVA em xileno: clorofórmio (96:4% em peso) foram preparadas com base no parâmetro de solubilidade do copolímero. A viscosidade das soluções, assim como o regime de concentração foi determinado por meio de medidas reológicas. A morfologia e estrutura das fibras foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e difração de raios X (DRX). O perfil de liberação dos feromônios foi determinado com base na perda de massa utilizando termogravimetria (TGA). A obtenção de fibras foi possível nas soluções com regime de concentração semidiluída. As fibras apresentaram diâmetros médios de 95 a 426 nm e seus tamanhos são dependentes da taxa de alimentação. Não há evidências de que as taxas de alimentação utilizadas e a concentração tenham efeito na orientação macromolecular do EVA, assim como a utilização dos feromônios na fiação. A quantidade incorporada nas fibras, bem como a taxa de liberação dos feromônios possui influência do parâmetro de solubilidade. Portanto, dependendo da demanda de liberação é possível obter um sistema de liberação com um balanço entre taxa de liberação e tempo máximo de liberação com base na natureza do sistema polímero/solvente/feromônio.

Palavras-chave: fiação por sopro em solução, feromônio, EVA, fibras.

ABSTRACT

This work presents the production of EVA micro/nanofibers using the solution blow spinning method and its possibility of application in agriculture, in pest control, through the incorporation of synthetic sex pheromones. Solutions with a concentration of 0.5-15% by mass of EVA in xylene: chloroform (96:4% by weight) were prepared based on the solubility parameter of the copolymer. The viscosity of the solutions as well as the concentration regime was determined by means of rheological measurements. The morphology and structure of the fibers were evaluated by means of scanning electron microscopy (SEM-FEG) and X-ray diffraction (XRD). The release profile of the pheromones was determined based on the loss of mass using thermogravimetry (TGA). Fibers were obtained in the solutions in the semi-diluted concentration regime. The fibers have diameters of 95 to 426 nm and their sizes are dependent on the feed rate. There is no evidence that feed rates used and concentration have an effect on macromolecular orientation of EVA, as well as the use of pheromones in spinning. The amount incorporated in the fibers, as well as the rate of release of the pheromones influences the solubility parameter. Therefore, depending on the release demand it is possible to obtain a release system with a balance between release rate and maximum release time based on the nature of the polymer/solvent/pheromone system.

Keywords: solution blow spinning, pheromone, EVA, fibers.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Aparelhagem convencional do sistema de fiação por sopro em solução. Adaptado de [15]..... | 3 |
| Figura 2 - Fotografia do airbrush comercial utilizado na fabricação das micro/nanofibras [o autor]..... | 4 |
| Figura 3 - Intervalos de concentração: solução diluída ($c < c^*$), semidiluída ($c > c^*$) e concentrada ($c \gg c^*$) [18]..... | 6 |
| Figura 4 - Dependência da viscosidade específica, medida a uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , na concentração de soluções poliméricas de PDLLA. Adaptado de [19]..... | 7 |
| Figura 5 - Desenho do bocal utilizado na fiação por sopro em solução. Adaptado de [15]..... | 10 |
| Figura 6 - Microfotografias das fibras fiadas por sopro em solução, tomadas por uma câmera de alta velocidade. Adaptado de [15]. | 11 |
| Figura 7 - Deposição direta de esteiras de nanofibras PLGA conformadas sobre: (A) ressecção pulmonar, (B) anastomose intestinal, (C) lesão hepática e (D) hérnia diafragmática [7]..... | 14 |
| Figura 8 - Imagens MEV de fibras produzidas por fiação por sopro utilizando diferentes condições de processamento: a) EVA1, b) EVA2, c) EVA3, d) EVA4. As distribuições de diâmetros são mostradas como inserções [26]. | 16 |
| Figura 9 - Distribuição dos diâmetros das fibras de EVA. Adaptado de [26]... | 17 |
| Figura 10 - Folha de citros atacada pela Larva-minadora [33]..... | 20 |
| Figura 11 - Estágios de desenvolvimento da <i>Grapholita molesta</i> : A) ovos na superfície da gaiola de criação, B) lagarta, C) crisálida e D) adulto. Escala igual a 1 mm [34]. | 22 |
| Figura 12 - Fotografia do sistema de fiação por sopro em solução. | 32 |
| Figura 13 - Medidas da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diferentes concentrações de EVA (% em peso) em xileno:clorofórmio (96:4) e seus respectivos ajustes lineares. | 36 |
| Figura 14 - Resultados de viscosidade em função da concentração de EVA para o sistema solvente xileno:clorofórmio (96:4). | 37 |
| Figura 15 - Medidas da tensão e da taxa de cisalhamento para as soluções contendo feromônios..... | 39 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16 - Imagens MEV (magnificação de 500x) das fibras fiadas por sopro em solução, com solução de 8% em peso de EVA, em diferentes taxas de alimentação ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$): a) 0,3, b) 0,6, c) 1,2, d) 1,5, e) 2, f) 3, g) 4 e h) 5. Distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar..... | 44 |
| Figura 17 - Diâmetro médio (\pm erro padrão) para as fibras fiadas com 8% em peso de EVA em diferentes taxas de alimentação. Letras diferentes representam diâmetros médios significativamente diferentes pelo teste de Duncan ($p < 0,05$)..... | 45 |
| Figura 18 - Difractogramas das amostras fiadas a diferentes taxas de alimentação (solução 8% em peso de EVA, distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar..... | 46 |
| Figura 19 - Diâmetro médio (\pm erro padrão) para a fibra fiada pura e com feromônios. Letras diferentes representam diâmetros médios significativamente diferentes pelo teste de Duncan ($p < 0,05$). | 48 |
| Figura 20 - Primeira derivada da curva de perda (DTG) de massa para os sistemas de liberação feromônio/fibra ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)..... | 51 |
| Figura 21 - Curvas de perda de massa em função da temperatura para os sistemas de liberação feromônio/fibra ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): a) CLM e b) Grafolita. <i>Inset</i> gráfico no intervalo de $100\text{-}350^{\circ}\text{C}$ (feromônio, fibra + feromônio, semana 5 e fibra pura)..... | 53 |
| Figura 22 - Quantidade de feromônio presente nas fibras em função do tempo de armazenamento. | 54 |
| Figura 23 - Espectros FTIR para os feromônios..... | 63 |
| Figura 24 - Espectro CG para o feromônio Grafolita. | 64 |
| Figura 25 - Espectro CG para o feromônio CLM. | 64 |
| Figura 26 - Microscopia óptica (ampliação de 10x) da amostra fiada com 7% em peso de EVA. Parâmetros de fiação: pressão de 6 bar, distância de 15 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm. | 65 |
| Figura 27 - Imagens MEV das fibras fiadas com 7% em peso de EVA. Parâmetros de fiação: pressão de 5 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm..... | 66 |
| Figura 28 - Imagens MEV das fibras fiadas com 7% em peso de EVA com algumas medidas do diâmetro das fibras..... | 67 |
| Figura 29 - Imagens MEV das fibras fiadas com 7% em peso de EVA (a e b), 8% em peso de EVA (c e d) e 9% em peso de EVA (e e f). Parâmetros de fiação: | |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| pressão de 5 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm..... | 69 |
| Figura 30 - Imagens MEV das fibras fiadas com 8% em peso de EVA, com taxas de alimentação de 0,3 ml/min (a e b), 0,6 ml/min (c e d) e 1,2 ml/min (e e f). Parâmetros de fiação: pressão de 7 bar, distância de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm. | 71 |
| Figura 31 - Imagens MEV das fibras fiadas com 8% em peso de EVA, utilizando pressão do ar de 5 bar e taxa de alimentação de 0,6 ml/min. Demais parâmetros de fiação: distância de 25 cm e diâmetro do bocal de 0,3 mm..... | 72 |
| Figura 32 - Imagens MEV das fibras fiadas com 8% em peso de EVA, utilizando pressão do ar de 7 e 5 bar (a e b respectivamente). Demais parâmetros de fiação: distância de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm e taxa de alimentação de 0,6 ml/min..... | 72 |
| Figura 33 - Teste de normalidade (<i>Shapiro-Wilk's W test</i>) para o número de observações em função do diâmetro das fibras produzidas utilizando: (a) diferentes taxas de alimentação e (b) diferentes soluções. Ambas com ($p < 0,05$). | 74 |
| Figura 34 - Teste de normalidade (<i>Shapiro-Wilk's W test</i>) para o número de observações em função dos valores transformados dos diâmetros das fibras produzidas utilizando: (a) diferentes taxas de alimentação e (b) diferentes soluções. Ambas com ($p < 0,05$). | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Estudos realizados por Hellmann e colaboradores (2009) [32]. | 23 |
| Tabela 2 - Estudos realizados por Bisotto e colaboradores (2015) [12]. | 24 |
| Tabela 3 - Estudos realizados por Kikionis e colaboradores (2017) [35]. | 25 |
| Tabela 4 – Informação à respeito dos feromônios sexuais sintéticos. | 28 |
| Tabela 5 - Valores dos parâmetros de solubilidade(δ). | 29 |
| Tabela 6 - Relação entre a taxa de curso e a taxa de alimentação. | 33 |
| Tabela 7 - Ensaio de fiação para as diferentes soluções. | 40 |
| Tabela 8 - Diâmetros médios (\pm desvio padrão) das fibras fiadas com 8% em peso de EVA em diferentes taxas de alimentação. Distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar. | 45 |
| Tabela 9 - Diâmetros médios (\pm desvio padrão) para a fibra fiada pura e com feromônios. Distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar e taxa de alimentação de 0,6 ml/min. | 48 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------|----|
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. | REFERENCIAL TEÓRICO | 3 |
| 2.1 | FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO..... | 3 |
| 2.1.1 | Solução polimérica | 4 |
| 2.1.2 | Parâmetros do processo | 10 |
| 2.1.3 | Aplicações | 13 |
| 2.2 | FEROMÔNIOS..... | 17 |
| 2.2.1 | CLM – Larva-minadora-dos-citros | 19 |
| 2.2.2 | Mariposa oriental – <i>Grapholita molesta</i> | 21 |
| 2.2.3 | Aplicação de micro/nanofibras contendo feromônio..... | 22 |
| 3. | OBJETIVO GERAL..... | 27 |
| 3.1 | Objetivos específicos do trabalho..... | 27 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 28 |
| 4.1 | Materiais..... | 28 |
| 4.2 | Preparo das soluções poliméricas..... | 28 |
| 4.3 | Caracterização dos feromônios..... | 30 |
| 4.4 | Caracterização da solução: viscosidade | 31 |
| 4.5 | Fiação por sopro em solução | 31 |
| 4.5.1 | Avaliação do efeito da taxa de alimentação | 32 |
| 4.6 | Caracterização das fibras..... | 33 |
| 4.6.1 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)..... | 33 |
| 4.6.2 | Análise estatística | 34 |
| 4.6.3 | Difração de raios X (DRX)..... | 34 |

| | | |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.7 | Caracterização do sistema fibra/feromônio | 35 |
| 4.7.1 | Determinação do perfil de liberação do sistema fibra/feromônio .. | 35 |
| 5. | RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO | 36 |
| 5.1 | Caracterização da solução | 36 |
| 5.2 | Caracterização das fibras..... | 40 |
| 5.2.1 | Efeito da taxa de alimentação na morfologia e na microestrutura das fibras | 40 |
| 5.3 | Estudo da liberação controlada dos feromônios a partir das fibras produzidas | 49 |
| 5.3.1 | Sistemas de liberação controlada fibra/feromônio..... | 49 |
| 6. | CONCLUSÕES..... | 57 |
| 7. | PERSPECTIVAS FUTURAS | 58 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 59 |
| | APÊNDICE A – Caracterização dos feromônios..... | 63 |
| | APÊNDICE B – Resultados preliminares dos ensaios de fiação por sopro | 65 |
| | APÊNDICE C – Análise estatística | 73 |

1. INTRODUÇÃO

As micro/nanofibras representam uma classe relevante de material, com amplas possibilidades de aplicação, devido às propriedades específicas das micro/nanofibras [1]. Estas podem ser utilizadas em produtos de consumo médico, sistemas de alta tecnologia para a indústria aeroespacial, capacitores, transistores, sistemas de liberação de fármacos [1,2]. Estas micro/nanofibras apresentam características particulares, como grande área superficial específica, permeabilidade seletiva e propriedades de adsorção de superfície [4], além de que sua arquitetura pode ser facilmente controlada (porosidade, diâmetro, entre outros), aumentando as possibilidades de aplicação e contribuindo com as propriedades do material [2,5].

As fibras fiadas a partir da técnica de fiação por sopro em solução apresentam possibilidade de utilização similar às fibras fiadas por outras técnicas, porém com algumas vantagens, tais como: elevada taxa de produção, possibilidade de aplicação *in situ*, baixo custo para construção do sistema de fiação, aplicação em qualquer tipo de substrato, entre outros [1, 6–10]. Esta técnica foi relatada na literatura inicialmente em 2009, tendo sido aplicada para produzir micro/nanofibras de uma ampla variedade de polímeros [2,10].

No processo de fiação por sopro, parâmetros como: a concentração do polímero nas soluções, a viscosidade da solução, a tensão superficial, a escolha do solvente, a pressão do ar e a taxa de alimentação, interferem na morfologia das fibras produzidas (diâmetro, porosidade, etc.) [5]. Assim, determinar estes parâmetros é de suma importância para a obtenção de fibras adequadas à finalidade desejada.

Com relação ao EVA, existem poucos relatos de sua aplicação na obtenção de fibras utilizando este método de fiação. De forma geral, para poliolefinas, como polietileno (PE) e polipropileno (PP), costuma-se ter considerável dificuldade na preparação das soluções e na fiação. Uma das principais razões é a complexidade para dissolver poliolefinas em solventes adequados, uma vez que estas se dissolvem em solventes não polares, além de serem necessárias temperaturas maiores que a temperatura ambiente para solubilizarem e permanecerem em solução [11]. A utilização de solventes inadequados pode afetar a formação de fibras durante o processo de fiação.

A utilização do copolímero de EVA na produção das fibras se deve ao fato de que este polímero apresenta propriedades como: flexibilidade, resiliência e resistência à quebra sob tensão ambiental, as quais são adequadas para a sua aplicação como suporte na distribuição de feromônios em condições de campo, no controle de pragas agrícolas, durante vários meses.

A incorporação e a liberação de agentes ativos, tais como feromônios, a partir de micro/nanofibras, têm sido relevante para a agricultura, uma vez que, podem ser empregadas como uma alternativa promissora no manejo e controle de pragas agrícolas. Os feromônios apresentam elevada especificidade e a sua aplicação não prejudica o ambiente, em comparação aos métodos tradicionais baseados na utilização de inseticidas. Existe um interesse crescente em uma melhor dispersão dos insumos agrícolas nos cultivos com o objetivo de aumentar a produtividade e reduzir os custos [12].

Diante disto, o uso de micro/nanofibras poliméricas contendo feromônio para aplicação no controle de pragas agrícolas, como a Larva-minadora-dos-citros e a Mariposa oriental em plantações de citros e macieiras/pessegueiros, é uma alternativa para o desenvolvimento de materiais funcionais. Este trabalho tem como proposta utilizar a técnica de fiação por sopro para a obtenção de micro/nanofibras a base de EVA, contendo os feromônios CLM e Grafolita molesta. Estes sistemas serão avaliados com relação ao nível de incorporação e ao perfil de liberação dos feromônios, em condições *in vitro*, demonstrando assim a possibilidade de aplicação destes no controle das pragas agrícolas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

O sistema de fiação por sopro em solução é constituído de um bocal através do qual uma solução de polímero é bombeada e o gás pressurizado é fornecido por um bocal externo concêntrico. O gás pressurizado produz uma força de condução e, quando supera a tensão superficial da solução, a solução de polímero é direcionada para um coletor, como mostrado na Figura 1. Durante o percurso entre o bocal e o coletor, o solvente evapora, originando uma estrutura não tecida [13,14].

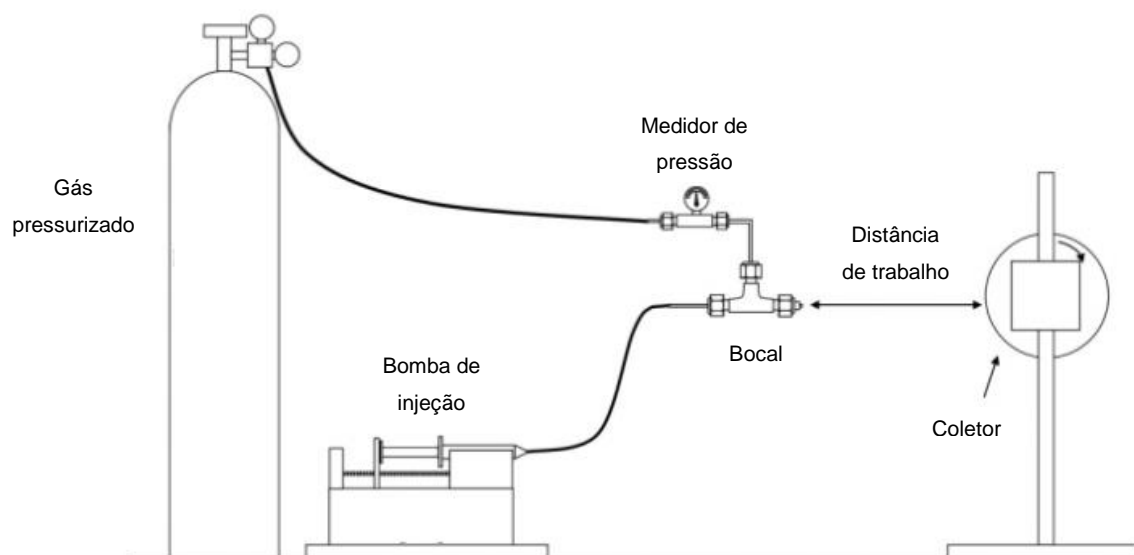


Figura 1 - Aparelhagem convencional do sistema de fiação por sopro em solução. Adaptado de [15].

Como alternativa aos sistemas convencionais de fiação por sopro em solução, *airbrushes* comerciais têm sido aplicados com êxito para a produção de fibras de polímero, com base nos mesmos princípios. Neste caso, jatos de líquido intensamente viscoso se deslocam com uma velocidade elevada em relação ao gás circundante, com força distribuída, ampliando as perturbações de flexão [13].

Estudos relatam a aplicação de um *airbrush* comercial, como mostrado na Figura 2, para a produção de *scaffolds* de micro/nanofibras. Esta abordagem é de fácil configuração e acessível em termos de custo, quando comparada à outros métodos de fiação [16].



Figura 2 - Fotografia do *airbrush* comercial utilizado na fabricação das micro/nanofibras [o autor].

No processo de fiação por sopro em solução, durante a formação da fibra, um jato de solução polimérica é submetido à resistência aerodinâmica. No deslocamento do jato pelo ar, o solvente evapora, formando as fibras de polímero. As condições de alongamento das fibras e a distribuição do diâmetro das mesmas é consequência das forças de cisalhamento que agem sobre as soluções poliméricas [2].

2.1.1 Solução polimérica

A morfologia das fibras é dependente da concentração de polímero na solução. O diâmetro médio das fibras tem relação direta com a viscosidade da solução polimérica [1].

A tensão superficial e a viscosidade da solução são positivamente correlacionadas com a concentração de polímero. Além disso, soluções com concentrações elevadas de polímero apresentam um maior nível de entrelaçamento das cadeias [5].

A escolha do solvente empregado para dissolver um polímero é fundamental, devido ao fato de que cada solvente interage de forma diferente com o polímero (interações polares, hidrogênio e dispersiva). Certos solventes dissolvem completamente um polímero, enquanto outros dissolvem parcialmente ou incham o polímero. Para compreender e prever a miscibilidade dos polímeros e solventes, J.

Oliveira e colaboradores (2014) [17] utilizaram os parâmetros de solubilidade de Hansen. Basicamente os parâmetros de Hansen dividem a energia coesiva total em três componentes: interações polares (δ_p), ligação de hidrogênio (δ_h) e interações de dispersão ou de van der Waals (δ_d). Estes parâmetros são baseados no conceito de que “semelhante dissolve semelhante” e materiais com valores semelhantes de δ_d , δ_p e δ_h apresentam maior miscibilidade [17].

O comportamento das moléculas poliméricas em solução depende de vários fatores, dentre os quais da concentração do polímero (c). O intervalo de concentração do polímero pode ser dividido em três regimes: diluído, semidiluído e concentrado (como ilustrado na Figura 3). No regime diluído, as moléculas estão separadas e comportam-se independentemente uma das outras. Quando a concentração de polímero em solução é aumentada, a distância média entre as cadeias dos polímeros diminui e as interações intermoleculares aumentam de modo a surgir interações topológicas, como entrelaçamentos. Assim, quando as macromoléculas se tocam umas nas outras, atinge-se um novo regime, o regime semidiluído. No regime semidiluído há uma sobreposição das moléculas e quando isto acontece diz-se que a solução atingiu a concentração crítica (c^*). Dessa maneira, quando se atinge a concentração crítica, ocorre a formação de uma rede polimérica transitória que pode ser identificada pelo aumento considerável da viscosidade da solução polimérica. A viscosidade da solução é uma propriedade física que reflete a existência da concentração crítica. No regime semidiluído, há a possibilidade de formação de um gel se houver uma forte interação física ou química entre as moléculas. O regime concentrado é caracterizado pela elevada concentração de polímero em solução, o que resulta em entrelaçamento das cadeias, no qual os segmentos das cadeias poliméricas têm maior restrição ao movimento [18].

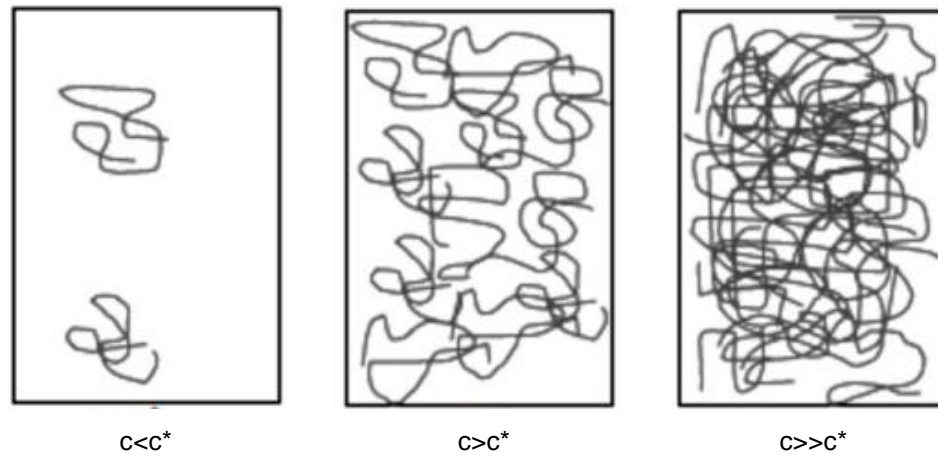


Figura 3 - Intervalos de concentração: solução diluída ($c < c^*$), semidiluída ($c > c^*$) e concentrada ($c \gg c^*$) [18].

A viscosidade da solução desempenha um papel fundamental na definição da concentração a partir da qual podem ser produzidas fibras contínuas. Para condições acima de uma concentração crítica, uma estrutura fibrosa contínua é obtida e sua morfologia é determinada pela concentração da solução. A formação de fibras contínuas pode ser favorecida pelas cadeias emaranhadas de polímero na solução, porém, se a viscosidade extensional não for adequadamente elevada ao longo do comprimento do jato viscoelástico, este irá se decompor em gotas. O processo de fiação por sopro em solução demanda uma elevada taxa de evaporação do solvente, e portanto, uma tensão superficial baixa para que as fibras atinjam o alvo no estado seco. Adversa à esta condição, uma rede de fibras interligadas ou uma película contínua pode ser produzida. No processo de fiação por sopro em solução, devido à instabilidade de Rayleigh, existe uma maior disposição para as moléculas de solvente segregarem quando existe uma excessiva concentração de moléculas de solvente livres. Uma viscosidade elevada ou uma tensão superficial baixa propicia a diminuição na segregação de moléculas de solvente e, portanto, uma melhor interação entre as moléculas de solvente e as cadeias poliméricas. Consequentemente, quando a solução é deformada na presença das forças de arrasto, devido ao ar que sai no bocal de fiação, as moléculas de solvente não estarão propensas a aglomerar-se com as cadeias poliméricas emaranhadas, limitando a formação de gotas [19].

Acima de uma concentração crítica (c^*), obtém-se uma estrutura fibrosa contínua e sua morfologia é afetada pela concentração da solução. Esta formação

pode ser atribuída a cadeias de polímero emaranhadas na solução. O estudo da viscosidade da solução em função da concentração de Poli(D,L ácido láctico) (PDLLA) em clorofórmio:acetona é mostrado na Figura 4. A formação de fibras com gotas ocorre quando a concentração da solução polimérica se aproxima do regime de solução diluída, nesse caso abaixo da concentração de 2,5% em peso de Poli(D,L ácido láctico) (PDLLA). Com o aumento da concentração de Poli(D,L ácido láctico) (PDLLA) na solução polimérica, mudanças na viscosidade são apresentadas a partir de 2,5%, indicando a concentração crítica (início do regime semidiluído) e também o emaranhamento da cadeia polimérica para esta solução. Para a concentração em torno de 7% em peso de Poli(D,L ácido láctico) (PDLLA), a viscosidade aumenta rapidamente, mostrando que ocorreu um emaranhamento extenso da cadeia polimérica [19]. Um comportamento semelhante da viscosidade em função da concentração também foi observado utilizando-se diferentes concentrações de Poli(ácido láctico) (PLA) em dimetil carbonato (DMC) [5].

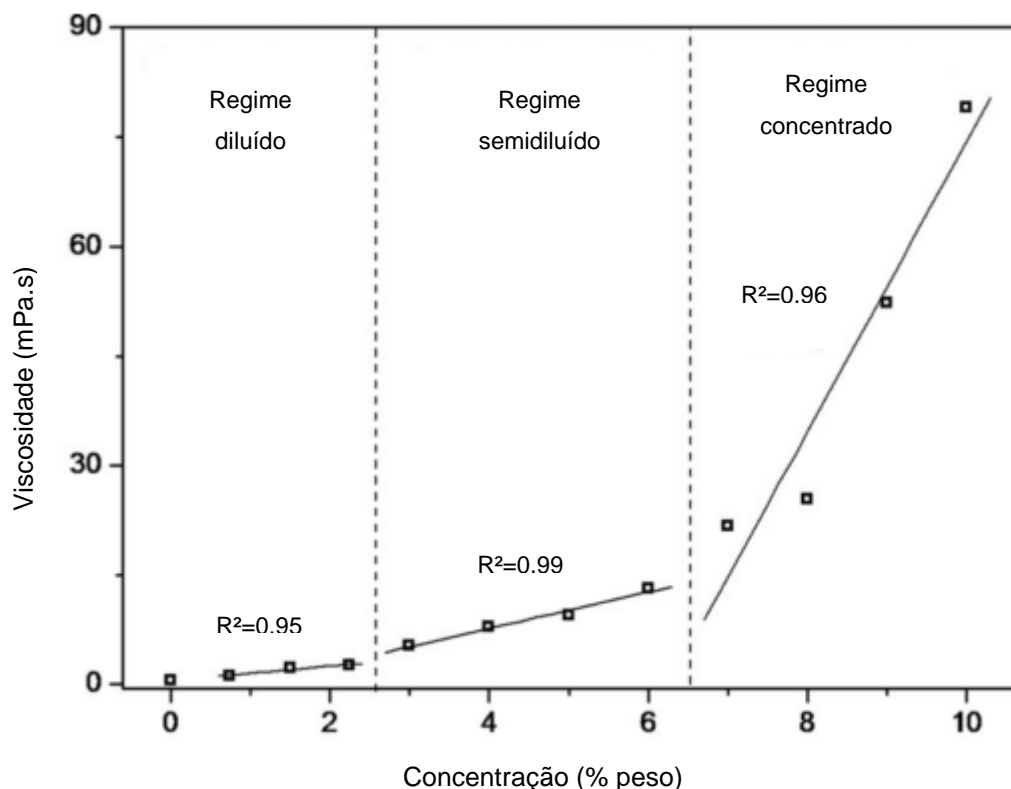


Figura 4 - Dependência da viscosidade específica, medida a uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , na concentração de soluções poliméricas de PDLLA. Adaptado de [19].

A solubilidade de um polímero em vários solventes e a tendência do solvente

se difundir num dado polímero são considerações significantes para muitas aplicações. Um bom solvente significa que as interações entre o solvente e o polímero são adequadas a ponto de que o novelo polimérico se estenda. A dissolução de um polímero também depende da massa molecular, sendo mais fácil dissolver polímeros de massa molecular baixa. Quanto maior for a massa molecular, maior será a energia necessária para dispersar as cadeias de polímero no solvente, devido à maior interação das forças que mantêm as cadeias poliméricas unidas. A viscosidade das soluções é também influenciada pela massa molecular do polímero. Polímeros com massa molecular mais elevada formam soluções mais viscosas, para uma mesma concentração, quando comparados com polímeros de massas moleculares menores. A adição de quantidades suficientemente elevadas de polímero na solução ocasionam um aumento da viscosidade, formando assim um gel. Um gel pode ser definido como uma rede tridimensional contínua de macromoléculas com uma grande quantidade de moléculas de solvente aprisionadas no interior da rede polimérica [18].

A concentração de polímero na solução apresenta um efeito relevante no diâmetro da fibra. Como as forças motrizes para o desenvolvimento de fibras na fiação por sopro em solução são principalmente físicas, o tipo e a concentração de polímero e também o sistema polímero-solvente são fatores essenciais para determinar o comportamento reológico e a tensão superficial das soluções e, assim, a morfologia das fibras [15].

A capacidade de formar fibras a partir de um jato de solução de polímero é principalmente governada pelo emaranhamento das cadeias de polímero. A concentração crítica (c^*) pode ser estimada adequadamente por uma equação para o ambiente semidiluído em um sistema com parâmetros de interação favorável à solubilização [20]:

$$c^* = \frac{6^{3/2} M_w}{8 N_A \langle R^2 \rangle^{3/2}} \quad (1)$$

Onde:

c^* = concentração crítica

M_w = peso molecular médio ponderal

N_A = Número de Avogadro

$\langle R^2 \rangle$ = distância média quadrada entre terminais de cadeia

Podemos perceber que aumentando o peso molecular médio (M_w) aumenta-se a distância entre os terminais e a concentração crítica ocorre em valores menores.

Uma aproximação da distância média quadrada entre terminais $\langle R^2 \rangle$ para o sistema polímero-solvente é necessária para calcular a concentração crítica requerida para formar fibras:

$$\langle R^2 \rangle = \alpha^2 C_\infty (2M_w/M_0) l^2 \quad (2)$$

Este valor pode ser encontrado a partir do fator de expansão de Flory α , da razão característica C_∞ e do comprimento de ligação l , que são usados para representar desvios da idealidade das dimensões da cadeia polimérica. O peso molecular médio ponderal (M_w) do polímero de interesse e o número de Avogadro (N_A) também são necessários. Constatamos que se a temperatura for aumentada, para um mesmo polímero, o novelo se expande quando em bom solvente, aumentando assim a distância média quadrática entre terminais, devido à mobilidade das cadeias.

Estudos com relação aos efeitos do peso molecular e da concentração do Poli (metacrilato de metila) (PMMA) na formação e morfologia das fibras foram realizados por Srinivasan e colaboradores (2011) [21]. Confirmando o papel decisivo que a concentração crítica (equação 1) desempenha na formação de fibras, experiências mostraram que a fiação por sopro em solução forma fibras acima de c^* ($c > c^*$), "gotas na cadeia" perto de c^* ($c \sim c^*$) e morfologias corpusculares abaixo de c^* ($c < c^*$) [21]. Este estudo do PMMA com diferentes massas moleculares (102.000 a 2.276.000 g/mol) mostrou que a concentração crítica (c^*) apresenta uma boa estimativa das condições críticas para a formação de microestruturas fibrosas. Para polímeros com massas moleculares muito elevadas, é possível obter fibras mesmo em soluções diluídas ($c < c^*$), devido à viscosidade elevada da solução diluída [21].

Na análise do efeito da concentração de polímero, foi constatado que a concentração de polímero é o parâmetro mais importante na definição da morfologia das fibras. Com relação ao efeito da concentração, em baixa viscosidade são formadas algumas fibras com gotas. Entretanto, com alta viscosidade, as fibras apresentam-se mais espessas, com gotas em menor quantidade e dispersas no espessamento das fibras, formando uma morfologia de fibras contínuas. Viscosidade mais elevada pode beneficiar a formação de novas morfologias, tais como fibras ramificadas ou empacotadas. Diâmetros de fibras menores, obtidos a viscosidades mais baixas, ocorrem devido à maior mobilidade das cadeias de polímero no jato durante a fiação [19].

2.1.2 Parâmetros do processo

A técnica de fiação por sopro em solução faz uso do princípio de Bernoulli, no qual as modificações na pressão são convertidas em energia cinética, ou seja, à medida que um gás de alta pressão sai do bocal (Figura 5, P_1), a pressão cai rapidamente (pressão atmosférica) e a energia cinética do fluxo aumenta, ocasionando um aumento na velocidade do gás. Essa elevação na velocidade provoca uma queda da pressão no centro do jato (Figura 5, P_2), criando uma força motriz que é responsável pela aceleração do fluxo da solução de polímero [5, 15, 22–24].

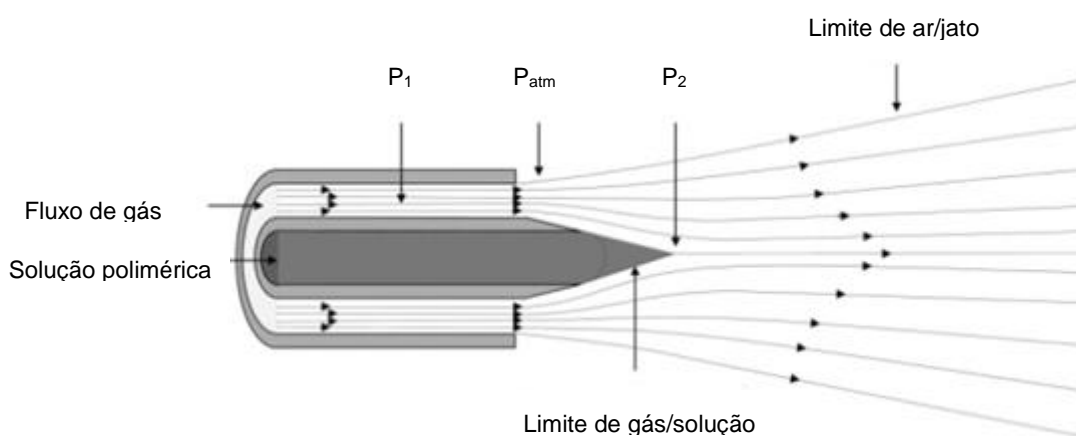


Figura 5 - Desenho do bocal utilizado na fiação por sopro em solução. Adaptado de [15].

Quando não há gás escoando através do bocal externo, um gota convexa de

solução polimérica é formada no bocal interno, como mostrado na Figura 5 (linhas contínuas). Conforme o fluxo de gás foi direcionado para o bocal externo, uma região de baixa pressão perto do orifício do bocal interno foi desenvolvida (Figura 5, P_2). A gota convexa da solução de polímero foi estirada para a forma de um cone, na mesma proporção em que o fluxo de gás aumentava através do bocal externo (Figuras 5 e 6A). As microfotografias da Figura 6 demonstram que as cadeias da solução polimérica são direcionadas do bocal ao coletor. As fibras são adequadamente estiradas para o coletor devido à combinação da zona de baixa pressão e cisalhamento na interface solução/gás, como mostrado na Figura 6 B-D [15].

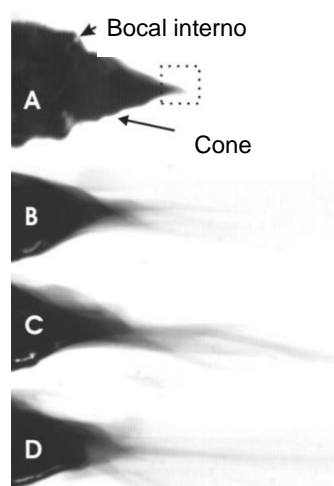


Figura 6 - Microfotografias das fibras fiadas por sopro em solução, obtidas por uma câmera de alta velocidade. Adaptado de [15].

A pressão do gás na saída do bocal tem papel importante na morfologia das fibras, com dependência parabólica entre o diâmetro da fibra e a pressão, para baixas pressões e uma dependência linear para pressões mais altas. Esta condição ocorre porque o fluxo de gás que contorna a superfície do jato que sai do bocal não possibilita o acúmulo de moléculas de solvente imediatamente acima da superfície do jato, provocando assim uma elevada taxa de evaporação. Isto acontece porque a camada limite na superfície de evaporação reduz com a velocidade do fluxo, diminuindo a difusão do solvente na camada estagnada. Assim, em altas pressões de gás, a taxa de evaporação é aumentada, reduzindo conseqüentemente o diâmetro da fibra. A redução da pressão, aumenta o diâmetro da fibra e sua

distribuição, comprometendo negativamente o processo de fiação, ou seja, o bloqueio do bocal parece ser levemente maior nos experimentos utilizando baixas pressões de gás. Em baixas pressões, não há alongamento suficiente e, conseqüentemente, fibras mais espessas são formadas e, quando a pressão é excessivamente alta, outros efeitos ocorrem, tais como a instabilidade do jato ocasionada pela turbulência na saída do bocal. Devido à estas restrições, a curva de distribuição dos diâmetros das fibras é ampliado [19].

Para controlar a qualidade das fibras produzidas pela técnica, o jato de solução é normalmente ligado a um reservatório de pressão constante, de modo que uma velocidade de alimentação constante e regulável da solução possa ser mantida [22, 25]. Este reservatório pode apresentar uma taxa de alimentação constante da solução, baseada no efeito da gravidade, normalmente encontrado nos *airbrushes* comerciais ou através de uma bomba de seringa, que tem como função controlar a taxa de alimentação da solução.

Estudos relatam que é interessante manter a taxa de alimentação da solução a um nível adequado, evitando interrupções do jato. Além disso, o valor apropriado da pressão de gás no processo de formação da fibra pode comprometer a morfologia das fibras e produzir mais fibras alinhadas [24]. Com uma taxa de alimentação ótima, uma redução do tamanho e do diâmetro da fibra é esperado, pois quando a taxa de alimentação é equivalente à taxa na qual o jato leva a solução para fora, a forma cônica na saída do bocal permanece estável, contrário para o caso de bloqueio do bocal (taxa de alimentação elevada) ou instabilidade do jato (taxa de alimentação inferior). Elevadas taxas de alimentação podem ocasionar a obstrução do bocal, devido a formação de uma gota pendente que se acumula na ponta e começa a solidificar, bloqueando o bocal. A instabilidade do jato acontece quando a solução é arrastada para o coletor de forma mais rápida do que a taxa de alimentação. Taxas mais elevadas ampliariam naturalmente a produtividade de fibras, pelo menos nos casos em que não ocorreria a obstrução do bocal. O valor ótimo da taxa de alimentação é consideravelmente afetado pela viscosidade da solução, a qual depende do peso molecular e da concentração de polímero [19].

A distância entre o dispositivo de fiação e o coletor é outro parâmetro relevante para controlar o diâmetro das fibras. Para distâncias de 30-50 cm, micro/nanofibras espessas com muitas gotas são produzidas. Em distâncias de 90-

110 cm, micro/nanofibras com gotas livres são produzidas. Em distâncias maiores, o solvente evapora, sendo então recolhidas no coletor micro/nanofibras solidificadas. Por outro lado, em pequenas distâncias micro/nanofibras semi-solidificadas são depositadas no coletor, formando aglomerados [1]. A faixa de trabalho eficaz estende-se desde a distância mínima exigida para as fibras secarem antes da coleta até uma distância máxima que impede a perda excessiva das fibras lançadas [5].

Portanto, o controle dos parâmetros de processamento fornece um amplo campo de pesquisa, pois é a maneira de aperfeiçoar o processo de fiação por sopro para obter fibras morfologicamente adequadas de qualquer sistema polímero-solvente [26].

2.1.3 Aplicações

Muitas aplicações têm sido desenvolvidas para as micro/nanofibras produzidas na fiação por sopro em solução. Na área de engenharia de tecidos, revestimentos compósitos inorgânico-orgânico foram desenvolvidos para aplicação sobre a superfície de implantes metálicos, tais como ligas de Ti [22] e ligas de Mg [1], com a finalidade de melhorar a integração óssea de implantes [22] e aperfeiçoar as propriedades relacionadas com a corrosão [1]. Pesquisas futuras devem ser focadas na adaptação de *scaffolds* de fibras nanocompósitas para aplicação em tecido ósseo. Além disso, a utilização da técnica através de *airbrush* comercial pode ser adequada para aplicações médicas, tais como curativos para feridas, podendo ser manipulada diretamente nos tecidos vivos [23]. Uma abordagem promissora refere-se ao emprego de micro/nanofibras como selante cirúrgico, em substituição ou associação às suturas vasculares, intestinais ou na anastomose das vias aéreas. Além disso, estas nanoestruturas podem ser aplicadas em áreas que demandam a utilização de um material hemostático ou selante, notadamente quando grandes áreas estão expostas e a sutura convencional não é possível, tais como em ressecções do fígado e dos pulmões. Para evidenciar estas potenciais aplicações, Behrens e colaboradores (2014) [7] depositaram nanofibras *in situ*, em várias condições cirúrgicas envolvendo órgãos de um animal, entre elas a ressecção pulmonar, anastomose intestinal, lesão hepática superficial e hérnia diafragmática, como mostrado na Figura 7 [7].

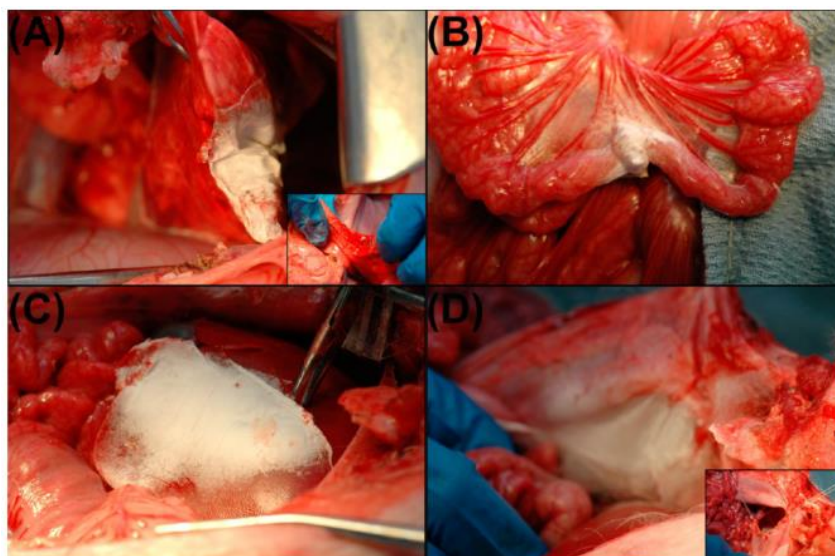


Figura 7 - Deposição direta de esteiras de nanofibras PLGA conformadas sobre: (A) ressecção pulmonar, (B) anastomose intestinal, (C) lesão hepática e (D) hérnia diafragmática [7].

A aplicação de micro/nanofibras na liberação controlada de fármacos e agentes ativos também foi estudada, através da avaliação das características de liberação do diclofenaco de sódio, em diferentes concentrações, utilizando nanofibras de Poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV) [2]. Membranas nanoestruturadas de Poli (ácido láctico) (PLA) para a liberação controlada de progesterona em animais de pecuária também foram desenvolvidas. O estudo do perfil de liberação *in vitro* evidenciou que a liberação estava essencialmente relacionada com a quantidade total do agente ativo presente na nanofibra, porém o comportamento de liberação foi similar para todas as amostras com diferentes concentrações de progesterona, correspondendo a uma cinética de liberação de primeira ordem [27]. Linalol foi encapsulado em nanofibras de Poli (ácido láctico) (PLA) com o objetivo de investigar o seu mecanismo de liberação. O Linalol é um inseticida e larvicida natural, além de ser conhecido por suas propriedades terapêuticas e com potencial de aplicação no tratamento de condições fisiológicas específicas, tais como na supressão de tumores e no tratamento da ansiedade [28]. Em outro trabalho, foram desenvolvidas nanofibras compósitas de Poli (ácido láctico)/ Poli (vinilpirrolidona) (PVP) com a adição de um componente ativo, o Óleo de Copaíba, extraído da *Copaifera L.*, uma árvore nativa das regiões tropicais da América Latina e da África Ocidental. O Óleo de Copaíba apresenta alguns

componentes ativos, tais como β -bisabolol, um agente anti-inflamatório e β -cariofileno, um bactericida e também composto anti-inflamatório [3]. Nanofibras contendo Cloridrato de Tetraciclina (THC), um agente ativo bacteriostático de largo espectro, foram obtidas por Bilbao-Sainz e colaboradores (2014) [6]. O THC atua impedindo a síntese proteica de bactérias sensíveis. As propriedades antimicrobianas destas fibras contra a *Escherichia Coli* e a *L. monocytogenes* foram avaliadas, mostrando que a liberação ocorre em quantidade suficiente, impedindo o crescimento bacteriano por pelo menos seis dias [6].

Aplicações em eletrônicos flexíveis têm se ampliado devido ao interesse em circuitos mecanicamente deformáveis. Dentre as aplicações destes materiais, pode-se citar *displays* flexíveis, células solares, transistores de efeito de campo, antenas de frequência de rádio, sensores de deformação e eletrônicos epidérmicos [29]. Filmes finos de compósitos de nanofibras de poli (ácido láctico) (PLA) contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram depositados sobre eletrodos interdigitados, utilizados na construção de sensores para línguas eletrônicas aplicadas no monitoramento da qualidade da água, identificando íons metálicos e pesticidas presentes em amostras de água [30]. Assim, inúmeras aplicações podem ser vislumbradas para esta classe de materiais, o que torna esse campo não só importante para o desenvolvimento científico, mas também aplicado.

Teno e colaboradores (2017) [31] avaliaram a influência das características superficiais dos filmes de copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) na adesão de *Escherichia Coli*. Neste estudo, a concentração de EVA foi alterada, de modo a obter diferentes topografias de superfície. Benito e colaboradores (2017) [26] produziram fibras de EVA, polifluoreto de vinilideno (PVDF) e poli (óxido de etileno) (PEO), utilizando a fiação por sopro convencional (para EVA e PEO) e o *airbrush* comercial (para PVDF). Em todos os casos, a concentração de polímero nas soluções e o diâmetro do bocal foram mantidos constantes, sendo estes respectivamente 7% em peso de EVA (40% de acetato de etila) em clorofórmio:dimetilcloro (5:5) e 0,5 mm. Os demais parâmetros de fiação foram alterados: taxa de alimentação de 0,25 e 0,5 ml/min, distância de trabalho de 15 e 20 cm e pressão do ar de 0,5 e 2 bar. Em termos de distância de trabalho, independentemente da pressão do gás e da taxa de alimentação, há uma diminuição no número de gotas para a maior distância de trabalho. A combinação de uma taxa

de alimentação de 0,5 ml/min com pressão de 2 bar mostra fibras com morfologia semelhante a um EVA fundido simples (EVA1 e EVA2), como mostrado na Figura 8. Este resultado parece ser devido a uma evaporação lenta do solvente, provavelmente porque a pressão do gás não é suficiente para remover o solvente e obter um bom jato de fiação. Além disso, parece que a taxa de alimentação utilizada é bastante rápida, levando à produção de gotas em vez de fibras nesta pressão. No entanto, a combinação de uma taxa de alimentação de 0,25 ml/min e uma pressão de gás de 0,5 bar mostra um material completamente não tecido com alguns feixes de fibras (EVA3 e EVA4). Neste caso, utilizando baixa pressão e baixa taxa de alimentação obtém-se um ótimo equilíbrio na formação de microfibras [26].

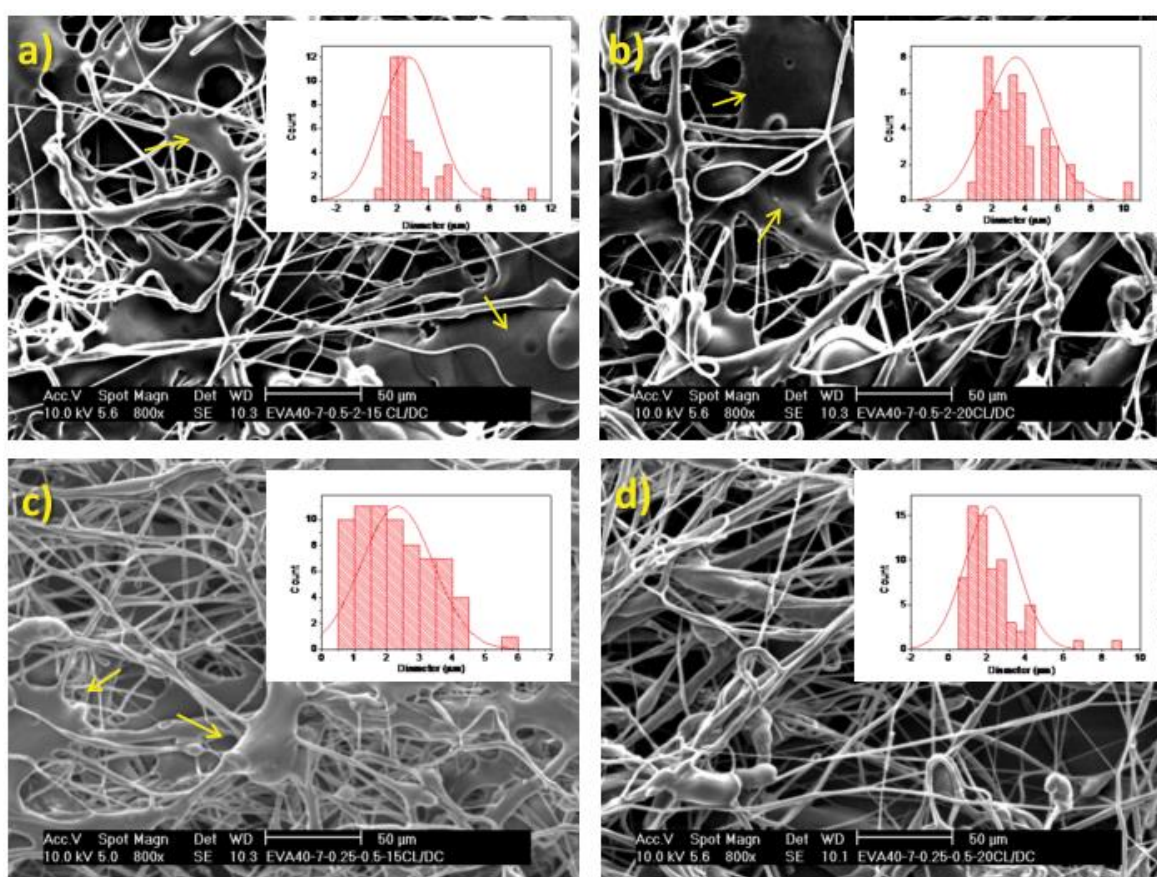


Figura 8 - Imagens MEV de fibras produzidas por fiação por sopro utilizando diferentes condições de processamento: a) EVA1, b) EVA2, c) EVA3, d) EVA4. As distribuições de diâmetros são mostradas como inserções [26].

Os diâmetros médios para as fibras de EVA variaram de 2,19 a 3,41 μm . Pode-se dizer que elas são maiores na maior distância de trabalho e pressão considerada,

como pode ser visto na Figura 9 para a amostra EVA2. No caso de baixa pressão e baixa taxa de alimentação (EVA3 e EVA4), poucas mudanças foram observadas, em função das distâncias de trabalho utilizadas. Uma distribuição mais estreita do diâmetro da fibra para amostras produzidas com baixa pressão e baixa taxa de alimentação (EVA3 e EVA4) foram percebidas, sendo o comportamento oposto quando utilizadas pressão e taxa de alimentação mais elevadas (EVA1 e EVA2) [26].

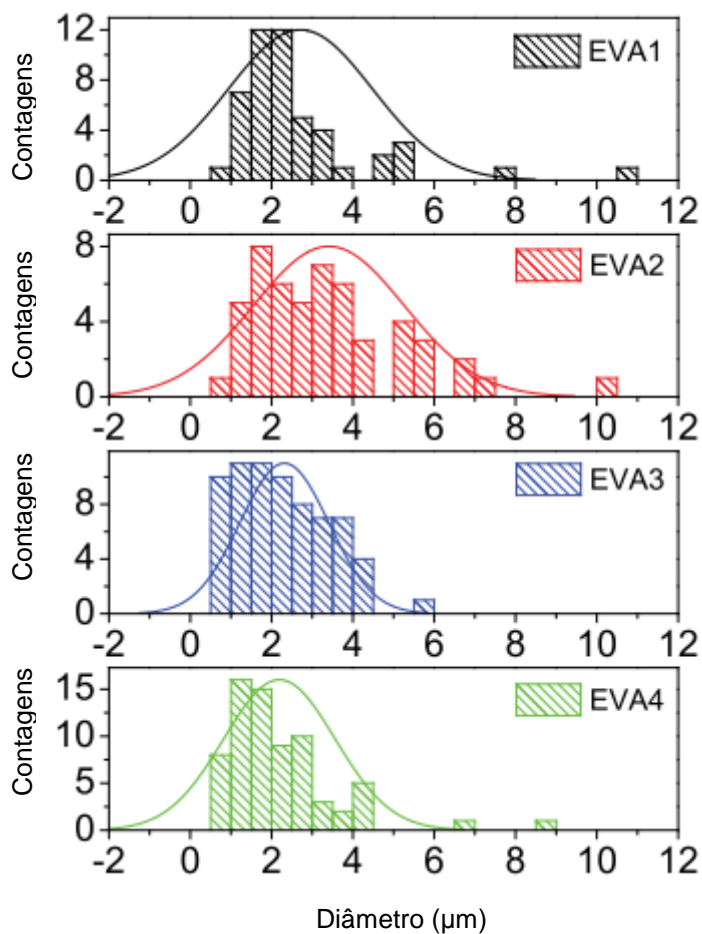


Figura 9 - Distribuição dos diâmetros das fibras de EVA. Adaptado de [26].

2.2 FEROMÔNIOS

As plantas tendem a desenvolver doenças muito semelhantes aos seres humanos, reduzindo significativamente o rendimento e a qualidade dos produtos agrícolas. Para controlar uma doença durante o estabelecimento e desenvolvimento

das plantas, para aumentar a produtividade e para reduzir manchas, pesticidas, isto é, fungicidas, herbicidas e inseticidas são utilizados em grande quantidade. No entanto, a aplicação de pesticidas em grande escala certamente tem seus inconvenientes relacionados com possíveis danos à natureza. A proteção das plantas baseada em feromônios foi considerada, por essa razão, como alternativa, pelo menos no que se refere aos danos causados por determinados insetos. Os feromônios são substâncias químicas usadas por insetos para transmitir informações de um indivíduo para outro. Entre os diferentes tipos de feromônios, os feromônios sexuais desempenham o papel mais importante no campo da proteção de plantas. Eles são liberados por insetos fêmeas, sinalizando sua disposição para o acasalamento, permitindo assim que os machos possam encontrá-las. Diferentes abordagens baseadas em feromônios são conhecidas, dentre elas a atração dos insetos para as armadilhas e o rompimento ou desorientação do acasalamento. Esta última consiste em liberar uma grande quantidade de feromônios em toda a área, protegendo-a contra insetos específicos e gerando uma concentração permanente e suficientemente elevada de feromônio para que os insetos machos não consigam localizar as fêmeas, suprimindo a reprodução. Os feromônios são basicamente espécies específicas e os machos são atraídos pelas substâncias que são liberadas apenas pela sua própria espécie. Isso permite proteger as plantas de forma altamente seletiva, em relação a tipos individuais de insetos [32].

Alguns métodos têm sido utilizados para distribuir o feromônio selecionado no campo, tais como: pulverização de um fluido funcionalizado contendo o feromônio, distribuição mecânica de partículas sólidas incorporando o feromônio ou a evaporação do feromônio a partir de dispensadores distribuídos em pontos específicos dentro do campo. Entretanto, estes métodos apresentam alguns problemas quando aplicados na agricultura. Os feromônios distribuídos por pulverização ou distribuição mecânica são sensíveis a ventos e chuvas fortes, o que pode provocar a dispersão dessa substância. Além disso, é necessário que os agricultores distribuam os feromônios diversas vezes, buscando garantir a concentração necessária para o período de crescimento das plantas, que se estende durante vários meses. No caso dos dispensadores, a concentração local de feromônios distribuído na vizinhança do dispensador tem de ser excessivamente elevada, visto que o dispensador atua como uma fonte pontual com um perfil de

concentração característico em torno dele. A exigência é de que as concentrações de feromônios, mesmo a uma distância de poucos metros, tenham que estar ainda acima da quantidade crítica necessária para que o processo de rompimento do acasalamento seja efetivo. Além disso, a distribuição e o recolhimento dos dispensadores nos campos ocorrem de forma manual, o que torna o processo demorado [32].

Uma abordagem para reduzir muitos destes problemas baseia-se na liberação dos feromônios por meio de portadores específicos que: (a) protejam os feromônios de serem varridos durante as chuvas e tempestades, (b) controlem a sua liberação contínua durante vários meses e, finalmente, (c) distribuam de forma homogênea os feromônios através dos campos, reduzindo assim consideravelmente a quantidade total de feromônios a serem distribuídos [32].

2.2.1 CLM – Larva-minadora-dos-citros

Desde o primeiro registro de ocorrência da Larva-minadora-dos-citros (*Phyllocnistis citrella*) no Brasil, em março de 1996, aumentaram os problemas fitossanitários da cultura de citros em nosso país. A praga causa danos diretos, por atacar as folhas novas das brotações cítricas, provocando minas (galerias) típicas em forma de serpentina e a atrofia do tecido foliar, que assume uma coloração prateada, secando posteriormente e prejudicando sensivelmente o desenvolvimento da planta, como mostrado na Figura 10. Estas galerias favorecem o aparecimento e aumento da fonte de inóculo da bactéria fitopatogênica (*Xanthomonas axonopodis* pv. *citri*), causadora da doença do cancro cítrico [33].

Normalmente, *P. citrella* pode ser encontrada em plantas da família *Rutaceae*, que reúne mais de 80% das espécies hospedeiras desse inseto. Entretanto, ocorre também em hospedeiros alternativos pertencentes às famílias *Oleaceae*, *Larantaceae*, *Leguminosae* e *Lauraceae* [33].

O ciclo da praga é variável de 11,5 a 32,7 dias, nas temperaturas de 32°C e 18°C, respectivamente, podendo ser afetado pela variedade de citros. Em função da temperatura, no período de setembro a abril (período de brotações) coincidente com o período de ocorrência da praga, podem ocorrer até 14 gerações de *P. citrella*, nas regiões mais quentes [33].



Figura 10 - Folha de citros atacada pela Larva-minadora [33].

Estudos realizados mostraram a viabilidade da síntese do feromônio sexual da espécie. Cerca de 80% dos acasalamentos ocorrem até o segundo dia de vida, especialmente nos primeiros 30 minutos, após o amanhecer. Os ovos, na grande maioria, são colocados das 20 às 8 horas, tendo o inseto hábitos essencialmente crepusculares. Cerca de 70% dos ovos são colocados em folhas novas (com tamanho entre 0,6 e 2 cm) [33].

Apesar da recomendação na utilização de organofosforados, piretróides, neonicotinóides e reguladores de crescimento de insetos acrescidos de óleos minerais no controle da *P. citrella*, inimigos naturais atuam na manutenção do equilíbrio dessa praga em condições de campo. Considerando o potencial de parasitismo de *Ageniaspis citricola* sobre a larva-minadora-dos-citros e o sucesso alcançado no controle biológico clássico dessa praga em diversos países após sua liberação, optou-se pela introdução desse parasitóide no Brasil, cerca de dois anos após a constatação da praga em pomares brasileiros. Entretanto, o clima afeta a dinâmica populacional do parasitóide, pois, embora esteja sempre presente, as porcentagens de parasitismo têm decrescido nas épocas mais secas. De modo geral, o parasitóide se adaptou melhor em regiões mais úmidas. Devido à grande influência do clima, não somente sobre o inimigo natural, mas também sobre a planta (brotações), em anos mais secos, há maior mortalidade do parasitóide. Diante disso, a síntese do feromônio sexual da espécie (em sua fase final) poderá auxiliar no monitoramento e controle da larva-minadora-dos-citros, tornando o manejo desta

praga menos dependente de agrotóxicos [33].

2.2.2 Mariposa oriental – *Grapholita molesta*

A Mariposa oriental, *Grapholita molesta* (*Lepidoptera: Tortricidae*), é uma das principais pragas das culturas de macieira e de pessegueiro no Brasil. O controle deste inseto tem sido realizado, principalmente, pela aplicação de inseticidas sintéticos, com ênfase nos fosforados, o que resulta em riscos sobre a saúde dos agricultores e na possibilidade de permanência de resíduos tóxicos nos frutos e no ambiente. No Rio Grande do Sul, as diferentes condições climáticas e dos solos possibilitam a produção de uma ampla diversidade de espécies, de modo que se torna possível cultivar tanto as frutas de clima temperado, como as tropicais. Dentre as espécies cultivadas, a da família *Rosaceae*, tais como o pessegueiro e a macieira, merecem evidência tanto pela produção de frutos para consumo *in natura*, quanto para exportação [34].

Os adultos de *G. molesta*, cujos hábitos são crepusculares, apresentam cerca de 12 mm de envergadura, coloração pardo-escuro-acizentada e algumas estrias de cor branca, como mostrado na Figura 11 D. A longevidade média das fêmeas é de 16,18 dias, enquanto, a dos machos, é de 14,08 dias. Os ovos são pequenos com cerca de 0,7 mm de diâmetro (Figura 11 A), em formato de discos, ligeiramente convexos e esbranquiçados, o que dificulta a sua visualização. A postura é feita, preferencialmente, na face inferior das folhas novas, nas brotações e nos frutos, com um período de incubação que varia de 2 a 6 dias. As lagartas recém eclodidas são branco-acinzentadas e tornam-se branco-rosadas quando atingem de 12 a 14 mm de comprimento (Figura 11 B). As pupas ficam envoltas em casulos de seda e, normalmente, permanecem em fendas das cascas dos troncos e ramos, no pedúnculo dos frutos ou em detritos do solo, sob a copa da planta. Apresentam coloração amarelo-acastanhada e medem aproximadamente 6 mm de comprimento (Figura 11 C) [34].

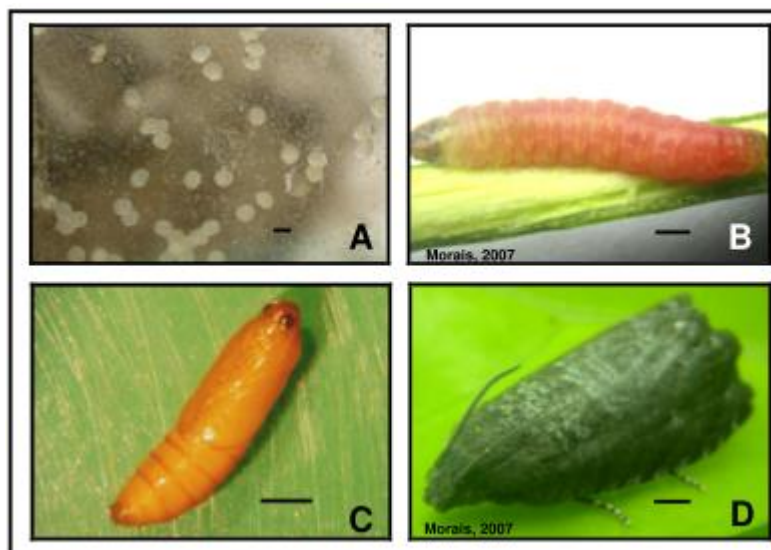


Figura 11 - Estágios de desenvolvimento da *Grapholita molesta*: A) ovos na superfície da gaiola de criação, B) lagarta, C) crisálida e D) adulto. Escala igual a 1 mm [34].

O desenvolvimento da Mariposa oriental é estagnado com temperaturas abaixo de 9°C, sendo esta sua temperatura base. A atividade dos adultos também é dependente da temperatura, sendo necessário, no mínimo, 16°C para que aconteça o comportamento de voo. No Rio Grande do Sul, a atividade de voo inicia em meados de setembro e ocorre até o final de abril, podendo haver sete gerações anuais. Os danos de *G. molesta* são resultantes do hábito alimentar da fase larval, que consome os brotos, ramos e frutos. Nos frutos, as lagartas penetram principalmente na área da base, próximo à cavidade peduncular, desenvolvendo uma galeria em direção ao centro, em torno do caroço [34].

2.2.3 Aplicação de micro/nanofibras contendo feromônio

Alguns estudos foram realizados para aplicação de micro/nanofibras como portadores de feromônios para controle de insetos. Hellmann e colaboradores (2009) [32] determinaram estimativas aproximadas para validar esta abordagem. Uma destas estimativas considera que a concentração mínima de feromônios necessária para a desorientação dos insetos estaria na faixa de 100.000 a 1 milhão de moléculas por cm³. Além disso, a quantidade instantânea de moléculas de feromônio

por hectare seria em torno de 10^{15} - 10^{16} . Assumindo, além disso, que ocorre uma troca completa destas moléculas por minuto, devido aos fortes ventos que as levam embora e assumindo que a liberação de feromônios tem de ser estável durante 4 meses (2×10^5 min), Hellmann e colaboradores (2009) [32] estabeleceram que a quantidade total de feromônios devesse ser distribuída homoganeamente, o que equivale a menos de 0,5 g por estação de crescimento e hectare. Esta quantidade estaria bem abaixo da quantidade necessária para as distribuições dos dispensadores aplicados usualmente, que totalizam 500 mg/hectare dia. Assumindo uma concentração de feromônios nas fibras de cerca de 33% em peso, Hellmann e colaboradores (2009) [32] determinaram ser necessário 1 g de nanofibras por hectare e por época de crescimento.

Estudos relatados na literatura com relação à produção de micro/nanofibras poliméricas contendo feromônio para aplicação na agricultura utilizam como técnica a eletrofiação. Hellmann e colaboradores (2009) [32] produziram nanofibras de Poliamida 6 (PA6) (20% em peso em ácido fórmico) e Acetato de Celulose (AC) (10% em peso em acetona), contendo diferentes concentrações do feromônio (Z)-9-Acetato de Dodecenilo (20 e 33% em peso), concebido para interromper o aparecimento da mariposa da uva europeia, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Estudos realizados por Hellmann e colaboradores (2009) [32].

| Testes | Conclusões |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Avaliação do perfil de liberação <i>in vitro</i> à temperatura ambiente, utilizando TGA | <p>Diâmetros de 150-600 nm para fibras de PA6 e de 100-1000 nm para fibras AC. As fibras de AC apresentaram a formação de gotas.</p> <p>A incorporação de feromônio foi de 86% para AC e 31% para PA6 em relação à quantidade de feromônio inicialmente adicionada.</p> <p>O feromônio é liberado continuamente a partir das fibras. Fibras de PA6 apresentaram 1,1% de feromônio após 31 dias. Fibras de AC apresentaram 12,6% de feromônio mesmo após 55 dias.</p> |

Bisotto de Oliveira e colaboradores (2015) [12] produziram nanofibras incorporando 10% em peso do feromônio sexual sintético da Mariposa oriental (*Grapholita molesta*), utilizando diferentes polímeros: 8:2% em peso de Poli (acetato de vinil) (PVAc) e Poli (vinilpirrolidona) em tetrahidrofurano (THF), 10% de Poli (ϵ -

caprolactona) (PCL) em THF e em diclorometano (DCM). A distribuição de feromônio sexual sintético nas nanofibras foi avaliada por meio de bioensaios e pela atratividade de adultos machos de Mariposa oriental com aplicações em campo, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Estudos realizados por Bisotto e colaboradores (2015) [12].

| Testes | Conclusões |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Avaliação do perfil de liberação <i>in vitro</i> à temperatura ambiente, utilizando CG | Diâmetro médio das fibras de 1,27, 0,835 e 0,681 μm para PVAc/PVP, PCL em THF e PCL em DCM, respectivamente. A incorporação do feromônio nas fibras foi de 95% para PCL em THF, 35% para PVAc/PVP e 17% para PCL em DCM, em relação a quantidade de feromônio inicialmente adicionada. |
| Atratividade de <i>G. molesta</i> em condições de campo | Flutuação populacional de adultos de <i>Grapholita molesta</i> foi determinada pela captura com armadilhas Delta, iscadas com PCL em THF e PVAc/PVP, com e sem feromônio (controle) e com feromônio comercial, em pomares de pêssogo e ameixa, no período de novembro de 2011 (primeira temporada) e de janeiro a fevereiro de 2012 (segunda temporada) em Eldorado do Sul e Charqueadas no RS. As armadilhas Delta iscadas com nanofibras feitas de 8:2% PVAc/PVP e 10% PCL em THF capturaram $13,75 \pm 0,38$ e $9,78 \pm 0,32$ machos em média, respectivamente, não diferindo entre si ($p > 0,05$). Estas médias foram significativamente mais elevadas do que os seus respectivos controles (2,12 e 2,75 machos em média), no entanto, foram inferiores à média obtida com septo de borracha comercial ($39,75 \pm 0,51$). O maior teor de feromônio está relacionado com a maior captura, o que pode estar relacionado com a maior massa do septo comercial quando comparado com as nanofibras. |

Kikionis e colaboradores (2017) [35] desenvolveram sistemas para a liberação controlada de feromônios sexuais da mosca e da mariposa da oliveira, *Bactrocera oleae* (1,7-dioxaspiro [5,5] undecano) e *Prays oleae* ((Z)-7-tetradecenal), respectivamente, nas concentrações de 5, 10 e 20% em peso, utilizando micro/nanofibras eletrofiadas a partir de 10% em peso Poli (ϵ -caprolactona) (PCL) em DCM:metanol (3:1), 10% em peso de Acetato de celulose (AC) em acetona e 10% em peso de Ácido Poli [(R)-3-hidroxi-butírico] (PHB) em DCM:metanol (3:1),

como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Estudos realizados por Kikionis e colaboradores (2017) [35].

| Testes | Conclusões |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Avaliação do perfil de liberação <i>in vitro</i> à temperatura ambiente, utilizando CG</p> | <p>Para determinar a quantidade de feromônio remanescente nas fibras em pontos de tempo diferentes, amostras de 0, 1, 2, 4, 8 e 16 semanas foram avaliadas por CG.</p> <p>A incorporação de 1,7-dioxaspiro [5,5] undecano nas fibras de PHB foi significativamente mais elevada do que nas fibras de AC. Para PHB contendo 5, 10 e 20% de feromônio a incorporação foi de 30, 42 e 21% respectivamente, enquanto que para AC foi de 1,1 e 7,5%.</p> <p>A incorporação de (Z)-7-tetradecenal foi ligeiramente mais elevada nas fibras de PCL do que nas fibras de AC. Para PCL contendo 5, 10 e 20% de feromônio a incorporação foi de 40, 31 e 25%, respectivamente, enquanto que para AC foi de 2,1 e 22,5%.</p> <p>A maior incorporação de feromônio nas fibras de PHB e PCL pode estar relacionada com a maior solubilidade do feromônio nestas soluções.</p> <p>As quantidades de 1,7-dioxaspiro [5,5] undecano liberadas das fibras de AC e PHB foram elevadas nas primeiras duas semanas e diminuíram rapidamente para um nível baixo, enquanto que no caso de (Z)-7-tetradecenal as quantidades liberadas declinaram mais lentamente a partir de AC até 16 semanas de liberação.</p> |
| <p>Bioensaios em laboratório com machos de <i>B. oleae</i> (mosca)</p> | <p>Fibras de AC e PHB contendo 1,7-dioxaspiro [5,5] undecano foram utilizadas para a atração de machos de <i>B. oleae</i> em condições laboratoriais. Papéis de filtro impregnados com feromônio (0,1 µg) e hexano foram utilizados como controles positivos e negativos, respectivamente.</p> <p>No caso das fibras de AC, a resposta dos machos foi menor do que a do controle positivo para as duas concentrações mais altas em contraste com a menor (AC contendo 5% de feromônio) que provocou um número similar de pousos.</p> <p>As fibras de PHB não conseguiram atrair mais machos em comparação ao controle positivo. No entanto, as fibras de PHB que incorporaram a concentração mais baixa do feromônio (PHB contendo 5% de feromônio) resultaram em quase duas vezes mais pousos do macho quando comparadas ao controle positivo.</p> |

Armadilhas de
campo de *P. oleae*
(mariposa)

A eficácia das fibras de AC e PCL (100 mg) na atração de *P. oleae* foi comparada com a dos dispensadores de polietileno comerciais carregados com feromônio (1 mg) como controle.

Para o primeiro período de voo, o número de mariposas capturadas por todas as fibras testadas, com exceção da fibra PCL contendo 5% de feromônio, não variou significativamente daquelas capturadas com os dispensadores comerciais, sugerindo que o feromônio residual em AC contendo 5% e 20% e no PCL contendo 20% de feromônio estava na faixa de resposta ótima antes de se tornar repelente devido à sobrecarga. Pelo contrário, a fibra PCL contendo 5% de feromônio foi quase três vezes mais atrativa do que o controle positivo, fato que sugere ainda existir espaço para melhorar significativamente os dispositivos de atração comercialmente disponíveis.

No segundo período de voo, as esteiras de fibra apresentaram uma diferença significativa em comparação com o controle. Todos os quatro dispensadores de fibras mostraram capturas reduzidas, provavelmente devido à exaustão de feromônio. Em conformidade com a sua carga inicial, AC e PCL contendo 5% de feromônio resultaram em menores capturas de machos em comparação com os seus homólogos com concentrações iniciais mais elevadas (AC e PCL contendo 20% de feromônio) que apresentaram melhores taxas de captura.

3. OBJETIVO GERAL

Obter micro/nanofibras a base do copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), correlacionando os parâmetros do processo de fiação e da solução polimérica, e avaliar a incorporação/liberação de feromônios sexuais utilizados no controle de pragas agrícolas, como a Larva-minadora-dos-citros e a Mariposa oriental.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

- a) Correlacionar a concentração de EVA com as propriedades reológicas da solução polimérica;
- b) Correlacionar a concentração de EVA e os parâmetros do processo de fiação com a morfologia das micro/nanofibras produzidas na fiação por sopro em solução;
- c) Incorporar os feromônios sexuais da Larva-minadora-dos-citros e da Mariposa oriental nas micro/nanofibras de EVA;
- d) Avaliar em condições *in vitro* o perfil de liberação dos feromônios incorporados nas micro/nanofibras de EVA.

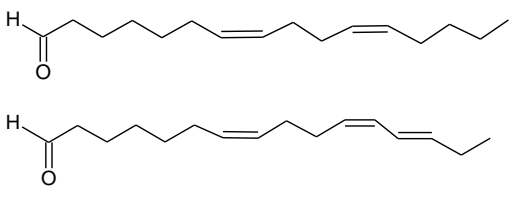
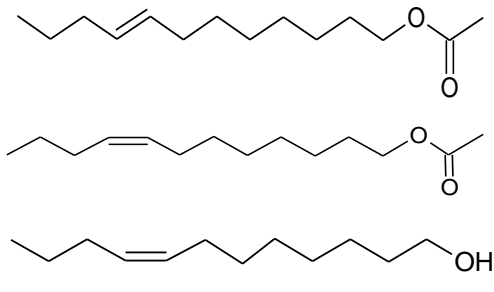
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Copolímero de Etileno Acetato de Vinila (EVA) comercial (Braskem, HM728, 28% de Acetato de Vinila, com massa molecular de $M_n=146000$ g/mol e índice de polidispersidade de $M_w/M_n=3,2$). Os solventes utilizados na preparação das soluções foram o Clorofórmio PA-ACS (CHCl_3 , densidade: 1,48 g/ml, PE: 61,2°C) e Xileno PA-ACS (C_8H_{10} , densidade: 0,87 kg/L, PE: 140°C), ambos adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Os feromônios sexuais sintéticos CLM e Grafolita molesta utilizados neste estudo foram doados pela empresa ISCA e estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Informações dos feromônios sexuais sintéticos.

| Feromônio | Fórmula estrutural | Componentes |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| CLM (<i>Citrus</i> <i>Leafminer</i> ou Larva- minadora-dos- citros) |  | Primário - (Z,Z)-7,11-Hexadecadienal Secundário - (Z,Z,E)-7,11,13-Hexadecadienal |
| Grafolita molesta |  | Acetato de (E)-8-dodecenila Acetato de (Z)-8-dodecenila Z-8-dodecenol |

4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Para o preparo das soluções, o parâmetro de solubilidade (δ) dos componentes

(solventes, polímero e feromônios) foi inicialmente estimado. O parâmetro de solubilidade (δ) foi calculado através do método de contribuição de grupo (aproximação de Fedors) [36], conforme mostrado na Tabela 5. A solubilidade de um dado polímero em vários solventes é amplamente determinada pela sua estrutura e constituição química. Da mesma forma, a solubilidade é favorecida se os parâmetros de solubilidade do polímero e dos solventes forem iguais ou aproximados [36].

Tabela 5 - Valores dos parâmetros de solubilidade (δ).

| Componente | Parâmetro de solubilidade (J/cm^3)^{1/2} |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| EVA | 17,86 |
| Clorofórmio | 20,83 |
| Xileno | 17,67 |
| CLM | 19,05 |
| Grafolita | 18,33 |

Para a definição das frações de solvente na solução, foram realizados cálculos da fração volumétrica considerando-se os parâmetros de solubilidade dos componentes em relação ao parâmetro de solubilidade do EVA. Inicialmente foram preparadas soluções poliméricas contendo como solvente apenas o clorofórmio, nas concentrações de 1–10% em peso de EVA. Soluções com maior concentração de EVA apresentaram baixa solubilidade em clorofórmio, ocasionando a gelificação das soluções e impedindo a fiação.

Diante destes resultados preliminares e considerando-se o EVA um copolímero, utilizou-se uma regra aditiva para estimar a mistura de solventes com parâmetro de solubilidade mais próximo ao do EVA, uma vez que tanto o xileno quanto o clorofórmio atendem esta condição satisfatoriamente.

Para o sistema com mistura de solventes, foram preparadas soluções nas concentrações de 0,5–15% em peso de EVA, utilizando como solventes xileno:clorofórmio, nas proporções de 96:4% em peso, respectivamente. A preparação consistiu na pesagem do EVA, clorofórmio e xileno, seguido de mistura e solubilização através de agitação mecânica por 24 horas na temperatura de 45°C.

As soluções contendo feromônios foram preparadas utilizando-se como base

as soluções com 8% em peso de EVA. Inicialmente preparou-se a solução de 8% em peso de EVA, utilizando o mesmo método descrito anteriormente. Através de cálculos verificou-se a necessidade de ajuste da quantidade de EVA na solução, buscando manter o % em peso de EVA mesmo após a mistura com os feromônios. Após ajustes na quantidade de EVA na solução, os feromônios foram pesados e adicionados nas soluções previamente preparadas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FEROMÔNIOS

A caracterização dos feromônios foi realizada com o intuito de verificar se os grupos químicos e compostos informados pela empresa estavam presentes nas amostras fornecidas.

As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR) foram realizadas num espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, localizado no Laboratório de Polímeros do Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Farroupilha. As amostras foram avaliadas por refletância total atenuada (ATR com cristal de diamante) e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

As análises de cromatografia gasosa (CG) foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado Hewlett Packard 6890 Series, equipado com software HP Chemstation, no Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul. As amostras de feromônio foram analisadas utilizando-se uma coluna capilar de sílica fundida HP-INNOVAX (30 m x 250 mm), 0,50 mm espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA). Para o experimento, foi utilizada uma rampa de aquecimento iniciando em 60°C durante 1 minuto, indo até 180°C por 11 minutos e em seguida até 250°C por 12 minutos. A rampa foi conduzida a 15°C/min. A temperatura do injetor foi mantida em 230°C, *splitless*. O detector utilizado foi de ionização de chama, a 250°C, gás de arraste hidrogênio (34 kPa), fluxo de 1 ml/min, volume injetado de 1 ml.

Todas as informações destas caracterizações estão apresentadas no Apêndice A desta dissertação.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO: VISCOSIDADE

Com o objetivo de obter informações sobre o comportamento reológico das soluções poliméricas com e sem feromônio, foram realizadas medidas de viscosidade, utilizando-se um reômetro Anton Paar MCR 502 com geometria de cone-placa (50 mm e 1°) e temperatura da solução de 40°C. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul.

4.5 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

A fiação das fibras foi realizada no equipamento de fiação por sopro em solução construído e disponível no Laboratório de Reologia da Universidade de Caxias do Sul.

Para a fiação foi utilizado um *airbrush* comercial modelo BD-134K, com três diferentes diâmetros de bocal disponíveis: 0,2, 0,3 e 0,5 mm. Este dispositivo está fixado numa estrutura regulável e ligado à rede de ar comprimido com regulador de pressão de 2 a 8 bar. Um coletor plano está posicionado à frente do *airbrush*, com distância podendo variar de 10 a 25 cm. Por se tratar de um *airbrush*, a taxa de alimentação é constante, definida pelo efeito da gravidade quando a solução polimérica é adicionada ao copo e flui através do bocal interno. Para controle da taxa de alimentação da solução, uma bomba para dosagem da vazão foi instalada junto ao *airbrush*.

Um soprador térmico com temperatura de aproximadamente 120°C e vazão de ar aquecido de 12,2 m/s foi acoplado junto ao sistema de fiação, sendo posicionado a 27° em relação ao bocal. Este soprador atua na formação da fibra, auxiliando na evaporação do solvente e no estiramento das fibras.

O sistema de fiação por sopro em solução, utilizando o *airbrush* comercial é demonstrado na Figura 12.

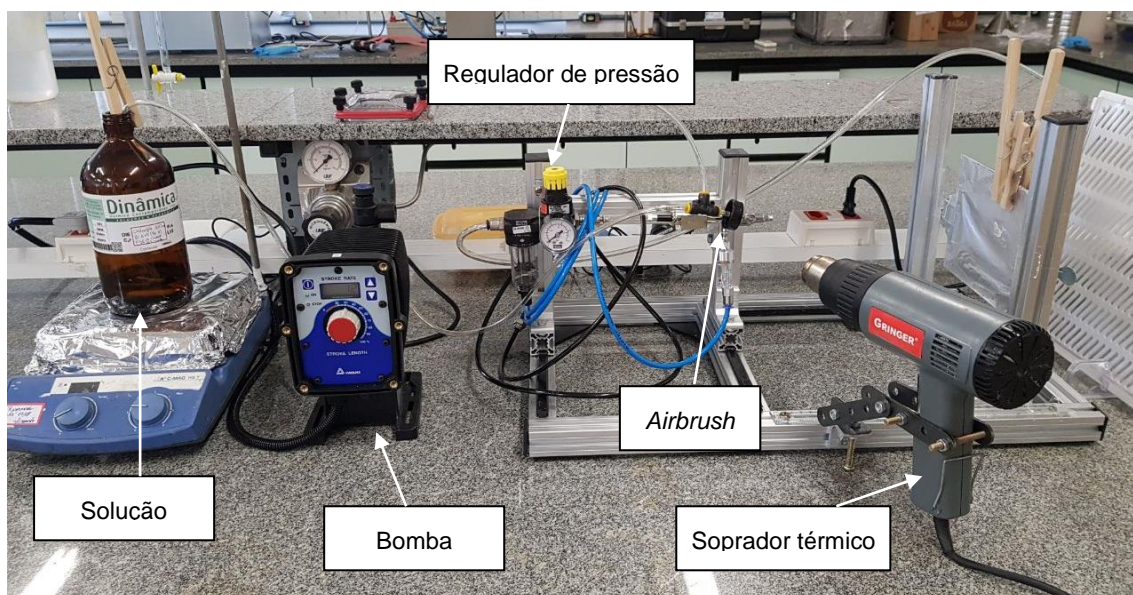


Figura 12 - Fotografia do sistema de fiação por sopro em solução.

4.5.1 Avaliação do efeito da taxa de alimentação

Para avaliar o efeito da taxa de alimentação na produção das micro/nanofibras experimentos com controle da taxa de alimentação foram realizados utilizando-se uma bomba para dosagem da vazão. A taxa de alimentação da solução no sistema de fiação utilizando o *airbrush* comercial ocorre pelo efeito da gravidade e, portanto, não há controle sobre tal parâmetro no processo de fiação. Para encontrar a taxa de alimentação aproximada deste sistema, fez-se o seguinte procedimento:

- a) adição de 3 ml da solução de 8% em peso de EVA em xileno:clorofórmio (96:4% em peso) no copo do *airbrush* (medido com seringa);
- b) início do processo de fiação utilizando como parâmetros: pressão do ar de 5 bar, distância de trabalho de 25 cm e bico de 0,5 mm de diâmetro, com medição do tempo até finalizar a saída de solução no bocal.

Neste caso, o tempo medido foi de 30 segundos para 3 ml. Pode-se dizer que, nestas condições (parâmetros de fiação e condições da solução), a taxa de alimentação é de aproximadamente 6 ml/min.

Este mesmo procedimento foi aplicado para estimar as taxas de alimentação em diferentes taxas de curso da bomba (em *spm* – *stroke per minute*), como mostrado

na Tabela 6. Estes valores foram determinados por meio de uma solução-teste com 8% em peso de EVA, utilizando os seguintes parâmetros de processo: pressão de 7 bar, distância bocal-coletor de 25 cm e diâmetro do bocal de 0,3 mm. Os resultados preliminares que ajudaram a dar suporte aos testes realizados estão apresentados no Apêndice B desta dissertação.

Tabela 6 - Relação entre a taxa de curso e a taxa de alimentação.

| Taxa de curso (spm) | Taxa de alimentação (ml/min) |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 2 | 0,3 |
| 4 | 0,6 |
| 8 | 1,2 |
| 10 | 1,5 |
| 14 | 2 |
| 20 | 3 |
| 27 | 4 |
| 33 | 5 |

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

Com o objetivo de obter informações sobre a morfologia, propriedades e estrutura das fibras fiadas, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e difração de raios X (DRX).

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) foi utilizada para a avaliação morfológica e topológica das fibras fiadas. A preparação consistiu na retirada de uma amostra com formato retangular das fibras fiadas depositadas sobre folhas de alumínio. Estas foram depositadas sobre o stub (porta amostra), sendo posteriormente recobertas por um filme de ouro, utilizando uma metalizadora modelo Denton Vacuum. As micrografias foram obtidas em um MEV-FEG modelo Mira3

Tescan, com tensão de aceleração de 15 kV, do Laboratório Central de Microscopia da UCS. As medidas dos diâmetros das fibras foram realizadas utilizando-se o analisador de imagens ImageJ da National Institutes of Health, EUA. Foram medidas pelo menos 80 fibras selecionadas aleatoriamente em diferentes regiões das amostras analisadas. Foram analisadas apenas fibras únicas, sendo desconsideradas as gotas, regiões de junção e feixes/aglomerados de fibras. Os dados coletados foram exportados para o Excel e analisados pelo software Statistica 12 da StatSoft.

4.6.2 Análise estatística

O software Statistica 12 da StatSoft foi utilizado para a análise estatística. Os dados atípicos (*outliers*) foram excluídos pelos seus valores residuais estudentizados excluídos externamente (*Studentized Deleted Residuals – SDRes*), seguido de teste de normalidade (*Shapiro-Wilk's W test*) e teste de homocedasticidade das variâncias (*Cochran C, Hartley, Bartlett*). Após atingir a normalidade, os dados tiveram a sua variância avaliada por Análise de Variância (teste F) unidirecional (*One Way ANOVA*). No teste F houve diferença significativa sendo então aplicado teste *post hoc* Duncan. Foi considerado nível de significância de 5%.

4.6.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas na amostra fiada e a possível orientação das fibras, ocasionada pela fiação. A preparação consistiu na retirada de uma amostra com formato retangular da fibra fiada e posterior fixação em placas de vidro. Os experimentos foram feitos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 do Laboratório Central de Microscopia, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) em modo de reflexão. Para a análise foi utilizado um intervalo de varredura 2θ de 3–40°, passo de 0,05°/s e tempo de integração de 5 segundos.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA FIBRA/FEROMÔNIO

As condições de preparo das fibras com feromônios basearam-se na investigação inicial da viscosidade e da condição de fiação adequada. Após a determinação dos regimes de viscosidade das soluções de EVA, foram adicionados os feromônios e verificado se a viscosidade dos sistemas atendia as condições de fiação. Para tanto, a quantidade adicionada de feromônio foi de 2% em massa na solução, o que resulta em 25% com relação ao EVA, para ambos feromônios. Para a fiação destes sistemas, os parâmetros utilizados foram: taxa de alimentação de 0,6 ml/min, distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar, temperatura e umidade relativa no ambiente de $26,5 \pm 2^\circ\text{C}$ e $55 \pm 3\%$, respectivamente. A determinação da viscosidade, difração de raios X e microscopia seguiram a mesma metodologia descrita em 4.4 e 4.6.

4.7.1 Determinação do perfil de liberação do sistema fibra/feromônio

O perfil de liberação do sistema fibra/feromônio foi avaliado através de termogravimetria (TGA) com base no trabalho de Hellmann e colaboradores (2009) [32]. Os experimentos foram realizados no IFRS – Campus Farroupilha, em um equipamento Perkin Elmer 4000, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $30\text{--}700^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). O perfil de liberação foi avaliado com base na determinação da quantidade de feromônio evaporada ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ UR) a cada semana de medida.

5. RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO

Os valores de viscosidade para as diferentes concentrações de EVA foram analisadas através da relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), como mostrado na Figura 13. Os dados foram ajustados linearmente ($\tau = \eta\dot{\gamma}$), resultando em coeficientes de correlação maiores que 0,99. Todas as soluções apresentaram comportamento de fluido Newtoniano, mesmo em diferentes concentrações de EVA. Testes iniciais para avaliar o efeito de agregação foram realizados, de modo que a viscosidade obteve o mesmo comportamento, tanto para o aumento como para a redução da taxa.

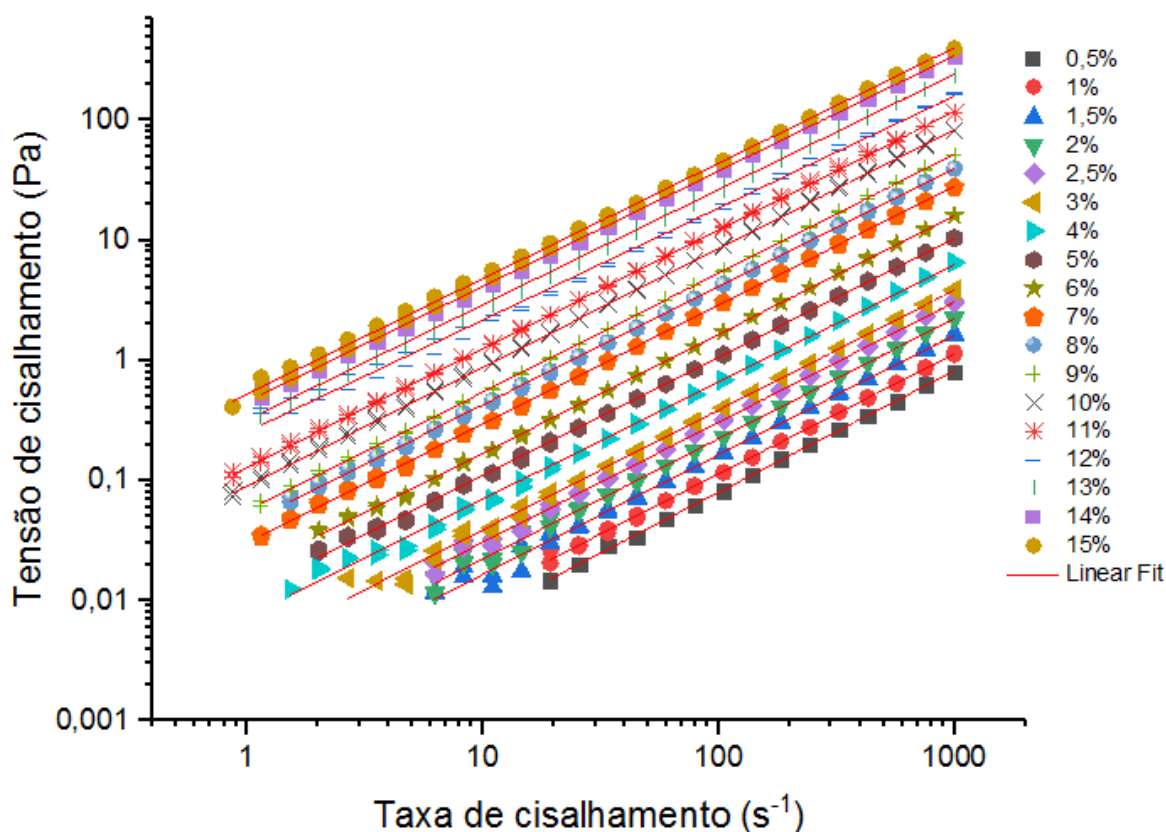


Figura 13 - Medidas da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diferentes concentrações de EVA (% em peso) em xileno:clorofórmio (96:4) e seus respectivos ajustes lineares.

Através do ajuste linear para as medidas da taxa e da tensão de cisalhamento obteve-se o valor de viscosidade para cada concentração. Como esperado, quando aumentada a concentração do polímero, um aumento na viscosidade foi perceptível [37]. Por meio dos valores de viscosidade para cada concentração foram determinados os regimes de concentração para as soluções de EVA, como mostrado na Figura 14.

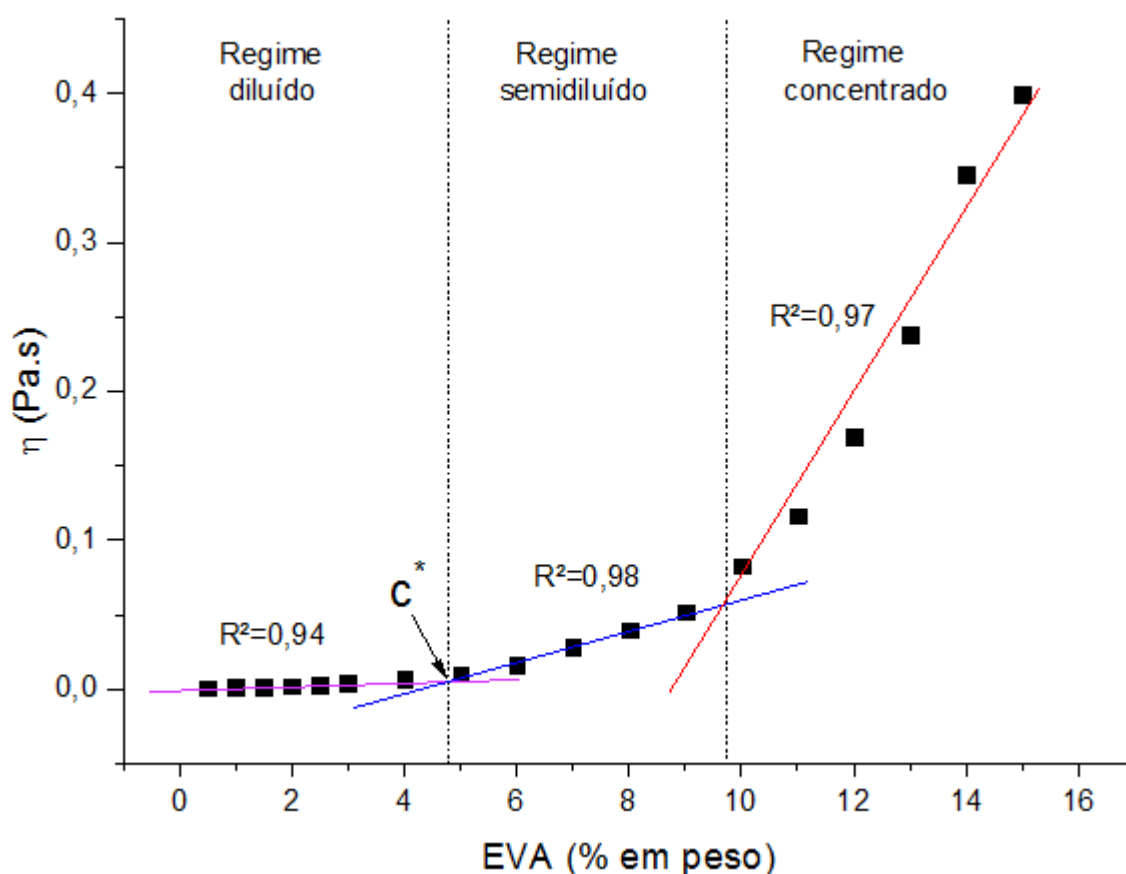


Figura 14 - Resultados de viscosidade em função da concentração de EVA para o sistema solvente xileno:clorofórmio (96:4).

Os resultados obtidos pela relação da viscosidade com o aumento da concentração de EVA demonstram os três regimes nos intervalos de concentração de EVA: diluído, semidiluído e concentrado, como mostrado na Figura 14. No regime diluído as moléculas estão separadas, movendo-se independentemente uma das outras, podendo assumir conformações de *random coil* (novelo aleatório) [38]. A formação de fibras com gotas ocorre quando a concentração da solução polimérica se aproxima do regime diluído. Quando a concentração de EVA em solução é

aumentada, a distância média entre as cadeias dos polímeros diminui, e estas começam a interagir, ou seja, começam a tocar uma nas outras, atingindo-se um novo regime, o regime semidiluído. No regime semidiluído, há uma sobreposição das moléculas, e quando isto acontece diz-se que a solução atingiu a concentração crítica, c^* [18]. No caso das soluções de EVA, esta concentração crítica ocorre em aproximadamente 5% em peso de EVA, para esta mistura de solvente e temperatura. O regime concentrado é caracterizado pela elevada concentração de polímero em solução, ocasionando uma elevada interação topológica das cadeias, podendo ocorrer o entrelaçamento destas.

Fica evidente que com o aumento da concentração de EVA na solução polimérica, mudanças na viscosidade são percebidas em aproximadamente 5% em peso de EVA, indicando o início do regime semidiluído e do emaranhamento da cadeia polimérica. Estes resultados estão similares aos obtidos nos estudos de Oliveira e colaboradores (2011) [19] para a solução de Poli (D,L ácido láctico) (PDLLA) em clorofórmio:acetona e Domingos da Silva Parize e colaboradores (2016) [5] para a solução de Poli (ácido láctico) (PLA) em dimetil carbonato (DMC). Estes estudos apresentaram os diferentes regimes de solução (diluído, semidiluído e concentrado), observado pela alteração da inclinação das retas no gráfico da viscosidade como uma função da concentração de polímero, para as diferentes soluções estudadas.

Com a utilização das equações 1 e 2 podemos obter um valor teórico aproximado para a concentração crítica (c^*) e estabelecer a comparação com o resultado experimental encontrado no gráfico da Figura 14. Para realizar os cálculos, consideramos o valor de $\langle R^2 \rangle / M$ ($\text{\AA}^2 \text{ mol/g}$) [38] definido para o Polietileno e para o Poli (acetado de vinila), sendo estes valores respectivamente 1,25 e 0,49 ($\text{\AA}^2 \text{ mol/g}$). Também foram considerados os percentuais de cada monômero presente no polímero. A massa molecular utilizada foi de 146.000 g/mol. Com esses dados obteve-se um $\langle R^2 \rangle$ de $1,514 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. Para o cálculo de c^* (equação 1) consideramos um M_w de 467.200 g/mol. Foi obtido um valor de c^* aproximado de 0,024 g/ml. Este resultado está aproximado com o valor de c^* encontrado na Figura 14, em que c^* está localizado em torno de 5% em peso de EVA, o que equivale a aproximadamente 0,047 g/ml.

A viscosidade das soluções de 8% em peso de EVA contendo 2% em massa

de feromônios foi avaliada, uma vez que, a formação de interações secundárias (solventes-polímero-feromônio) poderia gelificar a solução, impossibilitando a fiação. Os valores de viscosidade para as diferentes soluções foram analisadas através da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, como mostrado na Figura 15. Os dados foram ajustados linearmente, resultando em coeficientes de correlação maiores que 0,99. Ambas as soluções apresentaram comportamento de fluido Newtoniano, mesmo com a presença dos feromônios, mostrando que não ocorre a gelificação, o que torna as soluções apropriadas para fiação.

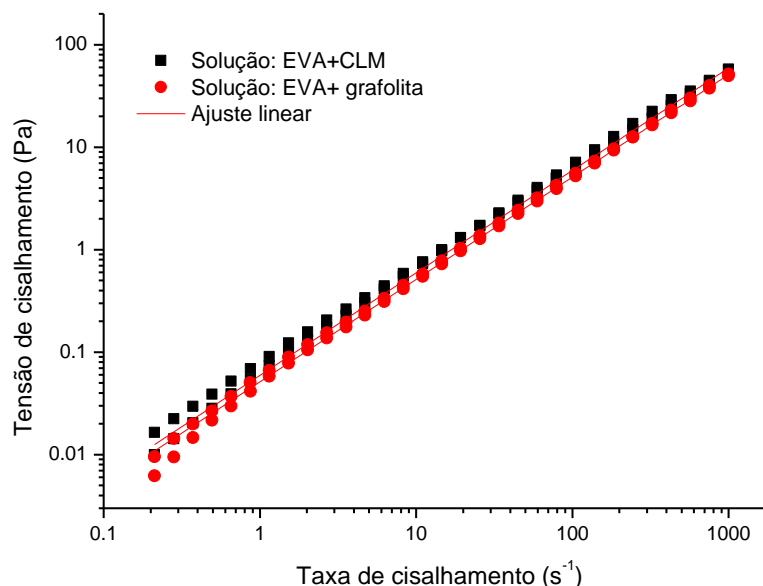


Figura 15 - Medidas da tensão e da taxa de cisalhamento para as soluções contendo feromônios.

Através do ajuste linear para as medidas da taxa e da tensão de cisalhamento obteve-se o valor de viscosidade para cada solução.

Os resultados obtidos pela relação da viscosidade com as soluções contendo feromônios demonstram que a solução contendo o feromônio CLM apresenta uma viscosidade de 0,0593 Pa.s, que é similar à solução contendo 8–9% em peso de EVA (aproximadamente 0,05 Pa.s). A solução contendo o feromônio Grafolita apresenta viscosidade de 0,051 Pa.s, a qual também está na mesma faixa de viscosidade das soluções contendo 8–9% em peso de EVA. Assim, foi notado que a

adição de 2% de feromônios não altera significativamente a viscosidade da solução. Assim, o sistema ainda permanece em condições ideais para fiação.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

5.2.1 Efeito da taxa de alimentação na morfologia e na microestrutura das fibras

Diferentes condições de fiação foram testadas até encontrarmos os parâmetros adequados para a fiação das soluções deste estudo, como mostrado na Tabela 7. Esta tabela mostra uma síntese das etapas iniciais de fiação realizadas até a formação de fibras adequadas à aplicação. Nesta tabela não são apresentados resultados, visto servir apenas como guia inicial para a fiação por sopro do copolímero EVA. Resultados preliminares que ajudam a dar suporte às observações desta tabela estão apresentados no Apêndice B desta dissertação.

Tabela 7 - Ensaio de fiação para as diferentes soluções.

| Etapa | Sistema | Parâmetros de fiação | Observações |
|-------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 1, 2, 5, 7 e 10% em peso de EVA em 100% de clorofórmio | Pressão de 2-6 bar, distância de 10-25 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,2, 0,3 e 0,5 mm | Não foi possível fiar as soluções contendo 1 e 2% em peso de EVA, pois a solução estava muito diluída. Também não foi possível fiar a solução contendo 10% em peso de EVA, pois a solução estava muito concentrada e gelificou. Na solução de 7% em peso houve formação de poucas fibras com muitas gotas e aglomerados de solução polimérica. (Apêndice B – Figura 26) |
| 2 | 7% em peso de EVA em 50% xileno e 50% clorofórmio | Pressão de 5 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm | Mistura de solventes em proporções iguais. Foram obtidos alguns aglomerados de solução polimérica e muitas gotas dispersas nas fibras. Inclusão do soprador térmico para auxiliar na evaporação dos solventes. (Apêndice B – Figuras 27 e 28) |

| | | | |
|---|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3 | 7, 8 e 9% em peso de EVA em 96% xileno e 4% clorofórmio | Pressão de 5 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm | Concentrações de solvente adequadas com base nos cálculos de fração volumétrica. De acordo com os resultados da análise reológica, foram fiadas soluções de diferentes concentrações dentro do regime semidiluído. 7% e 8% em peso de EVA: fibras com algumas gotas dispersas. 9% em peso de EVA: muitos aglomerados e gotas de solução polimérica e algumas fibras dispersas. (Apêndice B – Figura 29) |
| 4 | 8% em peso de EVA em 96% xileno e 4% clorofórmio | Pressão de 7 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação de 0,3, 0,6 e 1,2 ml/min, diâmetro do bocal de 0,3 mm | Foram utilizados menor diâmetro do bocal e maior pressão do ar. Foram testadas diferentes taxas de alimentação. Foram obtidas fibras mais finas com poucas gotas e aglomerados dispersos nas fibras. Fibras mais alinhadas. (Apêndice B – Figura 30) |
| 5 | 8% em peso de EVA em 96% xileno e 4% clorofórmio | Pressão de 5 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação de 0,6 ml/min, diâmetro do bocal de 0,3 mm | Redução da pressão do ar. Foram obtidas fibras dispersas e alinhadas com poucas gotas. Maior presença de fibras. (Apêndice B – Figuras 31 e 32) |

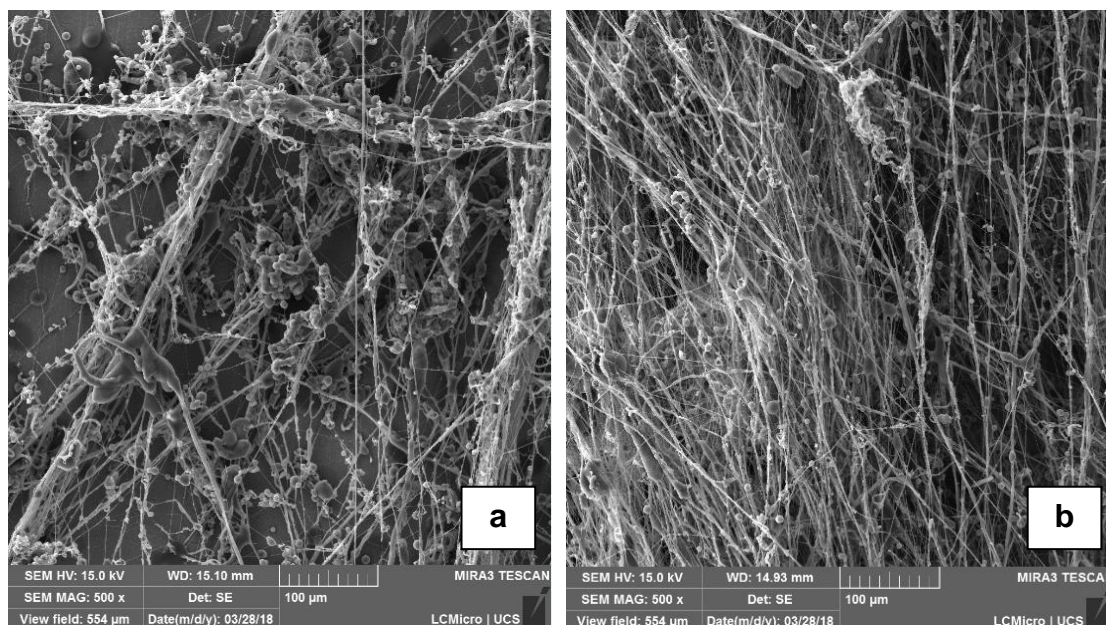
Através dos resultados obtidos para as condições de fiação testadas, foi determinado os parâmetros ótimos de fiação por sopro para o sistema EVA (8% em peso)/ xileno:clorofórmio (96:4), os quais são: pressão do ar de 5 bar, distância entre o bocal e o coletor de 25 cm, taxa de alimentação de 0,6 ml/min e diâmetro do bocal de 0,3 mm.

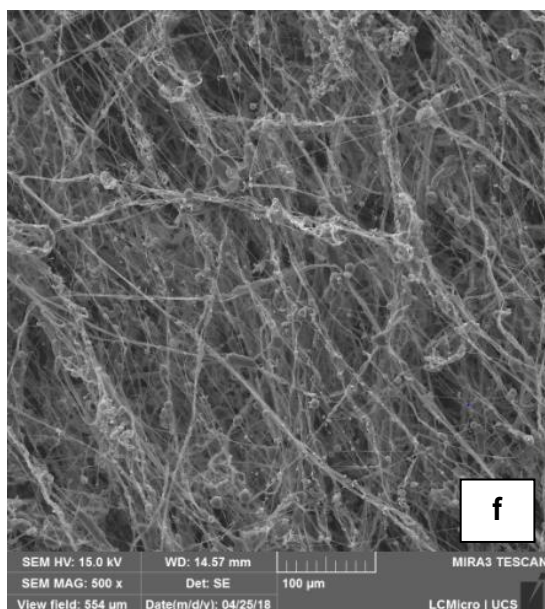
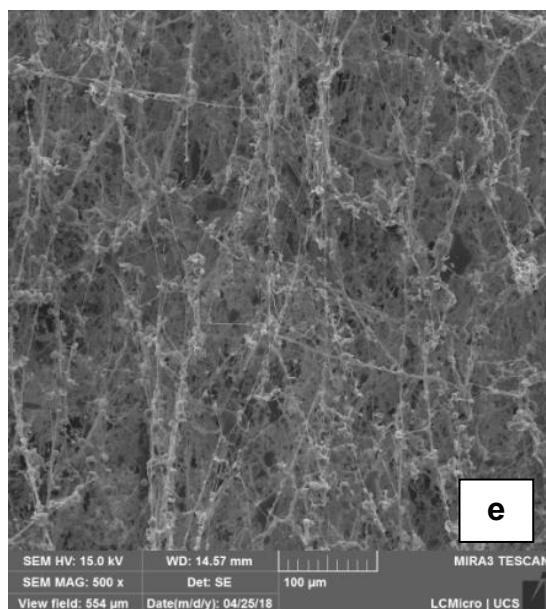
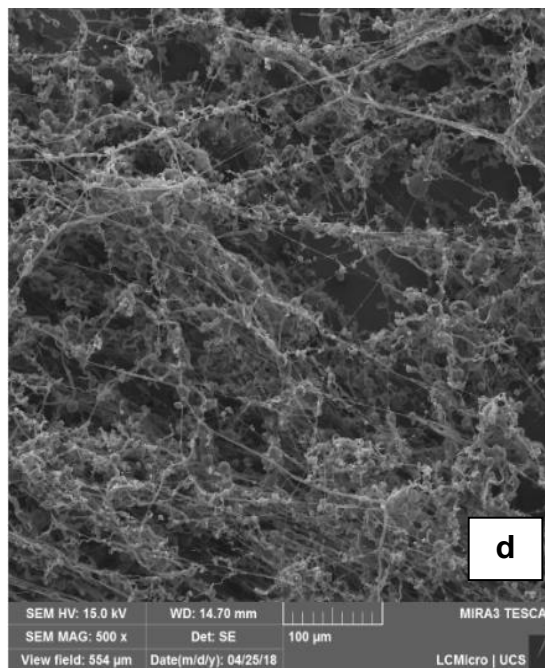
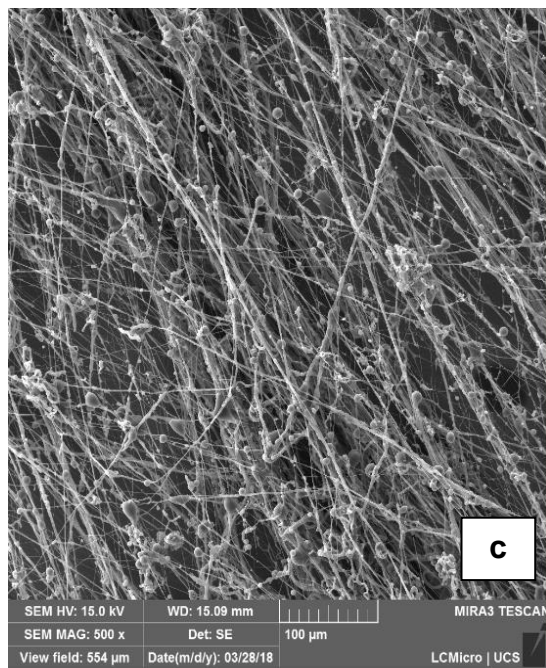
Após a avaliação inicial das condições de fiação, analisou-se o efeito da taxa de alimentação na morfologia das fibras. Taxas de alimentação de 0,3, 0,6, 1,2, 1,5, 2-5 ml/min para a solução 8% em peso de EVA foram testadas. Os demais parâmetros de fiação foram mantidos constantes: distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar, com temperatura e umidade relativa no ambiente de 26,5°C ±2 °C e 55% ±3 %, respectivamente.

Através das imagens de MEV e utilizando o software ImageJ, foi possível medir o diâmetro de pelo menos 80 fibras selecionadas aleatoriamente em cada amostra.

As gotas, os feixes de fibras e as regiões de interligação não foram considerados nas medidas. Todos os dados foram tratados estatisticamente conforme descrito em 4.6.2. Os histogramas gerados nestas análises estão apresentados no Apêndice C desta dissertação.

As micrografias das fibras fiadas em diferentes taxas de alimentação são mostradas na Figura 16. Fibras distintas são observadas nas diferentes taxas de alimentação utilizadas. Qualitativamente, percebe-se um menor volume de fibras na taxa de alimentação de 0,3 ml/min. Além disso, pode-se verificar uma melhor homogeneidade, distribuição e alinhamento das fibras nas taxas de 0,6 e 1,2 ml/min. Fibras produzidas em maiores taxas de alimentação, como 2-5 ml/min, parecem similares entre si.





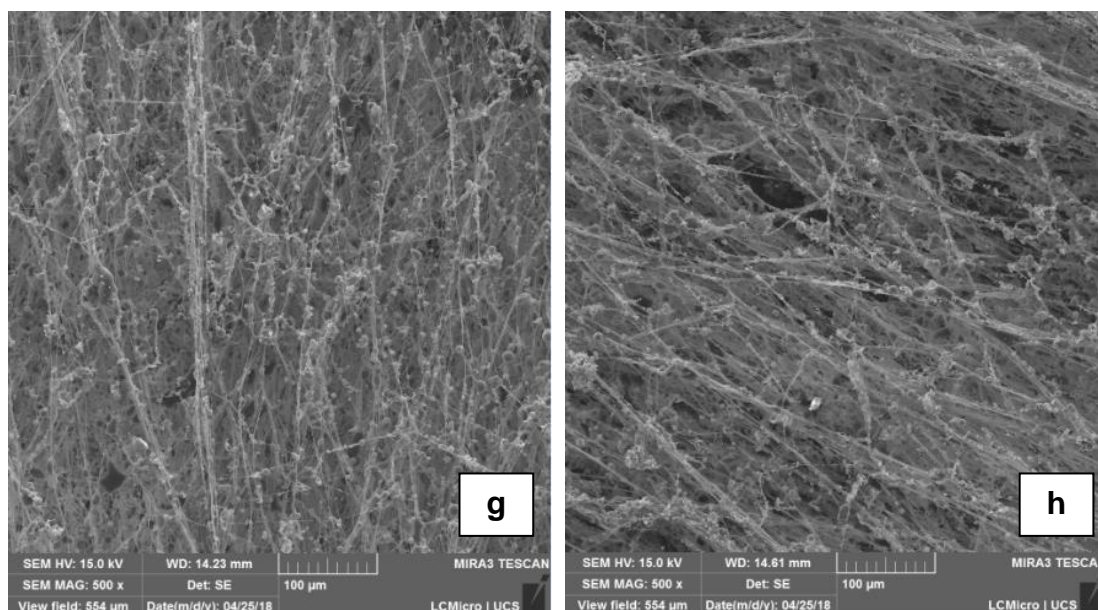


Figura 16 - Imagens MEV (magnificação de 500x) das fibras fiadas por sopro em solução, com solução de 8% em peso de EVA, em diferentes taxas de alimentação ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$): a) 0,3, b) 0,6, c) 1,2, d) 1,5, e) 2, f) 3, g) 4 e h) 5. Distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar.

Através das imagens, pode-se verificar a formação de fibras com gotas em praticamente todas as condições fiadas. Isto ocorre quando a viscosidade da solução se aproxima do regime diluído [19]. Além disso, solventes com alta temperatura de ebulição apresentam volatilização inadequada, ocasionando a formação de fibras não uniformes [39]. A formação de gotas pode também ser reduzida com a menor tensão superficial e a maior taxa de evaporação do solvente [19]. A formação de gotas não é necessariamente uma questão negativa para os casos de incorporação de agentes ativos à solução polimérica. Estas gotas atuam como depósitos adicionais de agentes ativos, tais como os feromônios, prolongando o tempo de liberação desta substância [32].

Os resultados mostram valores similares de diâmetro médio para as fibras fiadas nas taxas de 2 e 5 ml/min, como mostrado na Figura 17 e na Tabela 8. Fibras com menor e maior valor de diâmetro médio são produzidas na taxa de 0,6 e 0,3 ml/min, respectivamente. Este comportamento está de acordo com as constatações de Oliveira e colaboradores (2011) [19], onde uma taxa de alimentação ótima reduziria o diâmetro da fibra, o que pode ser explicado pelo equilíbrio da taxa de alimentação em relação à taxa na qual o jato leva a solução para fora no bocal de fiação. Em seus estudos, Sinha-Ray e colaboradores (2015) [40] concluíram que a

taxa de alimentação pode ter um efeito significativo na distribuição de tamanhos das fibras [40].

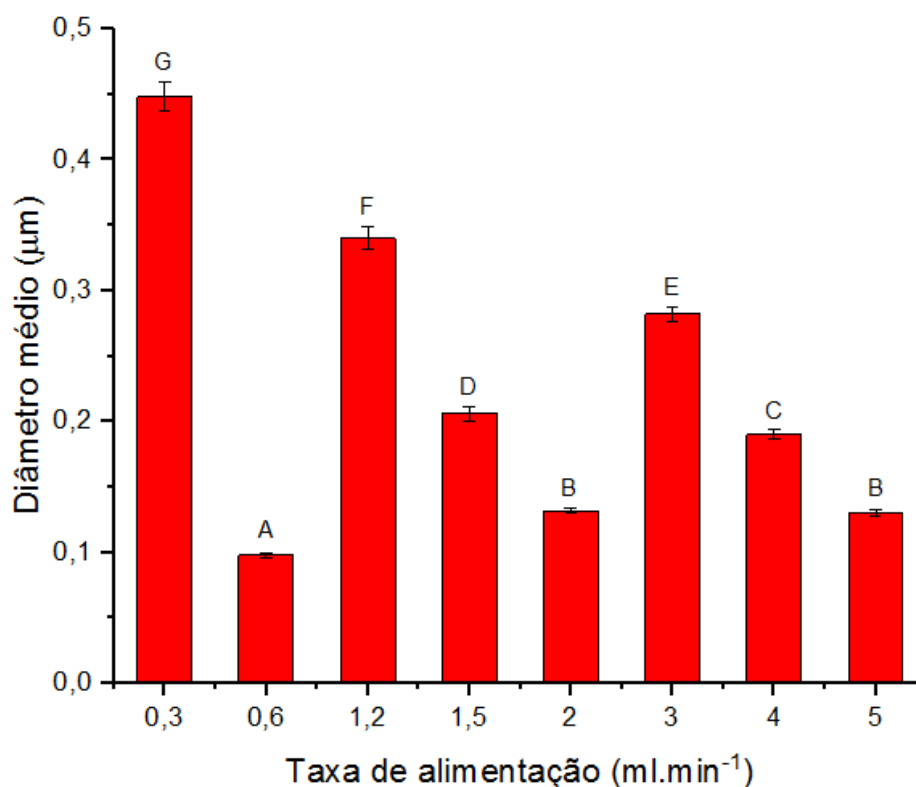


Figura 17 - Diâmetro médio (\pm erro padrão) para as fibras fiadas com 8% em peso de EVA em diferentes taxas de alimentação. Letras diferentes representam diâmetros médios significativamente diferentes pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

Tabela 8 - Diâmetros médios (\pm desvio padrão) das fibras fiadas com 8% em peso de EVA em diferentes taxas de alimentação. Distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar.

| Taxa de alimentação (ml/min) | Diâmetro médio (μm) | Desvio padrão (μm) |
|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0,3 | 0,426 | 0,088 |
| 0,6 | 0,095 | 0,021 |
| 1,2 | 0,325 | 0,071 |
| 1,5 | 0,200 | 0,041 |
| 2 | 0,127 | 0,026 |
| 3 | 0,269 | 0,061 |
| 4 | 0,181 | 0,042 |
| 5 | 0,127 | 0,024 |

A Figura 18 mostra as curvas de difração de raios X (DRX) para as amostras fiadas em diferentes taxas de alimentação utilizando soluções 8% em peso de EVA. Como o EVA é um copolímero randômico de etileno e acetato de vinila, sua estrutura é formada pelo sequenciamento aleatório dessas duas unidades de repetição. Assim, a organização de sua estrutura bem como a fração de material cristalino é dependente da fração de cada constituinte [41]. A introdução de grupos acetato na estrutura do polietileno reduz a cristalinidade pela distorção da célula unitária devido às maiores dimensões dos grupos acetato [42]. Para todas as amostras foram observados picos de difração $2\theta=21,05^\circ$ e $23,10^\circ$, os quais estão sobrepostos ao halo amorfo do copolímero. Estes picos referem-se aos planos (110) e (200) da célula ortorrômbica do polietileno [41,43]. As curvas de DRX apresentaram perfis similares àqueles encontrados na literatura [41, 43, 44].

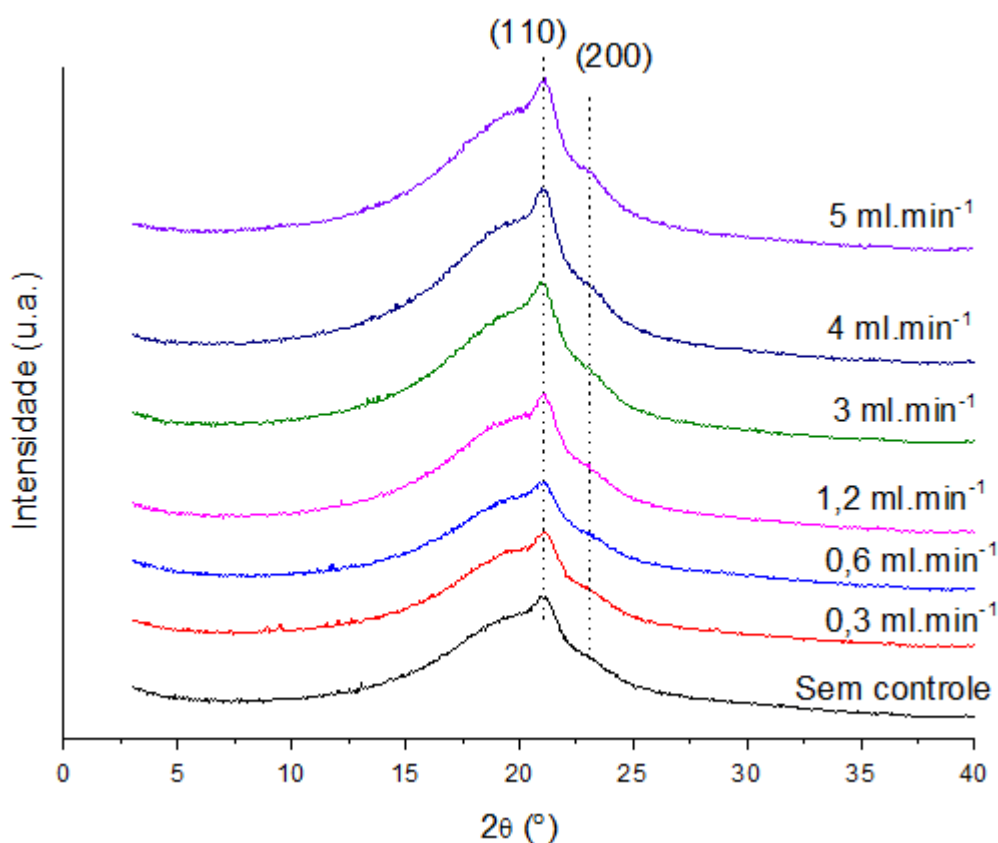


Figura 18 - Difratogramas das amostras fiadas a diferentes taxas de alimentação (solução 8% em peso de EVA, distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar).

A partir do uso da lei de Bragg, é possível inferir que as distâncias interplanares $d(110)$ e $d(200)$ não dependem da taxa de alimentação. Com o controle da taxa de alimentação, é possível modular a relação fluxo de ar/solução polimérica e assim obter fibras com tamanhos diferentes, o que se acreditava que também poderiam afetar a distância interplanar. Entretanto, foi verificado que as condições utilizadas não afetam essa característica estrutural do EVA. Com o intuito de verificar possíveis efeitos de orientação gerados durante o processo de fiação, foi determinado o índice de cristalinidade com base nas áreas amorfas e cristalinas dos dados de DRX. Esse procedimento foi feito com base na literatura, a qual utiliza a área dos picos de difração [41, 43]. Os índices de cristalinidade apresentaram uma leve tendência de aumento com o aumento da taxa, passando de 3,5% na taxa de 0,3 ml/min para 5% na taxa de 5 ml/min. Com base nesses resultados, não é possível inferir que as condições de fiação empregadas foram capazes de alterar o índice de cristalinidade do EVA em virtude do erro de determinação (aproximadamente 10%). Tal verificação também poderia ser constatada pelo uso da técnica calorimétrica.

O aumento da cristalinidade pode contribuir na redução da taxa de liberação do feromônio no sistema fibra/feromônio [32]. Isto ocorre em virtude de que há uma redução do volume livre em polímeros com maior fração de fase organizada [38]. Como esta fração de fase organizada foi praticamente constante nesse trabalho, é possível realizar a comparação direta entre as amostras.

A morfologia das fibras produzidas com a incorporação dos feromônios também foi avaliada. Através das imagens de MEV-FEG e utilizando o software ImageJ, foi possível medir o diâmetro de pelo menos 80 fibras selecionadas aleatoriamente em cada amostra. As gotas, os feixes de fibras e as regiões de interligação não foram considerados nas medidas. Todos os dados foram tratados estatisticamente conforme descrito em 4.6.2.

Os resultados mostraram valores maiores de diâmetro médio para as fibras produzidas com feromônio incorporado quando comparadas com a fibra pura, como mostrado na Figura 19 e na Tabela 9. Entretanto, estes maiores valores estão similares aos valores de diâmetro médio encontrado nas diferentes taxas de alimentação descritas anteriormente. Para estas soluções, a taxa de alimentação utilizada na fiação foi de $0,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Os demais parâmetros de fiação encontram-se

descritos em 4.7. Todos os dados foram tratados estatisticamente conforme descrito em 4.6.2. Os histogramas gerados nestas análises estão apresentados no Apêndice C desta dissertação.

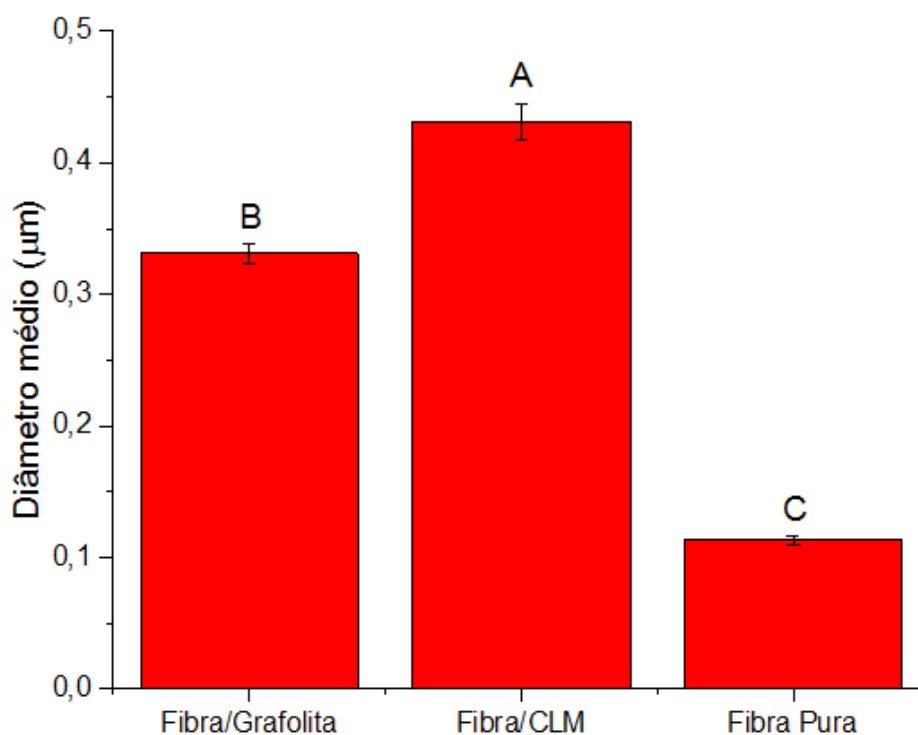


Figura 19 - Diâmetro médio (\pm erro padrão) para a fibra fiada pura e com feromônios. Letras diferentes representam diâmetros médios significativamente diferentes pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

Tabela 9 - Diâmetros médios (\pm desvio padrão) para a fibra fiada pura e com feromônios. Distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar e taxa de alimentação de 0,6 ml/min.

| Sistema fibra/feromônio | Diâmetro médio (μm) | Desvio padrão (μm) |
|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Fibra/Grafolita | 0,331 | 0,108 |
| Fibra/CLM | 0,431 | 0,132 |
| Fibra Pura | 0,113 | 0,036 |

Hellmann e colaboradores (2009) [32] produziram fibras de Acetato de celulose (AC) e Poliamida 6 (PA6) por eletrofiação, incorporando de 20 a 30% em

peso de feromônio. Para as fibras de PA6 incorporadas com 20% em peso de feromônio, os diâmetros variaram de 0,200 a 0,400 μm , enquanto as fibras de AC incorporadas com 20 e 33,3% em peso de feromônio obtiveram diâmetros de 0,100 a 1 μm . Os autores constaram que as fibras produzidas apresentariam rigidez e resistência elevadas devido às orientações das cadeias e dos cristais formados, os quais são induzidos pelo processo de fiação, o que poderia aumentar a estabilidade da fibra com relação ao desgaste durante sua aplicação em campos. O pequeno diâmetro das fibras produzidas aumentaria este efeito, uma vez que a resistência das fibras aumenta com a diminuição do diâmetro, devido ao critério de Griffith [45]. Além disso, pequenos diâmetros de fibra reduziriam a resistividade em relação ao fluxo de ar/tempestade originado principalmente do efeito Knudsen [46]. Oliveira e colaboradores (2013) [27] produziram por fiação por sopro fibras de PLA com progesterona incorporada. Neste caso, os diâmetros médios variaram de 0,289 μm para fibras PLA a cerca de 0,440 μm para fibras com progesterona, constatando que o aumento do diâmetro médio das fibras, devido à adição de agentes ativos é similar à encontrada na literatura e pode ser interpretado como um sucesso na incorporação de progesterona na matriz PLA. Com base nestes resultados, pode-se inferir que as fibras de EVA produzidas apresentam potencial para aplicação como sistemas de suporte para feromônios no controle de pragas agrícolas.

5.3 ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DOS FEROMÔNIOS A PARTIR DAS FIBRAS PRODUZIDAS

5.3.1 Sistemas de liberação controlada fibra/feromônio

A determinação do perfil de liberação dos feromônios a partir das fibras produzidas foi realizada com base na técnica de termogravimetria (TGA), utilizando como referência Hellmann e colaboradores (2009) [32]. As soluções foram preparadas conforme descrito em 4.1 e as fibras produzidas por fiação por sopro com distância do coletor de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm, pressão do ar de 5 bar e taxa de alimentação de 0,6 ml/min. O feromônio Grafolita apresentou o início de perda de massa em aproximadamente 100°C, possuindo um único evento de perda de massa com a máxima taxa em aproximadamente 202°C, como mostrado

na Figura 20b [32]. A amostra de CLM inicia a perda de massa em aproximadamente 170°C e possui uma perda de massa em múltiplos estágios (três). Essa diferença é devido à composição e possíveis reações que ocorrem nos compostos em função do aquecimento. O perfil de liberação, conforme comentado anteriormente na seção experimental, foi determinado com base na diferença entre a quantidade evaporada de feromônio durante 70 dias e a quantidade incorporada na fibra durante a etapa de fiação.

A Figura 20 (a e b) mostra as curvas da taxa de perda de massa (DTG) em função da temperatura para os feromônios CLM e Grafolita, fibra pura e sistema fibra/feromônio após 5 semanas de liberação. Conforme observado, o CLM apresenta três estágios de perda de massa, a fibra com CLM três estágios e o EVA dois estágios. Para a fibra de EVA o primeiro estágio corresponde à cisão do grupo acetato de vinila e formação do ácido acético e o segundo à degradação da cadeia etilênica [47]. Pontos importantes dessa análise referem-se ao fato de que não foi observado resíduo de solventes na fibra pura, constatado através da espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR). Também foi observado que a fibra inicia sua perda de massa acima de 340°C. Assim, foi possível utilizar a temperatura de 300°C para determinar a quantidade de feromônio incorporada na fibra. O mesmo pressuposto também pode ser utilizado para o caso da Grafolita.

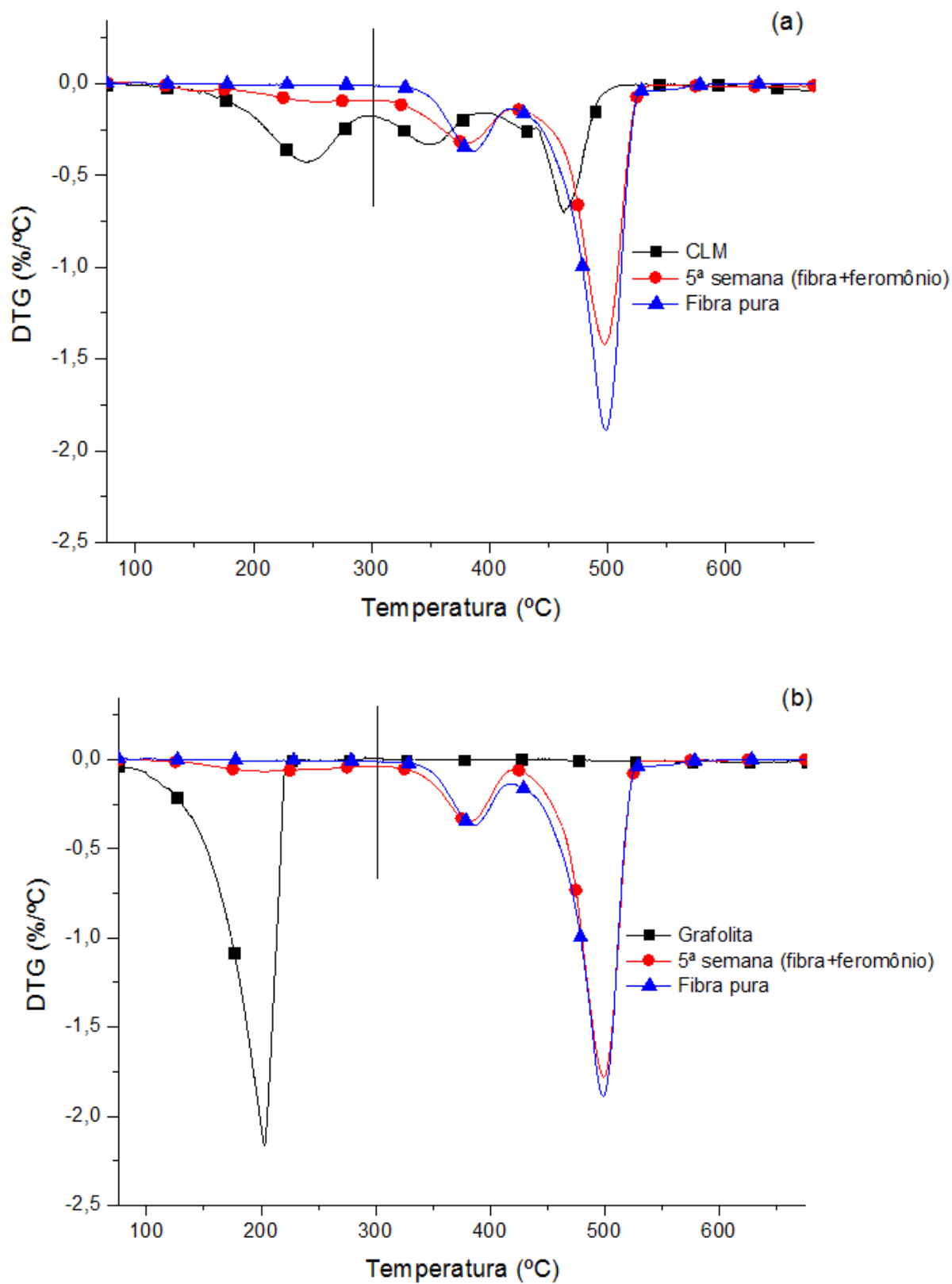
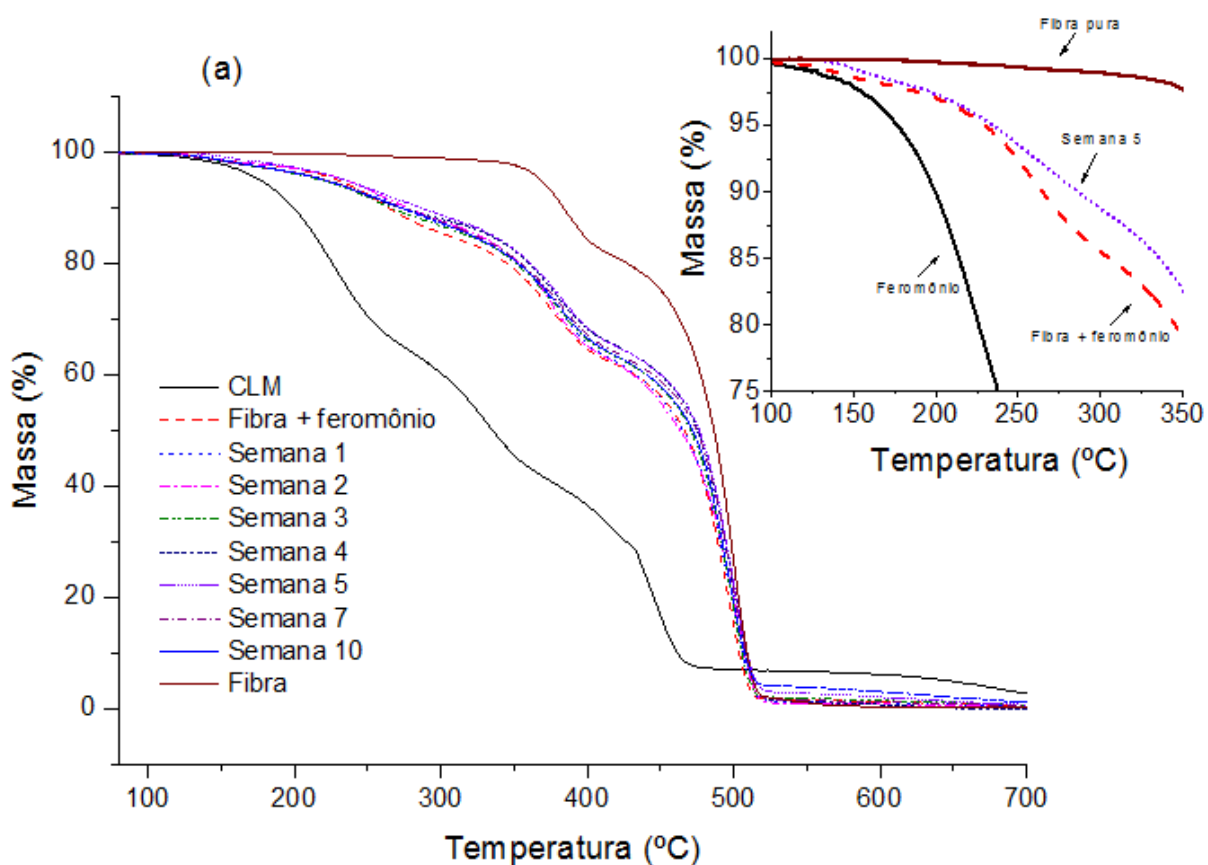


Figura 20 - Primeira derivada da curva de perda (DTG) de massa para os sistemas de liberação feromônio/fibra (10°C.min-1).

As curvas de perda de massa no intervalo de temperatura de 30–700°C para os dois sistemas de liberação são apresentados na Figura 21 (a e b). Nessas curvas, são apresentados o feromônio puro, a fibra pura e os sistemas fibra/feromônio em diferentes semanas de liberação. A amostra fibra + feromônio refere-se à fibra com o feromônio após ser fiada, ou seja, que ainda não passou pelo processo de liberação. Conforme mostrado nas curvas de perda de massa, à medida que vai ocorrendo a liberação do feromônio a perda de massa é menor no intervalo até 300°C para a grafolita, sendo possível quantificar a quantidade que foi incorporada durante a fiação. Para todas as amostras de fibra não foi observado material residual acima de 500°C. Nas Figuras também foi incluído um *inset* gráfico no intervalo de temperatura de 100–350°C para ilustrar a diferença entre as amostras (feromônio, fibra + feromônio, semana 5 e fibra pura) no início e após cinco semanas de liberação. Na amostra com CLM a terceira perda de massa sobrepõe a perda de massa do EVA. Entretanto o EVA possui 28% em massa de acetato de vinila. Assim, foi possível corrigir a quantidade inicial do feromônio em ~6,8% de acordo com as diferenças de massas.



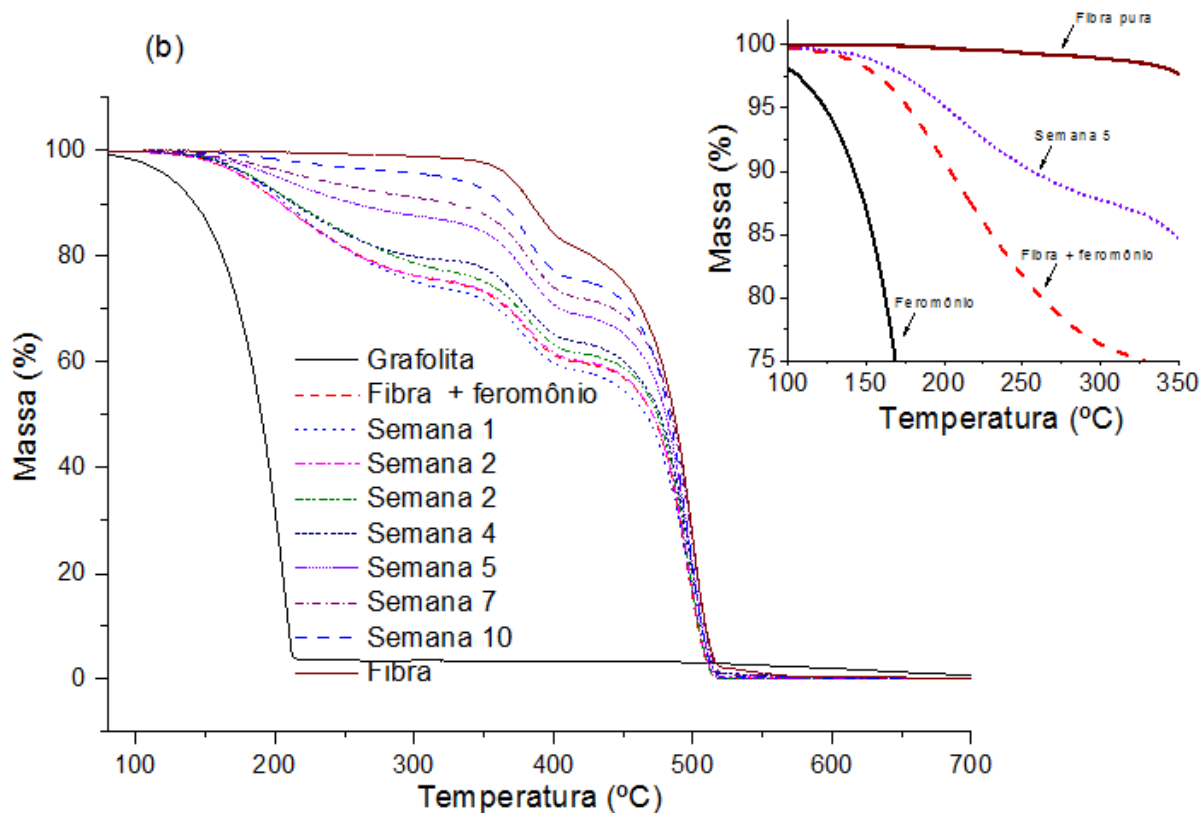


Figura 21 - Curvas de perda de massa em função da temperatura para os sistemas de liberação feromônio/fibra ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): a) CLM e b) Grafolita. *Inset* gráfico no intervalo de $100\text{-}350^{\circ}\text{C}$ (feromônio, fibra + feromônio, semana 5 e fibra pura).

A curva de liberação dos feromônios é mostrada na Figura 22. Para o CLM, foi estimada uma taxa linear de liberação de $0,05\%/dia$ e para a Grafolita de $0,31\%/dia$. Para o CLM foi determinado que a quantidade inicial incorporada na fibra foi de $19,97\% \pm 0,30\%$ e para a Grafolita foi de $24,06\% \pm 0,57\%$. Esta estimativa foi realizada através do coeficiente linear. Para a Grafolita, a quantidade incorporada foi cerca de 17% maior que o CLM. Este fato está relacionado ao parâmetro de solubilidade deste feromônio ser mais próximo ao do polímero, conforme apresentado na Tabela 5. Com estes resultados, podemos concluir que a incorporação dos feromônios nas fibras, em relação à quantidade inicial adicionada à solução de fiação, foi de 96% para a Grafolita (25% equivale a 100%, enquanto 24,06% equivale a aproximadamente 96%) e de aproximadamente 79,8% para o CLM. Os ajustes dos perfis de liberação apresentaram coeficiente de correlação acima de 0,9.

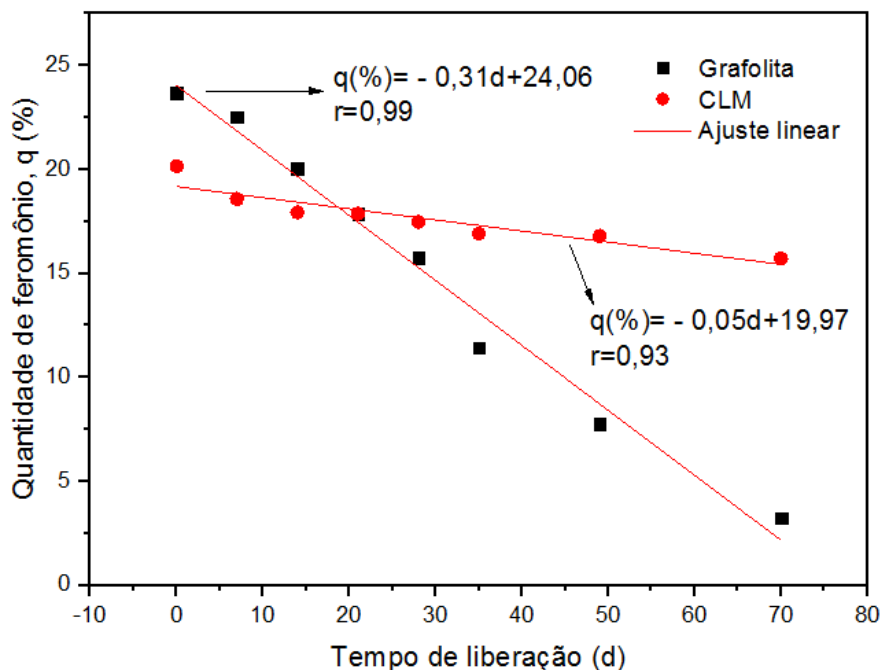


Figura 22 - Quantidade de feromônio presente nas fibras em função do tempo de armazenamento.

Hellmann e colaboradores (2009) [32] desenvolveram, utilizando eletrofiação, nanofibras de Poliamida 6 (PA6) e Acetato de celulose (AC) com incorporação do feromônio (Z)-9-acetato de dodecenilo, utilizado para interromper o aparecimento da mariposa da uva europeia. As soluções de PA6 (20% em peso) e AC (10% em peso) foram preparadas com a adição de feromônio nas proporções de 20 a 33% em peso. Através dos dados obtidos por TGA (quantidade de feromônios presentes na fibra e cinética de liberação), constataram a presença de uma quantidade relativa de cerca de 6% em peso de feromônio nas fibras de PA6. Para estas fibras, o nível de incorporação alcançado foi de 31,5% em comparação à quantidade de feromônio adicionado à solução de fiação (20% em peso). Para as fibras produzidas com AC, a incorporação foi de 86%, com quantidades adicionadas de feromônio de 20 e 33,3% em peso. Esta fração é muito mais elevada do que a observada para o sistema feromônio/PA6 e pode ser explicado pela solubilidade significativamente maior do feromônio na solução de fiação AC/acetona, corroborando a condição acima relatada para a maior incorporação do feromônio Grafolita nas soluções de EVA [32].

Os mesmos autores também observaram a presença de gotas nas fibras de AC/acetona e constataram que estas gotas poderiam atuar como depósitos

adicionais de feromônio, contribuindo para a cinética de liberação. Nos estudos de liberação *in vitro*, perceberam que mesmo depois de um tempo de liberação superior a 55 dias ainda existia uma quantidade significativa de feromônio nas fibras de AC/acetona [32].

Bisotto de Oliveira e colaboradores (2015) [12] produziram por eletrofiação fibras de Acetato de polivinila (PVAc)/Polivinilpirrolidona (PVP) (8/2% em peso) e Policaprolactona (PCL) (10% em peso) com feromônio sexual sintético da Grafolita Molesta incorporado na proporção de 10% em peso. Através dos dados obtidos por CG, constataram um maior teor de feromônio nas fibras de PCL preparadas com tetrahidrofurano (THF), demonstrando a importância do sistema polímero/solvente na incorporação de feromônios em soluções. Além disso, estas fibras apresentaram um maior período de retenção dos feromônios, mesmo após exposição ao meio ambiente [12].

Kikionis e colaboradores (2017) [35] produziram por eletrofiação fibras de PCL, AC e Polihidroxibutirano (PHB) (10% em peso), com feromônio sexual da mariposa e da mosca da oliveira, nas proporções de 5, 10 e 20% em peso. Através dos dados obtidos por CG (controle da quantidade de feromônios), constataram um maior teor de feromônio nas fibras de PHB, o que poderia ser atribuído à maior solubilidade do feromônio na solução de PHB [35]. Essa constatação também corrobora a condição relatada para a maior incorporação do feromônio grafolita nas soluções de EVA. A baixa incorporação de feromônios nas fibras produzidas com AC pode ser atribuída à evaporação significativa dos feromônios durante o processo de eletrofiação [35].

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a possibilidade de incorporação de feromônios nas fibras de EVA, mesmo em pequenas quantidades, conforme reportado na literatura. Da mesma forma, é importante escolher uma combinação apropriada de polímero/solvente para as soluções a serem incorporadas com feromônios, permitindo assim a liberação do feromônio por um período adequado e de forma linear, tanto nos estudos *in vitro* como nas aplicações em campo. A incorporação de 96% do feromônio grafolita às micro/nanofibras produzidas demonstra a grande capacidade de incorporação deste feromônio e a interação adequada deste com a solução polimérica.

Estes resultados demonstram a adequada aplicação das micro/nanofibras na incorporação e liberação de feromônios para o controle de pragas na agricultura. A

vantagem da utilização deste sistema de liberação baseado em micro/nanofibras é que ele protege os feromônios de serem varridos durante as chuvas e tempestades, controla a liberação contínua durante vários meses e permite uma liberação mais homogênea dos feromônios nos campos, reduzindo a quantidade total de feromônios a serem distribuídos quando comparado aos sistemas convencionais.

Outro dado importante é que é possível estimar o tempo total de liberação. Para isso, basta extrapolar quando a quantidade de feromônio tender a zero. O sistema EVA/CLM vai atingir a liberação total em 399 dias, já o EVA/grafolita em 77 dias. Isso mostra que embora o parâmetro de solubilidade seja importante no aumento da quantidade incorporada, ele também contribui com uma parcela importante na difusão dos compostos ativos do sistema polimérico. Contudo, quando a liberação necessita de um tempo mais prolongado, a alteração do parâmetro de solubilidade por meio de uma modificação química do polímero ou uso de um copolímero torna-se adequado para obter um bom balanço entre a taxa de liberação/tempo máximo de liberação. Demais parâmetros estruturais, como o aumento de cristalinidade, também contribuem na redução da taxa de liberação [32]. Isto ocorre em virtude de que há uma redução do volume livre em polímeros com maior fração de fase organizada [38]. Como esta fração de fase organizada foi praticamente constante nesse trabalho, é possível realizar a comparação direta entre amostras.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através do estudo possibilitam confirmar, através das análises qualitativas e quantitativas, que é possível produzir fibras com tamanhos micro e nano, através da técnica de fiação por sopro, utilizando-se soluções de EVA. As condições ótimas de fiação para o sistema polímero/solvente/feromônio estudado também puderam ser estabelecidas: pressão do ar de 5 bar, taxa de alimentação de 0,6 ml/min, distância do coletor de 25 cm e diâmetro do bocal de 0,3 mm. Também foi possível correlacionar a taxa de alimentação com o diâmetro das fibras produzidas, demonstrando que diferentes taxas de alimentação resultam em diferentes diâmetros de fibra para a solução estudada, os quais variaram de 95 nm a 426 nm. Esta relação é importante, uma vez que, maiores taxas de alimentação representam maior produtividade para o sistema e, portanto, dependendo da aplicação, tornam o processo mais adequado quando comparado a outros métodos de fiação. Em relação à viscosidade, as amostras fiadas possuem concentração no regime semidiluído, condição adequada para a fiação. Nos sistemas estudados, independente das condições de fiação utilizadas, não foram constatadas alterações significativas no índice de cristalinidade do EVA.

Os estudos relacionados aos sistemas fibra/feromônio demonstraram a incorporação dos feromônios nas fibras de aproximadamente 96% para a grafolita e de 79,8% para o CLM. Com relação ao perfil de liberação dos feromônios pelas fibras, em condições *in vitro*, durante 70 dias, estas apresentaram taxas lineares de liberação de 0,05%/dia para o CLM e 0,31%/dia para a grafolita. Através de uma extrapolação da quantidade de feromônio, estimamos que a liberação total destes feromônios ocorre em 399 dias para o CLM e 77 dias para a grafolita.

A incorporação dos feromônios e o perfil de liberação destes em condições *in vitro* demonstram a possibilidade de aplicação destas fibras no controle de pragas na agricultura. O parâmetro de solubilidade, bem como a concentração de feromônio são cruciais para a obtenção de um sistema de liberação de curto ou longo prazo. Assim, dependendo da demanda de liberação, é possível obter um sistema de liberação com um balanço adequado entre a taxa de liberação e o tempo máximo de liberação.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Devido aos resultados satisfatórios apresentados no estudo do perfil de liberação *in vitro*, sugerimos como continuidade deste trabalho a avaliação do comportamento destas fibras com feromônios incorporados em condições de campo. O Rio Grande do Sul apresenta várias regiões com plantações de citros e macieiras, sendo, portanto adequada a aplicação destas micro/nanofibras no controle das pragas que prejudicam a produção destas frutas. Além disso, outros pontos importantes para estudos futuros são estabelecer correlações entre a área superficial dos materiais e a taxa de liberação bem como a determinação do volume livre de forma a qualificar e quantificar quais polímeros são adequados para tipos específicos de sistemas de liberação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Abdal-Hay, N. A. M. Barakat, and J. K. Lim, "Novel Technique for Polymeric Nanofibers Preparation: Air Jet Spinning," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 1268–1275, 2012.
- [2] M. A. Souza, K. Y. Sakamoto, and L. H. C. Mattoso, "Release of the diclofenac sodium by nanofibers of poly(3-hydroxybutyrate-co -3-hydroxyvalerate) obtained from electrospinning and solution blow spinning," *J. Nanomater.*, vol. 2014, 2014.
- [3] R. F. Bonan *et al.*, "In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly(lactic acid)/polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (*Copaifera sp.*) oil," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 48, pp. 372–377, 2015.
- [4] E. Kuk, Y.-M. Ha, J. Yu, I.-T. Im, Y. Kim, and Y. C. Jung, "Robust and Flexible Polyurethane Composite Nanofibers Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Solution Blow Spinning," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 301, no. 4, pp. 364–370, 2016.
- [5] D. Domingos da Silva Parize *et al.*, "Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 1–12, 2016.
- [6] C. Bilbao-Sainz *et al.*, "Solution blow spun poly(lactic acid)/hydroxypropyl methylcellulose nanofibers with antimicrobial properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 54, pp. 1–10, 2014.
- [7] A. M. Behrens *et al.*, "In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning," *ACS Macro Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 249–254, 2014.
- [8] A. Abdal-hay, F. A. Sheikh, and J. K. Lim, "Air jet spinning of hydroxyapatite/poly(lactic acid) hybrid nanocomposite membrane mats for bone tissue engineering," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 102, pp. 635–643, 2013.
- [9] A. M. Behrens, J. Kim, N. Hotaling, J. E. Seppala, P. Kofinas, and W. Tutak, "Rapid fabrication of poly(DL-lactide) nanofiber scaffolds with tunable degradation for tissue engineering applications by air-brushing.," *Biomed. Mater.*, vol. 11, no. 3, p. 035001, Jan. 2016.
- [10] E. N. Bolbasov *et al.*, "Ferroelectric polymer scaffolds based on a copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride: Fabrication and properties," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 40, pp. 32–41, 2014.
- [11] L. Keulder, "The preparation of polyolefin nanofibres by solution electrospinning," 2013.
- [12] R. Bisotto de Oliveira, R. M. Morais, I. Roggia, S. J. N. Silva, J. S. Ana, and C. N. Pereira, "Polymers nanofibers as vehicles for the release of the synthetic sex pheromone of *Grapholita molesta* (Lepidoptera, Tortricidae)," vol. 41, no. 2, p. 2015, 2015.
- [13] D. Domingos da Silva Parize, M. M. Foschini, J. E. de Oliveira, J. M. Marconcini, and L. H. C. Mattoso, "Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43379, pp. 1–10, 2016.
- [14] R. M. da C. Farias, R. R. Menezes, J. E. Oliveira, and E. S. de Medeiros, "Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning

- (SBS),” 2015.
- [15] E. S. Medeiros, G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, W. J. Orts, and L. H. Mattoso, “Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, no. 2322–2330, pp. 449–456, 2009.
- [16] W. Tutak *et al.*, “The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds,” *Biomaterials*, vol. 34, no. 10, pp. 2389–2398, 2013.
- [17] J. Oliveira, G. S. Brichi, and J. M. Marconcini, “Effect of Solvent on The Physical and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid) Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning,” vol. 9, no. 4, 2014.
- [18] D. F. Antunes and M. E. Melro, “Caracterização de soluções poliméricas para aplicação em revestimentos para a conservação de produtos alimentares,” 2016.
- [19] J. E. Oliveira *et al.*, “Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, no. 5, pp. 3396–3405, 2011.
- [20] J. L. Daristotle, A. M. Behrens, A. D. Sandler, and P. Kofinas, “A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 51, pp. 34951–34963, Dec. 2016.
- [21] S. Srinivasan, S. S. Chhatre, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, “Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 14, pp. 3209–3218, 2011.
- [22] A. Abdal-Hay, A. S. Hamdy, K. A. Khalil, and J. H. Lim, “A novel simple one-step air jet spinning approach for deposition of poly(vinyl acetate)/hydroxyapatite composite nanofibers on Ti implants,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 49, pp. 681–690, 2015.
- [23] A. Abdal-Hay, Y. S. Oh, A. Yousef, H. R. Pant, P. Vanegas, and J. K. Lim, “In vitro deposition of Ca-P nanoparticles on air jet spinning Nylon 6 nanofibers scaffold for bone tissue engineering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 69–76, 2014.
- [24] M. Wojasinski, M. Pilarek, and T. Ciach, “Comparative studies of electrospinning and solution blow spinning processes for the production of nanofibrous poly(L-lactic acid) materials for biomedical engineering,” *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 43–50, 2014.
- [25] A. Abdal-Hay, A. S. Hamdy, and J. H. Lim, “Facile preparation of titanium dioxide micro/nanofibers and tubular structures by air jet spinning,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, pp. 15403–15409, 2014.
- [26] J. G. Benito, J. Teno, and D. T. and M. Díaz, “Solution Blow Spinning and Obtaining Submicrometric Fibers of Different Polymers,” *Int. J. Nanoparticles Nanotechnol.*, vol. 3, no. 007, pp. 1–10, 2017.
- [27] J. E. Oliveira *et al.*, “Development of poly(lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 2, pp. 844–849, 2013.
- [28] M. A. Souza, J. E. Oliveira, E. S. Medeiros, G. M. Glenn, and L. H. C. Mattoso, “Controlled release of linalool using nanofibrous membranes of poly(lactic acid) obtained by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 8, pp. 5628–5636, 2015.
- [29] M. Vural, A. M. Behrens, O. B. Ayyub, J. J. Ayoub, and P. Kofinas, “Sprayable

- Elastic Conductors Based on Composites,” *ACS Nano*, no. Xx, pp. 336–344, 2014.
- [30] J. E. Oliveira, V. Grassi, V. P. Scagion, L. H. C. Mattoso, G. M. Glenn, and E. S. Medeiros, “Sensor array for water analysis based on interdigitated electrodes modified with fiber films of poly(lactic acid)/multiwalled carbon nanotubes,” *IEEE Sens. J.*, vol. 13, no. 2, pp. 759–766, 2013.
- [31] J. Teno, G. González-Gaitano, and J. González-Benito, “Poly (ethylene-co-vinyl acetate) films prepared by solution blow spinning: Surface characterization and its relation with E. coli adhesion,” *Polym. Test.*, vol. 60, pp. 140–148, 2017.
- [32] C. Hellmann, A. Greiner, and J. H. Wendorff, “Design of pheromone releasing nanofibers for plant protection,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 4, pp. 407–413, 2009.
- [33] J. Roberto, P. Parra, J. Maurício, and S. Bento, “O controle biológico da larva-minadora-dos-citros,” *Visão Agrícola*, pp. 64–67, 2004.
- [34] D. L. Altafini, “Percepção química de *Grapholita molesta* (Busck, 1916) (Lepidoptera: Tortricidae) ao feromônio sexual e a voláteis de plantas hoespedeiras,” 2008.
- [35] S. Kikionis, E. Ioannou, M. Konstantopoulou, and V. Roussis, “Electrospun Micro/Nanofibers as Controlled Release Systems for Pheromones of *Bactrocera oleae* and *Prays oleae*,” *J. Chem. Ecol.*, 2017.
- [36] D. W. van Krevelen and K. te. Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Fourth, co. 2009.
- [37] C. W. Macosko, *RHEOLOGY Principles , Measurements and Applications*. 1994.
- [38] P. C. Hiemenz and T. Lodge, *Polymer chemistry*. CRC Press, 2007.
- [39] E. Kuk, Y. M. Ha, J. Yu, I. T. Im, Y. Kim, and Y. C. Jung, “Robust and Flexible Polyurethane Composite Nanofibers Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Solution Blow Spinning,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 301, no. 4, pp. 364–370, 2016.
- [40] S. Sinha-Ray, S. Sinha-Ray, A. L. Yarin, and B. Pourdeyhimi, “Theoretical and experimental investigation of physical mechanisms responsible for polymer nanofiber formation in solution blowing,” *Polym. (United Kingdom)*, vol. 56, pp. 452–462, 2015.
- [41] K. A. Moly, H. J. Radusch, R. Androsh, S. S. Bhagawan, and S. Thomas, “Nonisothermal crystallisation , melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, pp. 1410–1419, 2005.
- [42] A. A. P. Mansur and H. S. Mansur, “Caracterização de copolímeros poli(etileno- co-acetato de vinila) utilizados em argamassas colantes.”
- [43] X. Zhang, Q. Zhou, H. Liu, and H. Liu, “Soft Matter shape memory of spiropyran doped ethylene-vinyl acetate copolymers,” pp. 3748–3754, 2014.
- [44] L. Cerrada, E. Pe, M. Peren, and R. Benavente, “Wide-Angle X-ray Diffraction Study of the Phase Behavior of Vinyl Alcohol - Ethylene Copolymers,” vol. 9297, no. 97, pp. 2559–2564, 1998.
- [45] A. A. Griffith, “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids,” *Philos Trans R Soc L. A221*, vol. 221, pp. 163–198, 1920.
- [46] B. Maze, H. Vahedi Tafreshi, Q. Wang, and B. Pourdeyhimi, “A simulation of

- unsteady-state filtration via nanofiber media at reduced operating pressures,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 550–571, 2007.
- [47] M. M. Paradinha *et al.*, “Preparation and characterization of the ethylene-vinyl acetate copolymer partially hydrolyzed assisted by microwave radiation,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 10, pp. 1–9, 2017.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DOS FEROMÔNIOS

Os feromônios foram analisados por FTIR, apresentando os resultados como mostrado na Figura 23. Alguns picos característicos de transmitância podem ser identificados através dos espectros. Os picos em aproximadamente 1037 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} observados no espectro do feromônio Grafolita podem ser atribuídos, respectivamente, ao grupo C-O de alcoóis presente na estrutura (Z)-8-dodecenol e ao grupo C-O de ésteres presente na estrutura dos acetatos que compõe o feromônio. Os picos em aproximadamente 1726 cm^{-1} e 2720 cm^{-1} observados no espectro do feromônio CLM podem ser atribuídos, respectivamente, ao grupo C=O e ao grupo C-H de aldeídos.

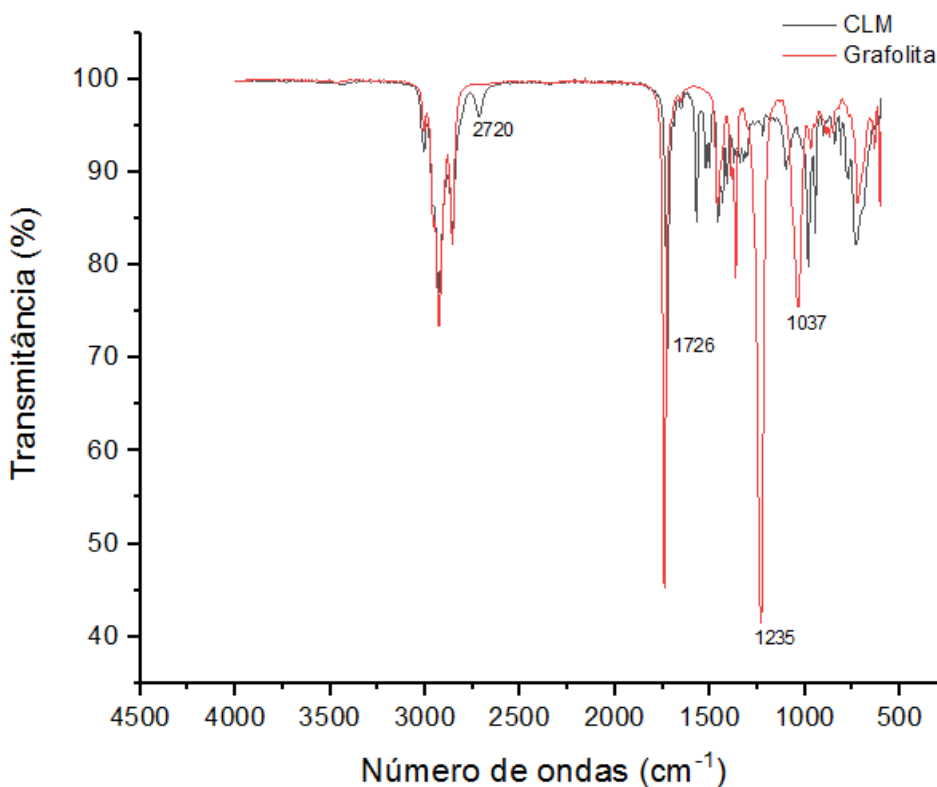


Figura 23 - Espectros FTIR para os feromônios.

A análise química, por cromatografia gasosa, de 1 ml de cada feromônio revelou a presença de alguns compostos específicos para cada feromônio, conforme

mostrado nas Figuras 24 e 25. É possível perceber que o feromônio CLM apresenta uma complexidade de compostos, em diferentes abundâncias. Na Figura 25 (CLM) identificamos apenas os compostos primário e secundário.

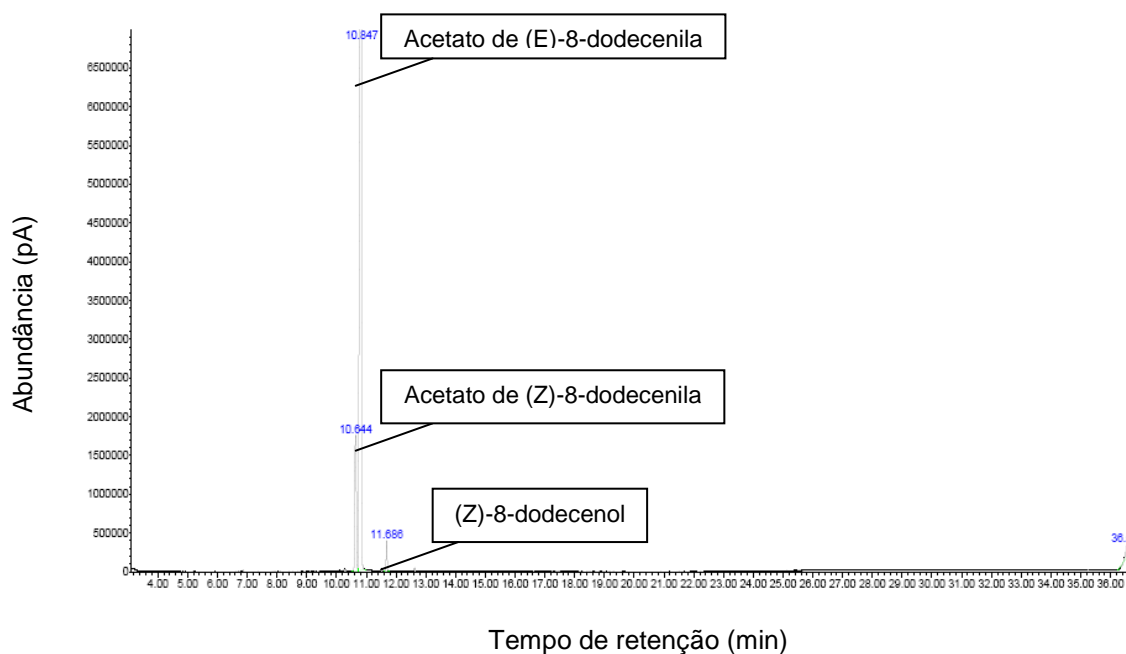


Figura 24 - Espectro CG para o feromônio Grafolita.

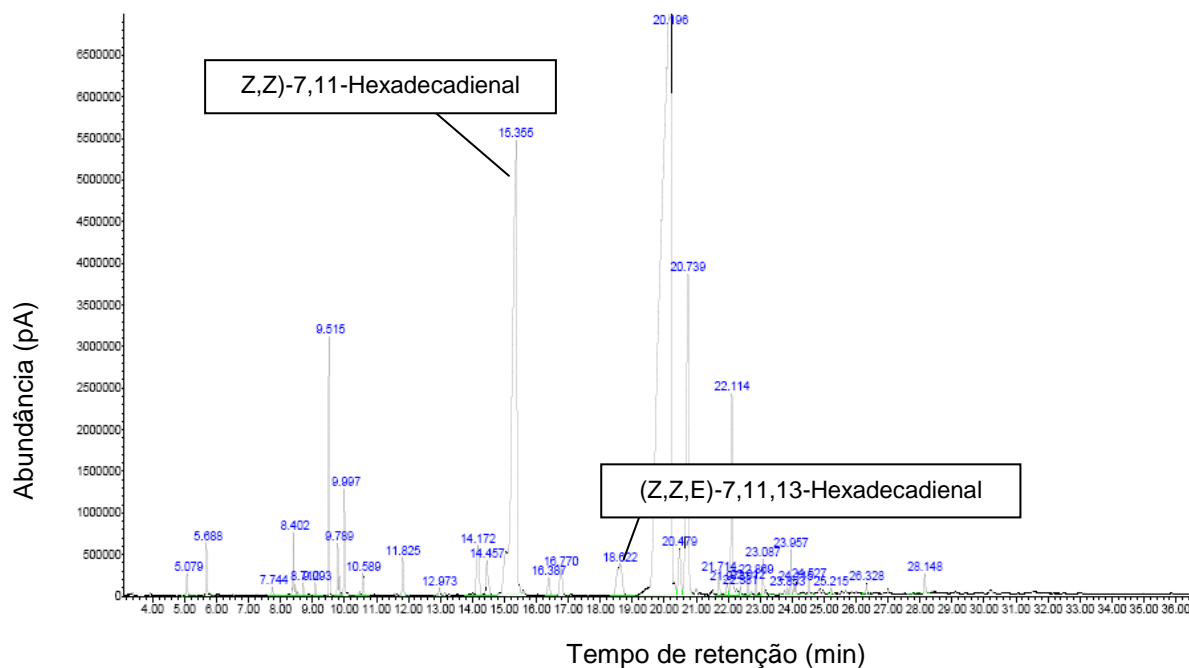


Figura 25 - Espectro CG para o feromônio CLM.

APÊNDICE B – RESULTADOS PRELIMINARES DOS ENSAIOS DE FIAÇÃO POR SOPRO

O processo de fiação das soluções iniciou com a etapa 1, onde diferentes concentrações de EVA em soluções utilizando como solvente o clorofórmio foram testadas. Como relatado, soluções contendo 1 e 2% de EVA foram impossibilitadas de fiação, pois estavam muito diluídas. A solução contendo 10% de EVA apresentou-se muito concentrada, gelificando, impossibilitando a fiação. As soluções contendo 5 e 7% em peso de EVA foram adequadas para fiação, entretanto, muitas gotas e aglomerados de polímero estavam presentes, formando praticamente um filme polimérico, como mostrado na Figura 26.

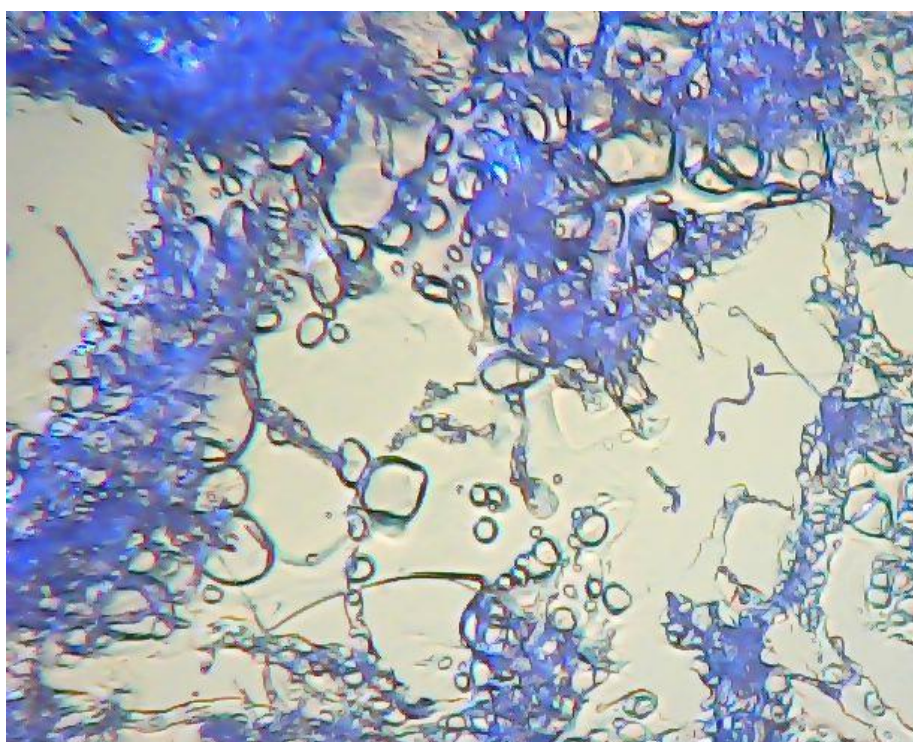


Figura 26 - Microscopia óptica (ampliação de 10x) da amostra fiada com 7% em peso de EVA. Parâmetros de fiação: pressão de 6 bar, distância de 15 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm.

A etapa 2 consistiu na fiação da solução contendo 7% em peso de EVA, devido aos resultados apresentados na etapa 1. Neste momento optamos em utilizar uma mistura de solventes para solubilização do EVA. Para isso, utilizamos o xileno, o

qual apresenta parâmetro de solubilidade similar ao EVA. Assim, utilizando proporções similares de clorofórmio:xileno (50% em peso para ambos), preparamos a solução com 7% em peso de EVA. A inclusão do xileno na mistura alterou o comportamento da solução com relação à evaporação dos solventes, visto que o xileno apresenta ponto de ebulição de 140°C e o clorofórmio de 61,2°C. Diante disso, buscando melhorar a evaporação dos solventes, incluímos no sistema de fiação o soprador térmico. A solução foi fiada, utilizando os parâmetros descritos na tabela, resultando em fibras com gotas dispersas e alguns aglomerados de polímero como mostrado nas Figuras 27 e 28.

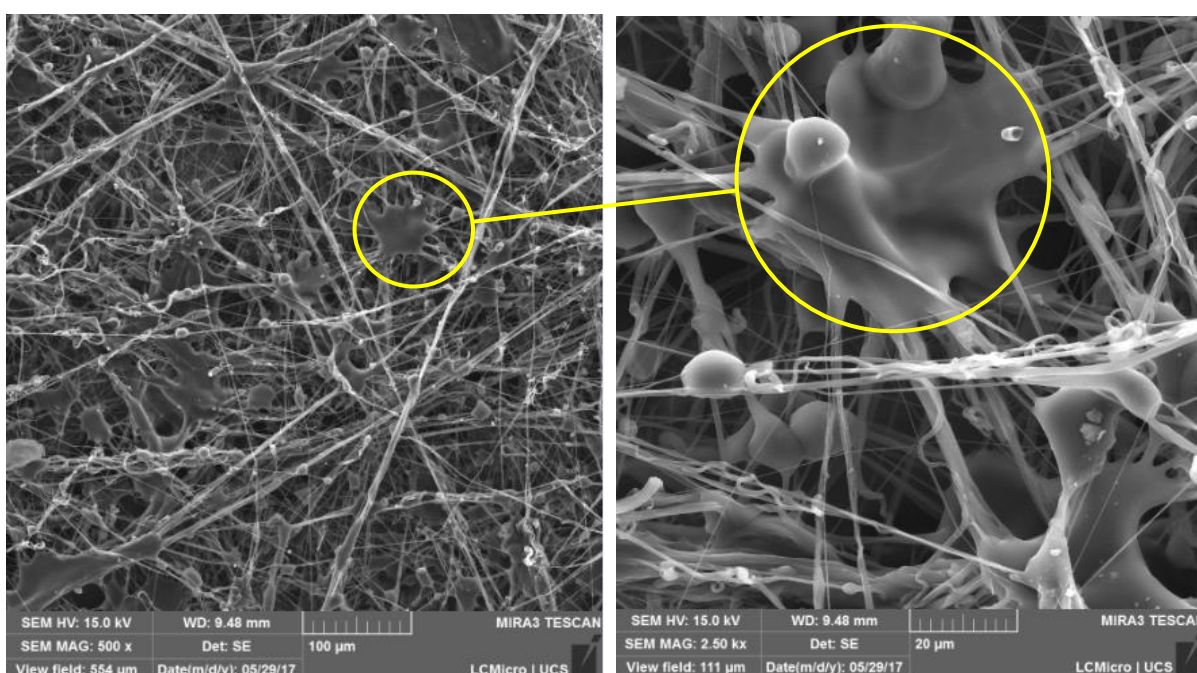


Figura 27 - Imagens MEV das fibras fiadas com 7% em peso de EVA. Parâmetros de fiação: pressão de 5 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm.

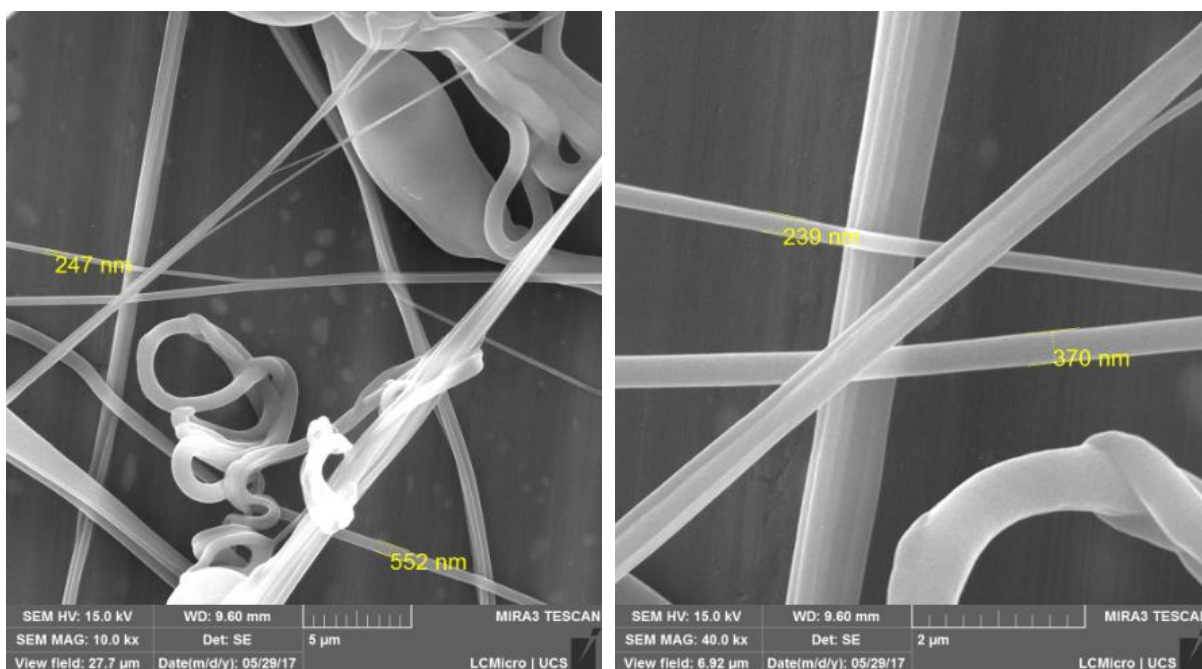
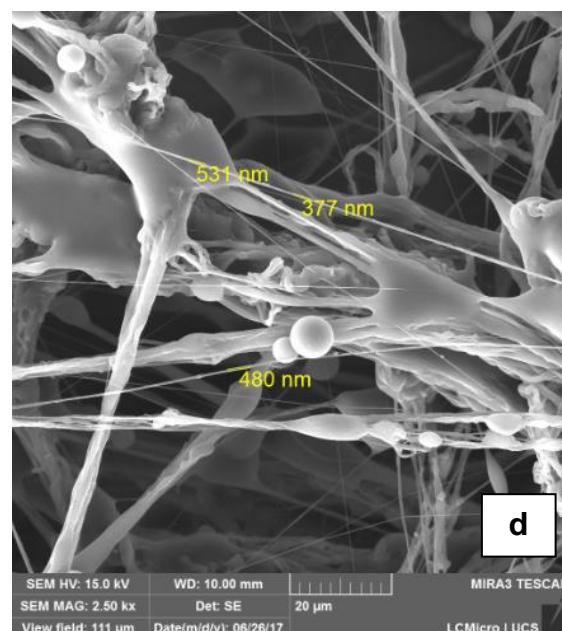
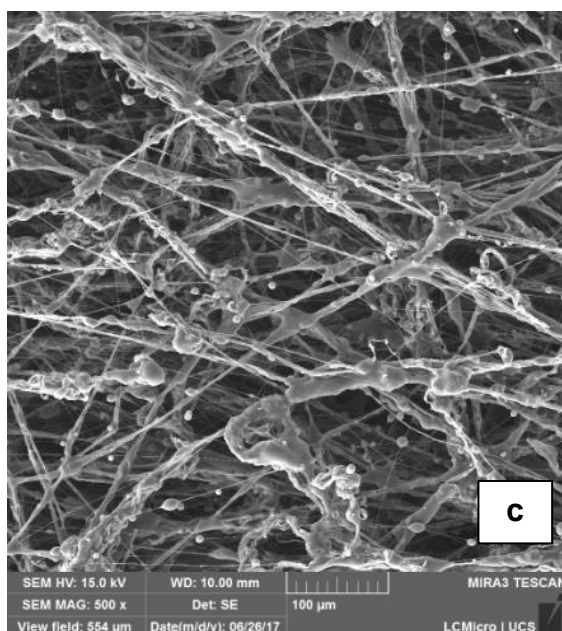
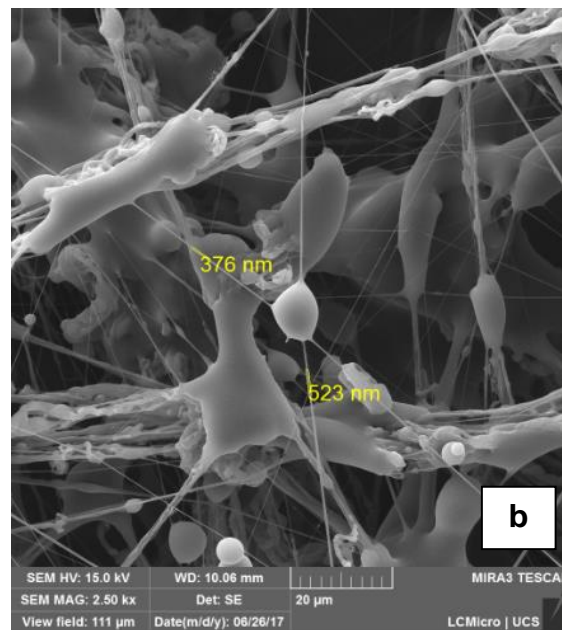
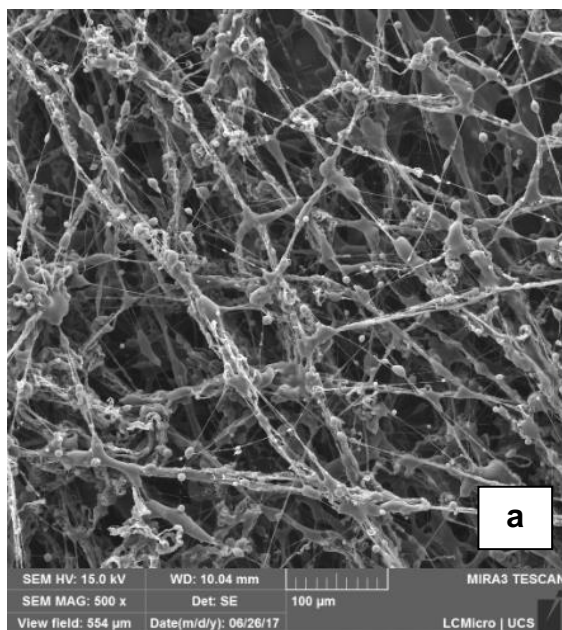


Figura 28 - Imagens MEV das fibras fiadas com 7% em peso de EVA com algumas medidas do diâmetro das fibras.

Com base nos resultados apresentados, reavaliamos a concentração da mistura de solventes, através de cálculos de fração volumétrica, buscando o equilíbrio de solubilidade destes com relação ao EVA. Neste momento diversas soluções com diferentes concentrações de EVA foram produzidas, utilizando a mistura dos solventes xileno:clorofórmio, nas proporções de 96 e 4%, respectivamente. O comportamento reológico destas soluções foi avaliado, através das medidas de viscosidade. A etapa 3 foi realizada através da fiação das soluções de 7, 8 e 9% em peso de EVA, os quais apresentaram comportamento no regime semidiluído, adequado ao processo de fiação. A fiação resultou em fibras com algumas gotas dispersas nas soluções de 7 e 8% em peso de EVA, com diâmetros de fibra similares. A solução com 9% em peso de EVA apresentou fibras dispersas, também com algumas gotas, porém com muitos aglomerados de polímero, além de diferentes diâmetros de fibra, como mostrado na Figura 29.



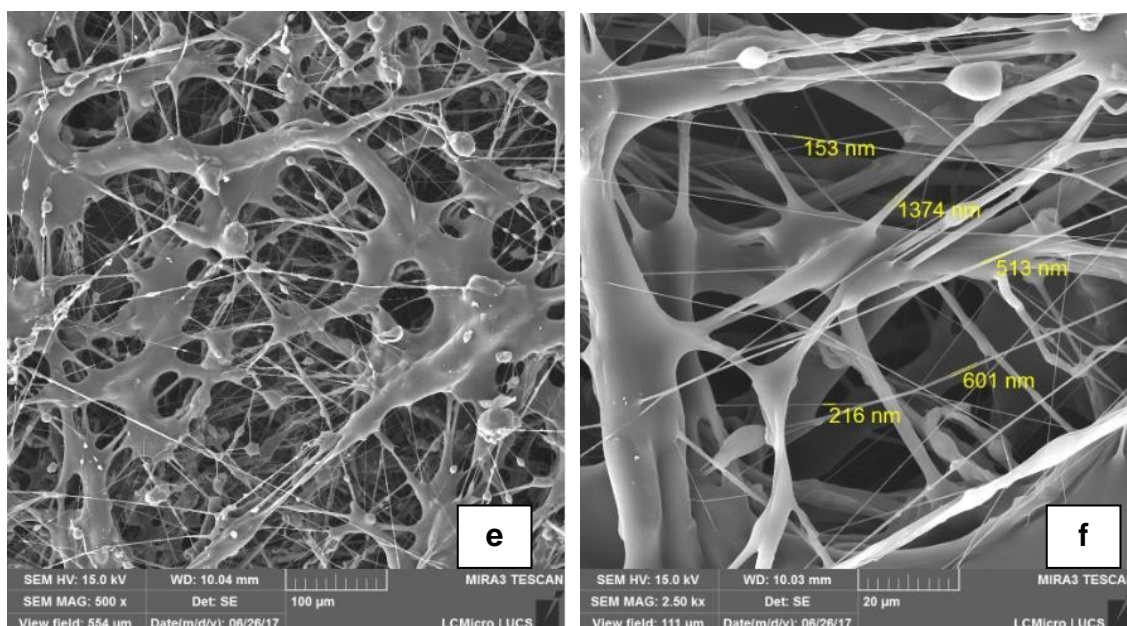
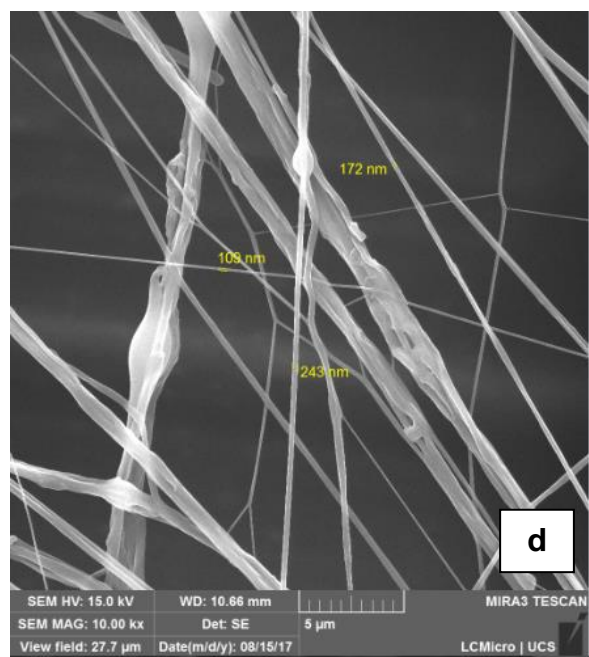
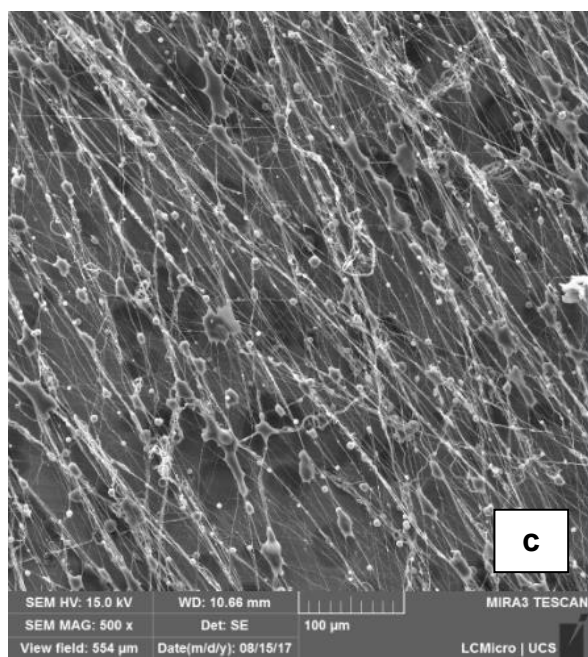
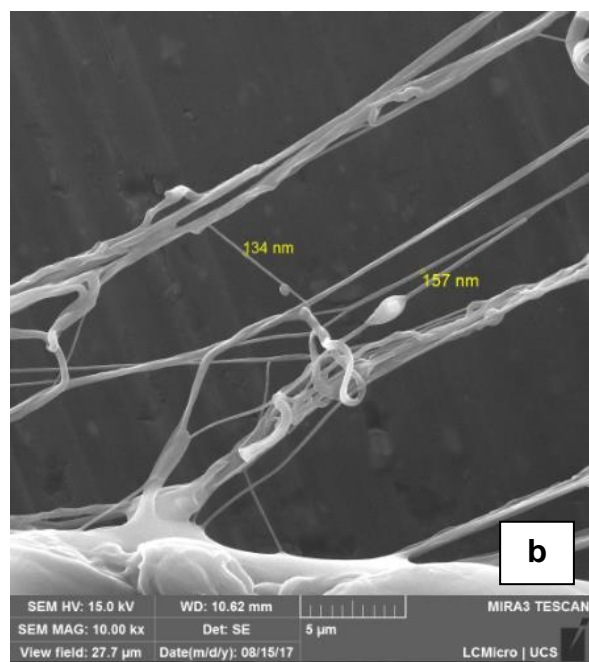
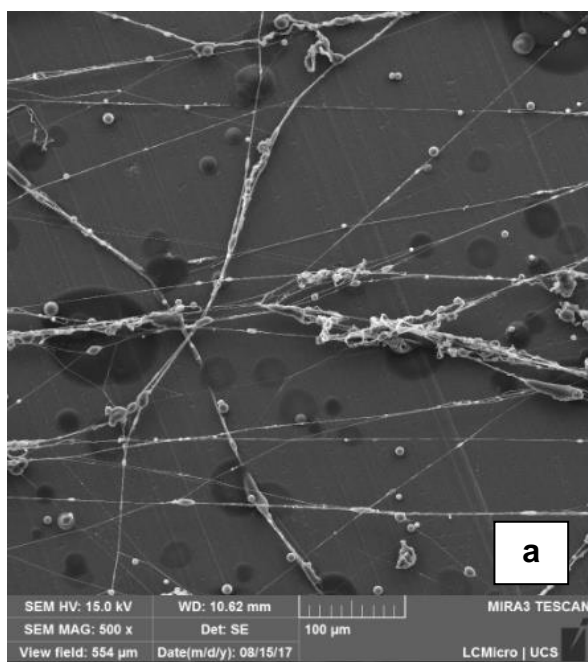


Figura 29 - Imagens MEV das fibras fiadas com 7% em peso de EVA (a e b), 8% em peso de EVA (c e d) e 9% em peso de EVA (e e f). Parâmetros de fiação: pressão de 5 bar, distância de 25 cm, taxa de alimentação sem controle, diâmetro do bocal de 0,5 mm.

A fiação da etapa 4 foi realizada utilizando-se uma bomba dosadora, com o objetivo de avaliar o efeito da taxa de alimentação na formação e morfologia das fibras. Diante dos resultados obtidos na etapa anterior, optou-se em utilizar apenas a solução com 8% em peso de EVA nesta etapa. As taxas de alimentação utilizadas foram de 0,3, 0,6 e 1,2 ml/min, com resultados obtidos como mostrado na Figura 30. Nesta etapa de fiação utilizou-se bocal com diâmetro de 0,3 mm, buscando melhorar o alinhamento das fibras e avaliar o comportamento do diâmetro destas. Conseqüentemente a pressão do ar foi aumentada para 7 bar. Nas fibras fiadas utilizando a taxa de 0,6 ml/min observamos um alinhamento das fibras, apesar da presença de poucas fibras. Poucas gotas bem dispersas ao longo das fibras também estão presentes. Com relação às taxas de alimentação de 0,3 e 1,2 observamos a presença de poucas fibras. Algumas fibras medidas apresentam diâmetros variando de 76 a 280 nm, o que aparentemente apresentam-se menores e com pouca variação quando comparadas com as fibras produzidas na etapa 3 (diâmetros medidos variando de 377 a 531 nm, para fibras com 8% em peso de EVA).



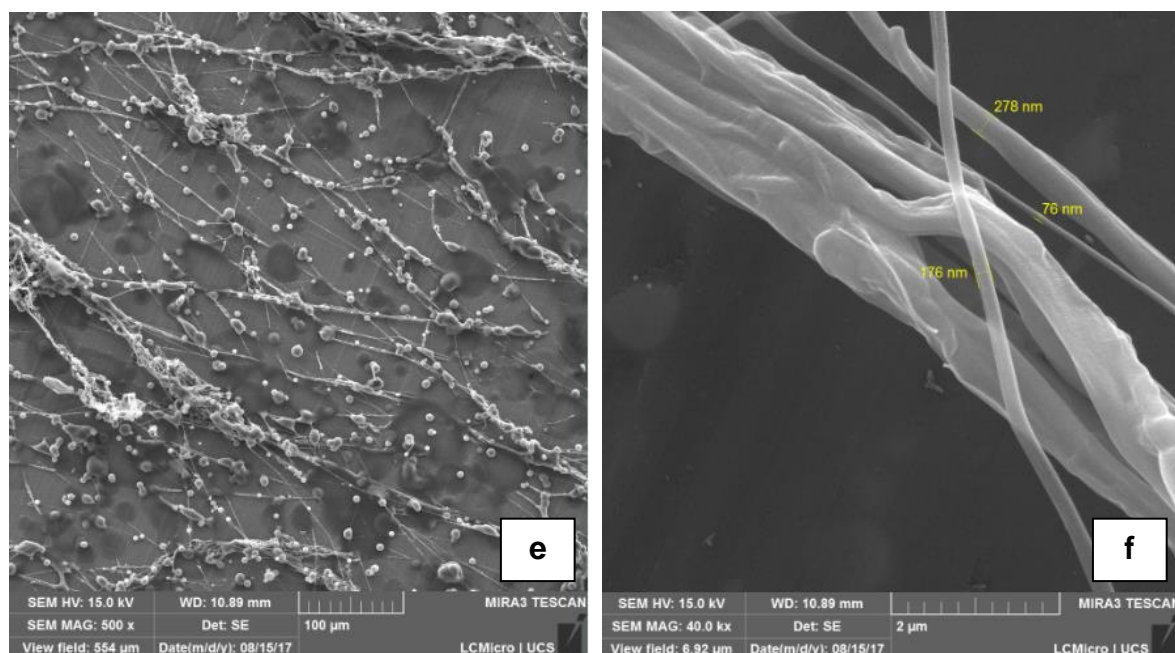


Figura 30 - Imagens MEV das fibras fiadas com 8% em peso de EVA, com taxas de alimentação de 0,3 ml/min (a e b), 0,6 ml/min (c e d) e 1,2 ml/min (e e f). Parâmetros de fiação: pressão de 7 bar, distância de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm.

Com base nestes resultados, a etapa 5 de fiação foi conduzida reduzindo-se a pressão do ar para 5 bar e utilizando a taxa de alimentação de 0,6 ml/min, como mostrado na Figura 31. A redução da pressão foi realizada buscando avaliar o efeito do equilíbrio da pressão e da taxa de alimentação sobre as fibras produzidas, comparando-as com as fibras produzidas utilizando pressão do ar de 7 bar, como mostrado na Figura 32. Aparentemente, utilizando-se uma pressão de ar e taxa de alimentação adequada é possível obter um ótimo equilíbrio na formação das fibras, o que vai de encontro aos resultados obtidos por Benito e colaboradores (2017) [26].

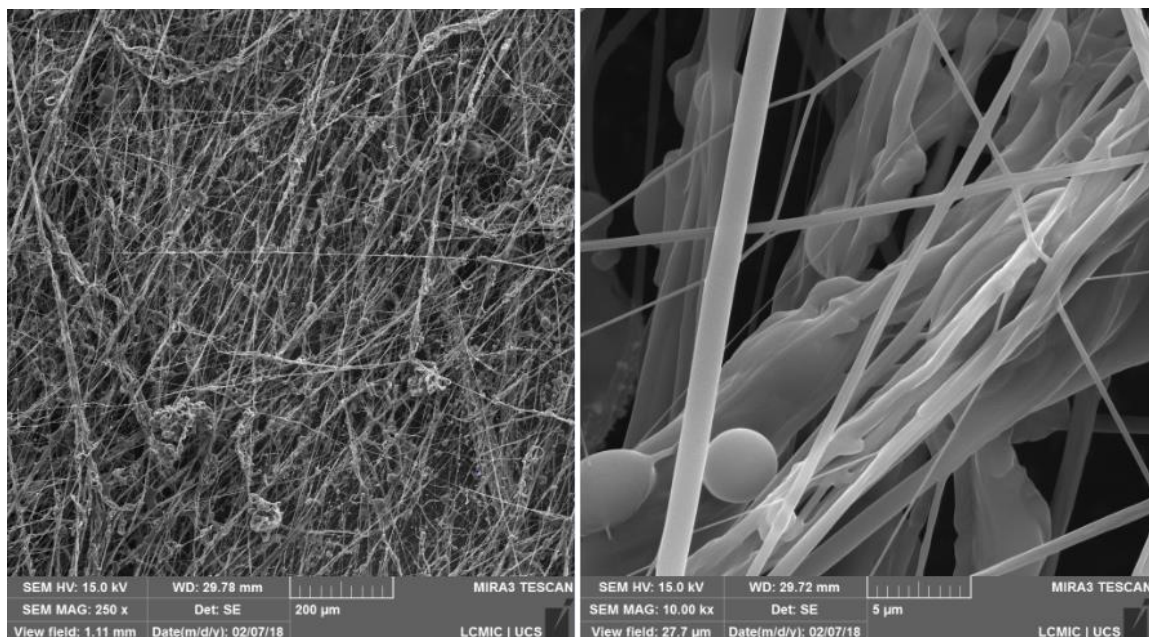


Figura 31 - Imagens MEV das fibras fiadas com 8% em peso de EVA, utilizando pressão do ar de 5 bar e taxa de alimentação de 0,6 ml/min. Demais parâmetros de fiação: distância de 25 cm e diâmetro do bocal de 0,3 mm.

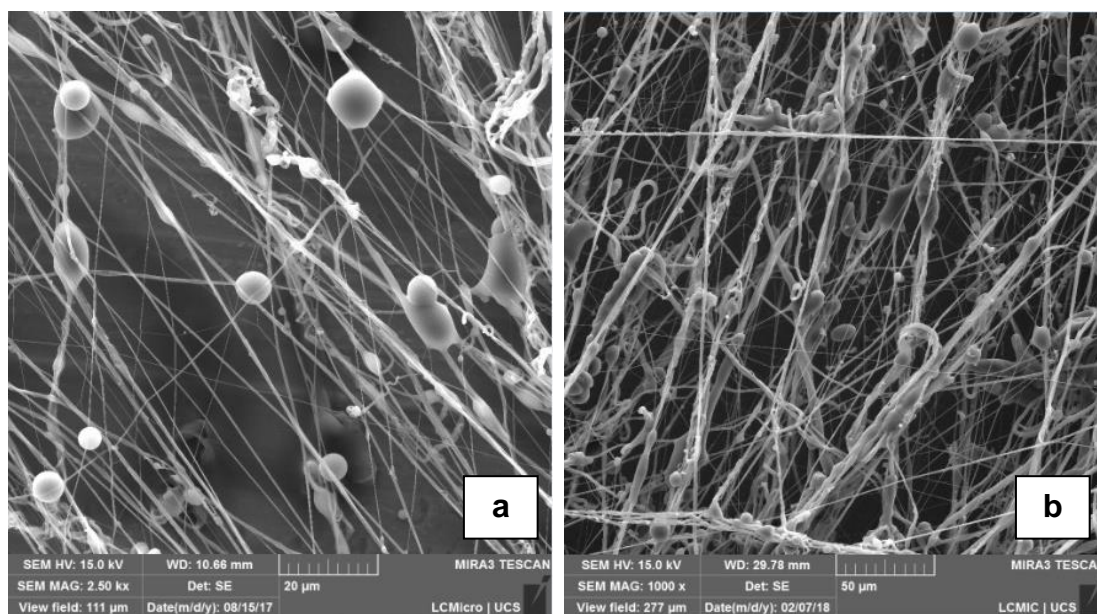


Figura 32 - Imagens MEV das fibras fiadas com 8% em peso de EVA, utilizando pressão do ar de 7 e 5 bar (a e b respectivamente). Demais parâmetros de fiação: distância de 25 cm, diâmetro do bocal de 0,3 mm e taxa de alimentação de 0,6 ml/min.

APÊNDICE C – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Através das imagens de MEV-FEG e utilizando o software ImageJ foi possível medir, em cada amostra, o diâmetro de fibras selecionadas aleatoriamente. Para a realização da análise estatística, estas medidas foram transferidas para o software Statistica 12 da StatSoft.

O software Statistica 12 da StatSoft foi utilizado para a análise estatística. Os dados atípicos (*outliers*) foram excluídos pelos seus valores residuais estudentizados excluídos externamente (*Studentized Deleted Residuals – SDRes*), seguido de teste de normalidade (*Shapiro-Wilk's W test*) e teste de homocedasticidade das variâncias (*Cochran C, Hartley, Bartlett*). Após atingir a normalidade, os dados tiveram a sua variância avaliada por Análise de Variância (teste F) unidirecional (*One Way ANOVA*). No teste F houve diferença significativa sendo então aplicado teste *post hoc* Duncan. Foi considerado nível de significância de 5%. Este método estatístico foi escolhido devido à sua aplicabilidade para estudos experimentais.

Os dados atípicos (*outliers*) foram excluídos pelos seus valores residuais estudentizados excluídos externamente (*Studentized Deleted Residuals – SDRes*). Os dados atípicos são os valores diferentes do intervalo de -2 a +2. Após esta etapa, realizou-se o teste de normalidade (*Shapiro-Wilk's W test*), o qual gerou o histograma conforme a Figura 33. Neste caso, o pressuposto não é atendido, uma vez que o valor de $p < 0,05$, mostrando que os dados não apresentam normalidade.

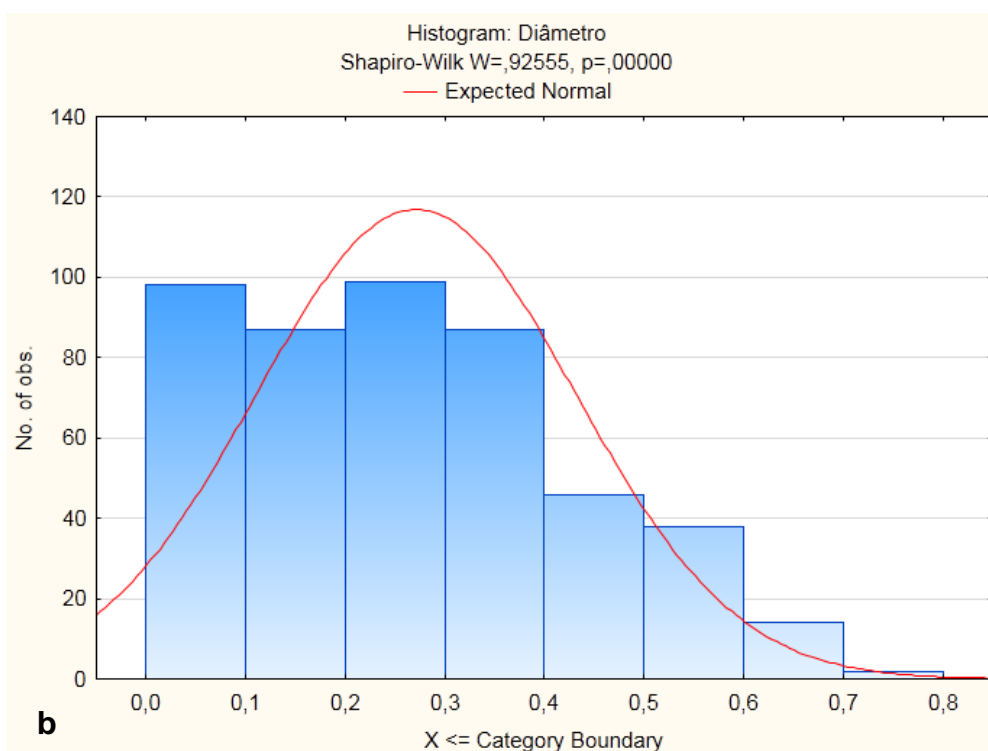
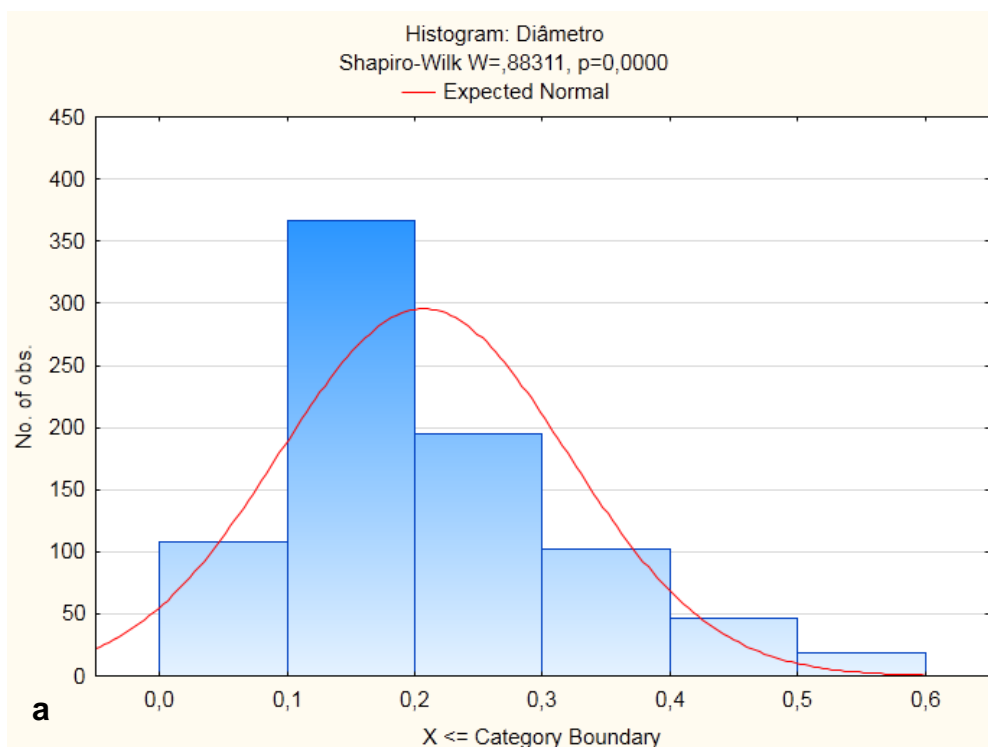
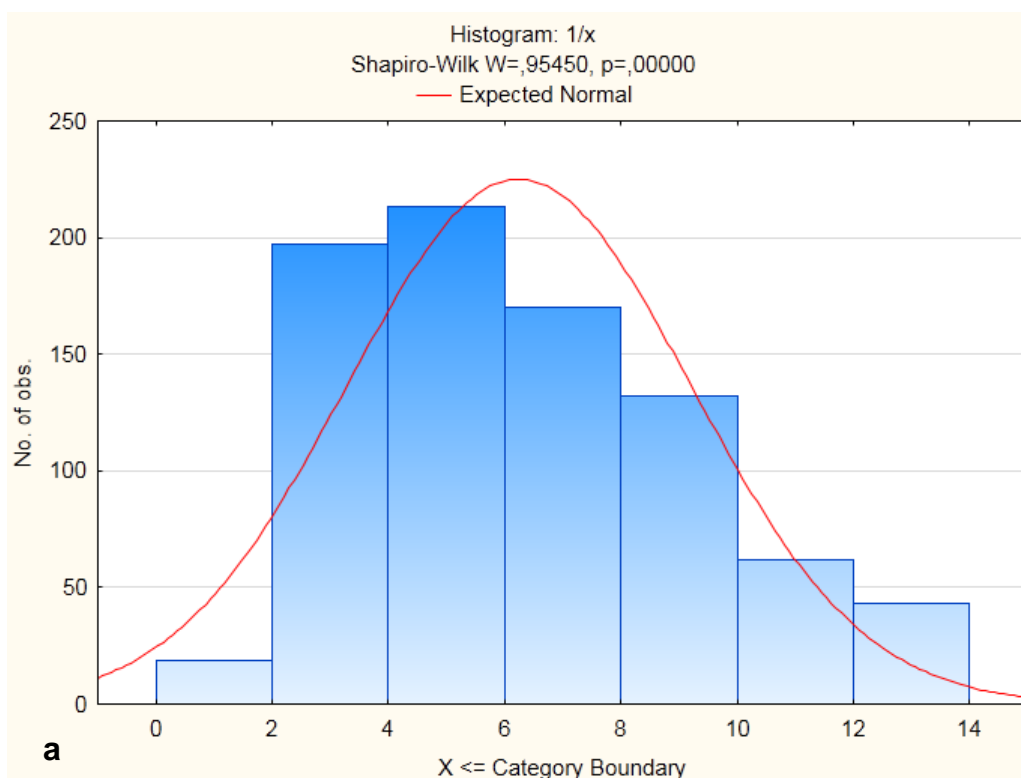


Figura 33 - Teste de normalidade (*Shapiro-Wilk's W test*) para o número de observações em função do diâmetro das fibras produzidas utilizando: (a) diferentes taxas de alimentação e (b) diferentes soluções. Ambas com ($p < 0,05$).

Após o teste de homogeneidade, seguiu-se com o teste de

homocedasticidade das variâncias (*Cochran C, Hartley, Bartlet*). Homocedasticidade ocorre quando uma distribuição possui suas variâncias homogêneas ao longo da mesma. Neste caso, o teste resultou em valores de $p < 0,05$, não atendendo ao pressuposto de homocedasticidade das variâncias.

Como o resultado dos pressupostos não foi atendido pelos dados experimentais, estes dados foram transformados, utilizando-se as transformações mais comumente utilizadas: $\frac{1}{x}$, $\sqrt{x+1}$, $\sqrt{x+2}$, $\sqrt[2]{x}$, $\sqrt[3]{x}$, $\sqrt[2]{1/x}$, e^x , $e^{1/x}$, onde x refere-se aos dados experimentais. Na Figura 34, são mostrados os testes de normalidade (*Shapiro-Wilk's W test*) para as transformações que mais se aproximaram da normalidade. O teste de homocedasticidade das variâncias (*Cochran C, Hartley, Bartlet*) foi realizado utilizando-se os dados transformados, resultando em $p < 0,05$.



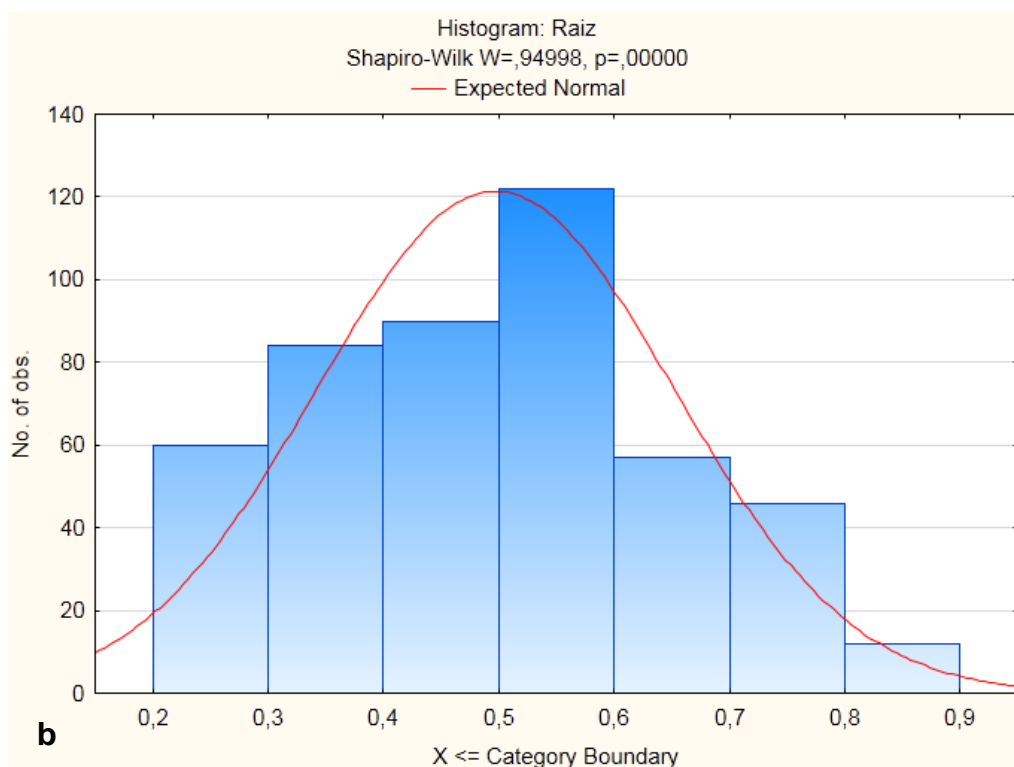


Figura 34 - Teste de normalidade (*Shapiro-Wilk's W test*) para o número de observações em função dos valores transformados dos diâmetros das fibras produzidas utilizando: (a) diferentes taxas de alimentação e (b) diferentes soluções. Ambas com ($p < 0,05$).

Após atingir a condição mais aproximada de normalidade e homocedasticidade, os dados tiveram a sua variância avaliada por Análise de Variância (teste F) unidirecional (*One Way ANOVA*). Como o teste F apresentou diferença significativa ($p < 0,05$), aplicou-se teste *post hoc* Duncan. O teste Duncan foi utilizado para identificar as diferenças entre as médias.