



Aerografia e o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de nanofibras poliméricas baseada na fiação por sopro em solução

G. C. Dias^{1*}, T. S. P. Cellet², L. Zadorosny³, M. C. Santos^{4*}, A. O. Sanches¹, L. F. Malmonge¹

¹Universidade Estadual Paulista (UNESP), Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, gabriel.fct@gmail.com, lexsanches@hotmail.com, luiz.malmonge@unesp.br

²Universidade Estadual de Maringá, (UEM), Departamento de Química, Maringá, thelmaspc@hotmail.com

³Fundação Municipal de Educação e Cultura - Santa Fé do Sul, lincon_zad@yahoo.com.br

⁴Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, mirian.cristina@unesp.br
Av. Brasil Sul, 56 - Centro, Ilha Solteira, SP-CEP15385-000, Brasil
(recebido 11-04-2019; aceito em 07-10-2019)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A otimização de nanofibras poliméricas nos últimos anos tem atraído atenção dos pesquisadores nas mais diversas áreas da ciência, engenharia dos materiais e até medicinais como engenharia de tecido. Isso se dá ao fato das nanofibras apresentarem uma variedade de aplicações associadas as suas propriedades peculiares e únicas. Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento na obtenção de nanofibras com suas principais técnicas e características com ênfase no desenvolvimento destas por meio da técnica de fiação por sopro em solução com apresentação de alguns trabalhos. Em seguida após uma introdução histórica apresentamos as principais características, funcionamento e trabalhos que utilizem o aerógrafo para a produção de nanofibras. Além disso, o trabalho apresenta uma perspectiva da pesquisa relacionados às nanofibras poliméricas obtidas por meio da técnica de FSS, tanto no âmbito internacional com nacional.

Palavras-chave: Nanofibras, Fiação por Sopro em Solução, Aerografia

Abstract:

The optimization of polymer nanofibres in recent years has attracted the attention of researchers in the most diverse areas of science, materials engineering and even medicinal as tissue engineering. This is due to the fact that nanofibers present a variety of applications associated with their unique and unique properties. In this work, we present the development of nanofibers with their main techniques and characteristics, with emphasis on their development through the technique of blowing in solution with some papers. Then after a historical introduction we present the main characteristics, operation and works that use the airbrush for the production of nanofibres. In addition, the paper presents a research perspective related to the polymer nanofibres obtained through the FSS technique, both in the international and national context.

Keywords: Nanofibers, Solution Blow Spinning, Airbrushing

Introdução

Atualmente a obtenção e caracterização das propriedades poliméricas de nanofibras vem sendo intensivamente investigada na área da pesquisa em materiais, se destacando dos demais de mesma escala, por exemplo; justamente por elas, as nanofibras apresentarem características únicas, como: eleva área superficial; porosidade; excelentes propriedades mecânicas [1,2]. Propriedades estas que potencializam o uso das nanofibras em uma gama de aplicações, como reforço em nanocompósitos; filtros [3,4], sensores óticos [5] em liberação controlada de fármacos e em regeneração óssea e tecidual dentre outras [6-8]. Tais aplicações incluem áreas que englobam geração e armazenamento de energia, tratamento de água e meio ambiente, engenharia médica e biomédica com a utilização de polímeros naturais e polímeros sintéticos

[9,10], nanomateriais à base de carbono e semicondutores [11-20].

Devido à alta porosidade das fibras, estes materiais podem ser utilizados também para aplicação como membrana de adsorção, membranas para ultrafiltração, membranas de destilação além de muitas outras propriedades [21-28].

A grande dificuldade para todas estas aplicações esteve, por muito tempo, relacionada a dificuldade para obtenção dos filmes nanofibrosos, um material nanoestruturado, neste contexto muitas pesquisas passaram a ser desenvolvidas originando uma série de técnicas, como por exemplo eletrofiação técnica pioneira, centrifugação por jato ou qualquer outra adaptação.

Desta forma a tecnologia de obtenção de nanofibras foi aprimorada, tornando mais fácil sua

obtenção ao longo do tempo e ainda conforme suas aplicações, abrangendo temas como: (1) energia, (2) saúde e nos últimos anos um aumento considerável em (3) água e meio ambiente no tratamento de efluentes [2,21].

Assim o trabalho apresenta uma breve análise com informações sobre os métodos mais usuais do desenvolvimento e aplicações das nanofibras. Um segundo objetivo está em descrever uma perspectiva atual das tecnologias e obtenção de nanofibras com ênfase no processo de Fiação por Sopros em Solução (FSS) e no que pode ser tratada como uma nova maneira de se utilizar a técnica. Denominada como Aerografia, uma técnica de pintura e ilustração semelhante ao grafite, vem sendo amplamente utilizado nas mais diversas áreas da ciência e engenharia de materiais e tem ganhado considerável destaque na literatura, nos últimos quatro anos.

O Desenvolvimento da Metodologia de Obtenção de Nanofibras

O principal meio para produzir as nanofibras é a eletrofiação do inglês *electrospinning* é uma das técnicas pioneiras, consagradas e amplamente adotadas na área da pesquisa. Desde sua origem a técnica tem sido bastante difundida na literatura [29, 30].

A eletrofiação consiste na deposição de fibras poliméricas em uma placa coletora a partir de uma força eletrostática empregada em uma solução polimérica ou de um polímero já fundido, por meio de uma região com campo elétrico estabelecido, ou melhor uma diferença de potencial, podendo obter fibras em escala micro ou nanométricas.

Observado pela primeira vez em 1897 por Rayleigh e patenteado por Formahals, na década de 1934, onde descreveram o processo de montagem e o processo experimental de obtenção de filamentos poliméricos ao interagirem com o campo elétrico. Ao longo do tempo, outros autores Reneker e Doshi apresentaram alterações a partir da configuração do projeto inicial, possibilitaram a produção de fibras com morfologia e propriedades desejadas, superando algumas limitações, experimentais iniciais [30,31].

O processo de eletrofiação consiste na injeção de uma solução polimérica, podendo estar armazenada em uma seringa, por meio de bombeamento, onde ao formar uma gotícula na ponta da agulha, esta solução será instantaneamente atraída para o coletor por ação do campo elétrico, proveniente de uma fonte de alta tensão conectado ao capilar da agulha, por onde passará a solução, e o coletor algumas vezes rotativo que encontra-se aterrado. Inicialmente a solução é mantida pela tensão superficial, mas com um aumento na diferença de potencial a superfície na gota começa a se alongar na região do espaço e forma um cone na ponta da agulha, denominado cone de Taylor [32].

No decorrer dos estudos, muitos pesquisadores tentaram explicar uma certa instabilidade da gota formada mediante a aplicação do campo elétrico e como ele, o campo, consegue romper a tensão superficial criada pela gota de solução faz na superfície a mesma.

Posteriormente no início da década de 1960 por Geoffrey I. Taylor (1886-1975), teoria que deu nome ao efeito e ainda é mais aceita e utilizada até hoje [33,34] apresentou formas mais concisa para o cálculo e elucidação da formação do cone. A Figura 1 apresenta uma ilustração do arranjo experimental da eletrofiação e a formação do cone de Taylor.

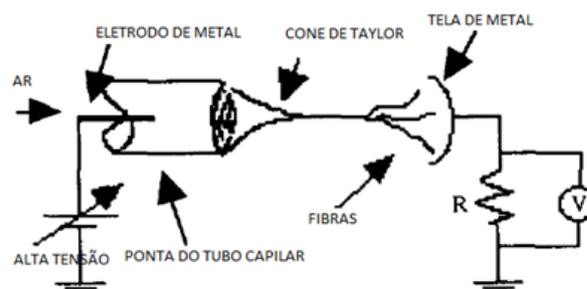


Figura 1. Esquema utilizado em experimentos de eletrofiação. Fonte: DOSHI, J & RENEKER, D.H. (1995) [31].

Desta forma, interações eletrostáticas são suficientes para superar a tensão superficial da gota, e está sempre irá romper-se em um jato sujeito a uma variedade de forças como a “sentida” pelo campo elétrico, além de forças como a viscoelástica, a gravitacional e a própria força de tensão superficial [34].

Uma vez o jato imerso no campo elétrico, o mesmo move-se buscando o menor potencial até chegar no coletor, este aterrado [35], formando uma espécie de manta, e neste trajeto espera-se que o solvente utilizado na solução polimérica evapore (ou o fundido cristalize-se), formando então as fibras do material polimérica [32,31,36]. A obtenção desta manta, formada por micro e nanofibras apresentam infinitas vantagens, uma delas é a área superficial extremamente elevada [30-36]. Tal propriedade permite o material ser aplicado em diversos campos da pesquisa, como em filtros, eletrólitos, dispositivos nanoestruturados, sensores, revestimento em roupas para proteção química como na área têxtil, liberação controlada de fármacos, engenharia de tecido e aplicações biomédicas em geral, de acordo com a pesquisa/proposta e as propriedades solicitadas/desejadas, como já citadas anteriormente [37-39].

O diâmetro e a morfologia das fibras obtidas irão depender destes parâmetros citados anteriormente, da massa molecular, parâmetros externos experimentais, como temperatura, umidade relativa do ar, evaporação do solvente durante o percurso, entre outros fatores determinantes do material obtido [40-44].

O sucesso da técnica e o número de trabalhos publicados também está relacionada, com a constante dielétrica do polímero e solvente, sendo este um dos principais fatores que afetam a morfologia do material, uma vez que se ele não se apresentar dielétrico, a solução não sofrerá as influências do campo elétrico [1,2,6,18]. Entretanto, a utilização da eletrofiação pode apresentar algumas desvantagens, como: (1) necessidades de alta tensões, um coletor ou alvo das fibras aterrado, para compensar o excesso de cargas, o que impossibilita a

Aerografia e o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de nanofibras poliméricas baseada na fiação por sopro em solução

aplicação direta como tecidos vivos, (2) baixas velocidades e eficiência na produção de material em larga escala, encarecendo a técnica e (3) limitação no uso de solventes que não interajam com o campo elétrico.

Outras técnicas não tão usuais tem sido utilizada para obtenção do material nanofibroso. Como induzir plasma, que pode ser gerado a partir de uma descarga entre eletrodos de metal em solução, do inglês *Plasma-Induced Synthesis*, a partir de um bombardeamento altamente rápido e energético de radicais livre na superfície de um determinado eletrodo, em que ocorre a deposição do vapor atômico e condensação do plasma formado, seguida pela reação do oxigênio e assim o crescimento das nanofibras[45]

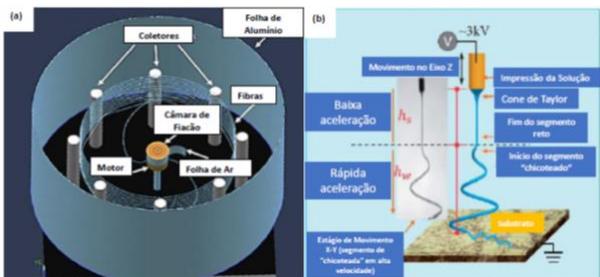


Figura 2. Desenhos esquemáticos dos sistemas (a) *Centrifugal Jet Spinning* e em (b) *Electrohydrodynamic Direct Writing*. Fonte: Adaptações de Ren L e colaboradores (2014) e Huan G Y. e colaboradores (2013) [46,47.]

A fiação por jato centrífugo ou do inglês *Centrifugal Jet Spinning* (Fig. 2a) mostra-se versátil e altamente eficiente, inicialmente o estreitamento da solução em nanofibras é realizado devido controle da força centrífuga, da viscoelasticidade do polímero e de algumas características que irão depender da transferência de massa das soluções [46].

A escrita direta por eletro-hidrodinâmica ou melhor, do inglês *Electro Hydrodynamic Direct Writing* [47], Fig.2b muito semelhante a eletrofiação, é um método mais popular, quando comparado aos anteriores, além de ser considerada simples e apresentar alto rendimento, a partir de um processo que combina forças elétrica e mecânicas (*MES-Mechano Electrospinning*) que impulsiona o material em grande escala.

A partir da manipulação simultânea precisa da posição, tamanho e morfologia de cada fibra de ajuste de campo elétrico e força de tração mecânica, o processo operacional do sistema MES pode ser dividido em três etapas (1) preenchimento da solução funcional no bico da seringa, (2) aplicação e aumento de uma voltagem externa seguida do estiramento da fibra bocal, e (3) formação de um "jato" fino entre o substrato de superfície onde é depositado.

Ao controlar os principais parâmetros de processamento, diversos modos MES podem ser desenvolvidos para gerar estruturas de fibra distintas. Porém acredita-se que certa complexidade no mecanismo de montagem e funcionamento, tornam essas técnicas não atrativas como as demais e ainda um olhar detalhado sobre as demais técnicas foge do escopo deste trabalho.

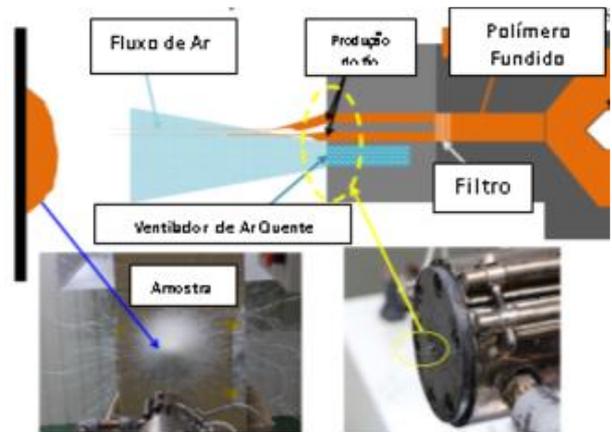


Figura 3. Desenhos esquemáticos dos sistemas *Cotton Candy Method*. Fonte: Adapato de Wongpajan R e Colaboradores (2018).[49]

Muito similar com uma extrusora de plástico, trabalhos recentes apresentam uma adaptação da máquina de algodão doce produzir de micro a nanofibras poliméricas, do inglês *Cotton Candy Method*. Pode ser utilizada tanto para o polímero fundido como a solução de polímero podem ser fiados. O trabalho de Wongpajan R. e colaboradores [49] (Fig.3) otimizaram os parâmetros experimentais para produzir micro e nanofibras de Polipropileno-PP. Os resultados apresentam microfibras com diâmetro de $2,3\mu\text{m}$ e alta produtividade (144g/h).

Nesta perspectiva, a técnica desenvolvida por Medeiros e colaboradores [50,51] torna se mais atrativa na obtenção de fibras poliméricas em escala micro e nano.

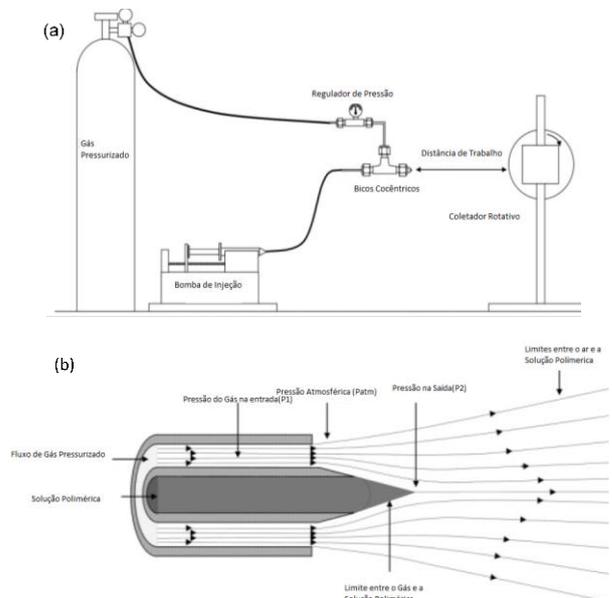


Figura 4. (a) Aparato Experimental da Técnica de Fiação em Sopros de Solução (b) Projeto do Bico de sápidia utilizado na técnica. Fonte: MEDEIROS E.S. (2009) [52].

A técnica denominada Fiação por Sopros em Solução (FSS), ou do inglês *Solution Blow Spinning*

(SBS) [52] foi desenvolvida para superar as várias restrições que a técnica de eletrofiação convencional possui, como a dificuldade na síntese in situ de nanofibras e os requisitos para alto potencial elétrico e condução de alvos citados anteriormente [52-54]. A FSS é um processo de obtenção de fibras em que se utiliza duas correntes de fluidos paralelos. A técnica é baseada nos princípios da eletrofiação citada anteriormente, a partir do polímero fundido ou em solução, análogo a eletrofiação, ela utiliza uma matriz de fiação composta por canais concêntricos cujo a geometria irá permitir a produção de fibras em escala de micrometros e nanômetros. A Figura 4a apresenta um esquema do aparato experimental.

A técnica destaca-se por apresentar diferenças predominantes quanto seu funcionamento e o próprio aparato experimental, como por exemplo, de um gás pressurizado (ar, nitrogênio e argônio) que passa a ser a força motriz para a fiação, mais economicamente viável e segura quando comparada com a utilização do campo elétrico e as forças eletrostáticas envolvidas na técnica de eletrofiação [54-57].

Um regulador de pressão interna para a saída do gás, que impulsiona o fluido uma bomba de seringa para monitoramento da taxa do em que a solução polimérica é liberada através de um bico concêntrico completam o aparato experimental da técnica de fiação a sopro, além de um coletor rotativo também ajustável.

Ao sair do bocal externo o gás antes em altas pressões, cai rapidamente, no que resulta no aumento da velocidade de seu escoamento, sendo esta a força responsável pela aceleração do fluido polimérico, tal fato pode ainda reduzir um possível cisalhamento da interface do gás/solução, o que promove a deformação da solução na extremidade do bocal interno, facilitando assim a formação de um cone na ponta.

Neste caso a tensão superficial é contraposta e superada por uma força de arraste que pode ser entendida como o balanço energético de Bernoullie, em que fios finos do fluxo de solução são almeçados na direção do coletor [54,55]. Portanto, nesta configuração, quando a corrente de gás de alta pressão sai do bocal externo, a pressão cai rapidamente, devido a pressão atmosférica, resultando em um aumento na velocidade do gás.

Esse aumento de velocidade promove uma queda da pressão no centro do jato, gerando assim uma força motriz que é responsável pela aceleração da solução polimérica [51-56]. A Figura 4b apresenta detalhes bocal, do mecanismo de produção do material.

A alta velocidade do gás também induz o cisalhamento na interface gás/solução, que é responsável pela deformação da solução do polímero que sai do bocal interno em forma de cone. Quando a tensão de superfície é superada por estas forças, finos fluxos de solução polimérica são impulsionados na direção do coletor.

Neste percurso, o solvente evapora e os grãos são estirados pela força do gás pressurizado gerando as fibras que são depositadas no coletor, que se encontra em rotação a uma velocidade controlada. Assim, se a velocidade de um determinado fluido aumentar enquanto

ele se move horizontalmente ao longo de uma linha de fluxo, a pressão do fluido deve diminuir e vice-versa.

$$P + \rho gh + 1/2\rho v^2 = cte \quad (1)$$

Generalizando, a obtenção de uma manta, micro e nanofibrosa pela técnica de fiação em sopro de solução, resume-se na solução polimérica bombeada à uma determinada taxa através de um bocal, uma grande corrente de gás por meio de um bico interno até um bico externo lançada em uma determinada distância até o coletor.

Todavia assim como na eletrofiação, durante o percurso, espera-se que o solvente se evapore, e que os pequenos grãos do polímero sejam estirados pela força imprimida pelo gás, gerando assim, fios em escala micro e nano ainda, a morfologia dependerá do tipo e da concentração dos polímeros utilizados. E desta forma variáveis experimentais como: tipo de polímero, concentração da solução (c), taxa de injeção (β), distância do bico ao coletor (D), pressão do gás (P) e velocidade do coletor (ω) são parâmetros que influenciam tanto a formação, como o diâmetro das fibras [51-55].

O trabalho de Medeiros e seus colaboradores [51,52] pioneiro na técnica validam a mesma para fiação de alguns polímeros, os principais e frequentemente utilizados na eletrofiação, como por exemplo, poliestireno, polimetil-metacrilato e poliláctico. Para cada análise, os parâmetros como concentração, distância de trabalho e a rotação do coletor foram mantidos constantes (c = 10%(m/v), d =20cm e ω =800rpm). Verificou-se que os diâmetros das fibras para ambos as técnicas foram próximas, todavia a taxa de alimentação para a fiação a sopro obteve sucesso para valores até 200 μ L/min enquanto para a eletrofiação varia de 4 a 10 μ L/min.

Neste mesmo trabalho os autores investigaram como a mudança dos parâmetros podem alterar a morfologia das fibras. O aumento do fluxo do gás pressurizado acarreta em uma diminuição do diâmetro médio das fibras, porém a taxa com que a solução é injetada não demonstrou exercer um efeito significativo sobre a obtenção do material, entretanto, o trabalho enfatiza que taxas maiores que 60 μ L/min as fibras apresentam se mais homogêneas estão obtidas em maiores quantidades.

A distância de trabalho, distância em que o bico externo da seringa e o coletor rotativo se encontram, também não afetam o diâmetro das fibras, porém com distâncias muito menores não há um tempo hábil para que o solvente se evapore, o que as levam a aderirem umas nas outras ao colidirem com o coletor. Assim como na eletrofiação, um dos parâmetros fundamentais para o sucesso da técnica está na concentração da solução polimérica, cujo o diâmetro das fibras é dependente da concentração, uma vez que está diretamente relacionado com as forças responsáveis pelo escoamento e formação das fibras.

Evidentemente que o fator reológico e o tipo de polímero, além da tensão superficial das soluções são determinantes e importantes para a melhor morfologia das fibras obtidas, sendo um grande desafio na otimização dos parâmetros e conseqüentemente para sua produção. A FSS apresenta grandes vantagens quanto a obtenção das fibras, justamente por ser facilmente depositadas em qualquer superfície, tipo de coletor ou anteparo, uma das desvantagens de sua técnica antecessora.

A facilidade da utilização de um gás pressurizado, a rapidez na produção das mantas e a portabilidade do sistema um aparato experimental mais simples, facilita a produção em larga escala, fatores que tem tornado crescente e o número de trabalhos publicados nos últimos dez anos. Alguns autores estudaram para diferentes soluções poliméricas a obtenção das fibras bem como a variação de seus parâmetros.

Oliveira e colaboradores [54], investigaram como a taxa de alimentação, pressão do ar e concentração da solução polimérica que mostraram forte influência na morfologia de fibras de poli(dl-lactídeo) – PDLLA, dissolvido em clorofórmio e acetona (3:1 v/v). A distância de trabalho foi mantida constante em 12 cm. O aumento da taxa da alimentação segundo o autor promoveu o aumento do diâmetro das fibras e da sua distribuição, mas demonstrou-se tornar parabólico a concentrações mais baixas.

A otimização de nanofibras de Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF por meio da FSS foi apresentado Zadorosny, L.69 em seu trabalho de mestrado. A morfologia revelou-se ser fortemente dependente das condições experimentais como a concentração da solução polimérica, taxa de alimentação, pressão e distância de trabalho, obtendo um diâmetro médio das fibras entre 91 e 245 nm. A Figura 5 apresenta um sistema de fiação a sopro.

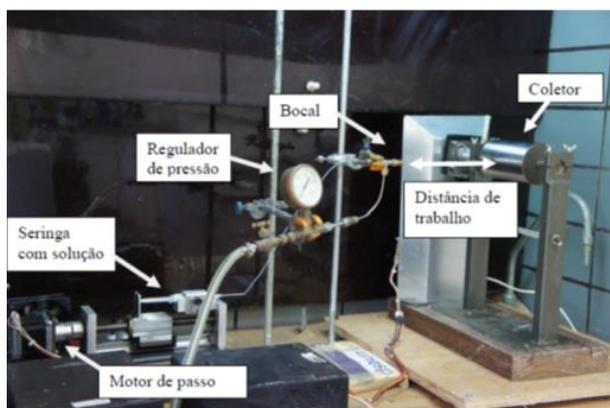


Figura 5. Fotografia digital do aparato Experimental adaptado na Faculdade Engenharia de Ilha Solteira – UNESP. Fonte: Adaptado de ZADOROSNY, L. (2013) [55].

Com base nos seus resultados verificou-se que a melhor condição de obtenção das nanofibras foram para concentração da solução de 30% (m/v), taxa de alimentação de 76 $\mu\text{L}/\text{min}$, pressão entre 100 e 140

kPa(1,4 bar) e a distância de trabalho de 21 cm. A Figura 6 apresenta os resultados obtidos pelo trabalho.

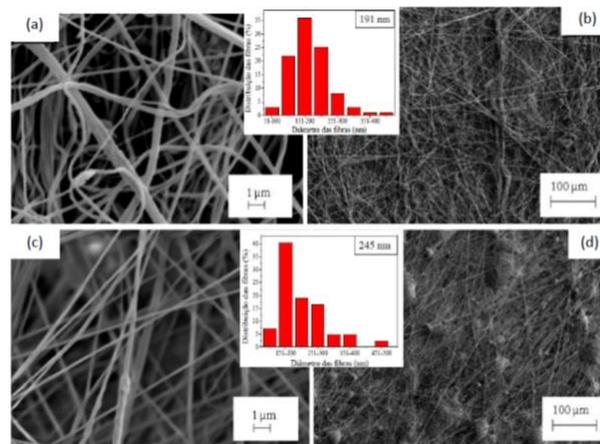


Figura 6. Micrografias em MEV de nanofibras de PVDF obtidas para Pressão = 100 kPa.: (a) 15000x (b) 400x, e para P = 140 kPa em (c) 15000x e em (d) 400x, ambos mantendo-se fixos os seguintes parâmetros, concentração (c = 30%), distância de trabalho (d = 21 cm) e taxa de alimentação ($\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$). Ao centro a distribuição dos diâmetros das fibras bem como seus valores médios. Fonte: Adaptado de Zadorosny, L. 2013 [55].

A possibilidade de obtenção de novos compósitos como incorporação de condutores ou algumas cerâmicas, a partir da mesma técnica, teve um aumento significativo nos últimos anos e, ainda, quando comparado com a eletrofiação a reprodutibilidade aumenta em taxas consideráveis [56-64].

Destaque para a criação de um compósito nanofibroso com maior elasticidade e capacidade de conduzir eletricidade foi apresentado no trabalho de Shaojun Shi e colaboradores [59]. As mantas de nanofibras de carbono com óxido de zinco encapsulada foram solubilizadas com acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) e poliacrilonitrila (PAN), esta pesquisa mostra o potencial da técnica para desenvolver materiais têxteis inteligentes. Aparelhos eletrônicos compostos fibrosos evidenciam a capacidade de deposição em fibras em substratos não planares.

Nanofibras de carbono (CNFY) com poliacrilonitrila (PAN) como polímero precursor, coletadas com hastes paralelas foram produzidas pro FSS demonstradas no trabalho de Jia, K.e colaboradores [60]. O precursor PAN e as nanofibras de carbono foram bem alinhados, apresentando um diâmetro médio foi de 280nm e 187nm, respectivamente. O desempenho do material como eletrodo supercapacitor apresentou uma condutividade 608,7 $\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Os estudos de Farias, R. M. e seus colaboradores [61] provou a eficácia da técnica de FSS, microfibras foram produzidas com diâmetro médio de aproximadamente 800 nm. Elas foram obtidas após queima a 1000 $^\circ\text{C}$, uma manta fibrosa com alta área superficial (24 m^2/g) obtendo um material inédito até então.

A técnica também foi proposta para a fabricação de nanofibras de cerâmica Y-Ba-Cu-O no trabalho de Rotta, M. e colaboradores [62]. O estudo evidência

nanofibras de cerâmica com diâmetros médios de 359 e 375 nm, respectivamente. A difração de raios X confirmou a formação de uma fase pura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

O trabalho de de Paula F. R. e colaboradores [63] apresentam a análise magnética do nanocompósito PVDF/Ni e mostram as curvas de histerese típicas de comportamento ferromagnético. A facilidade de produzir o material fibroso utilizando a técnica, com propriedades magnéticas incomuns que podem ser aplicadas em várias áreas. Algo similar foi obtido no trabalho de Costa, D.L [64]. Os autores produziram nanofibras cerâmicas de TiO_2 e ZnO com alta área de superfície usando o método FSS (SBS) a partir de uma mistura de fontes de Ti ou Zn e polímero em solução de PVC seguido de pós-processamento.

Resumidamente a técnica de FSS é um processo de fabricação de fibra que requer dois fluxos de fluido concêntricos paralelos: um polímero dissolvido em um solvente volátil e um gás pressurizado que flui ao redor da solução do polímero, criando fibras que são depositadas na direção do fluxo de gás.

Um número crescente de trabalhos publicados tem ganhado destaque por abordar interesse por essa tecnologia. Dependendo do campo de pesquisa em FSS e aplicação a técnica passa ser denominada simplesmente por Aerografia [2,52,53] e ainda é que essa corrente pode ser facilmente integrada neste dispositivo.

O aparelho Aerógrafo, ou do inglês *airbrush* que pode ser adquirido comercialmente encontrado em qualquer loja de ferramentas ou por exemplo artesanatos e pintura. Nos últimos quatro anos a utilização do aparelho vem sendo intensivamente investigada. A possibilidade de depositar fibras em escala micro e nano em substratos planares e não planares com uma taxa de deposição que é aproximadamente dez vezes mais rápida que a própria eletrografia convencional [52,53].

Todavia antes de um a análise de seu funcionamento e utilização em trabalhos científicos, faremos uma inserção histórica afim de melhor familiarizarmos com o aparelho.

A História do Aerógrafo

O aerógrafo ou do inglês *airbrush* é um processo de pintura onde misturam-se o ar e a tinta, produzindo um jato sobre a superfície alvo, ou a superfície a ser pintada, que não é tocada pelo instrumento durante sua utilização, por meio da pulverização da solução [65].

A técnica ou algo similar a ele existe desde a pré-história, os estudos apontam que boa parte das pinturas rupestre foram feitas a partir da restos de osso e sangue que eram assoprados afim de desenhar as figuras um como as pinturas encontradas nas cavernas na França onde existiam mãos pintadas em paredes e outros [66,67].(Fig.7).

Inventado por um excêntrico joalheiro em 1879 Francis Edgar Stanley, em Massachusetts, nos Estados Unidos, o dispositivo era formado por uma colher e uma agulha de máquina de costura, todos parafusados em um

bloco de madeira, mas sem fins artísticos (Fig.8a). O dispositivo era utilizado segurando-o com as próprias mãos e bombeando com um compressor [68].



Figura 7. Aerografia encontrada na gruta de Lascaux em Montignac, na Dordonha na França e a gruta de Cosquer, na costa do Mediterrâneo francês, algumas pinturas encontradas são datadas por volta de 30000 a.c. Fonte: PUBLICADOS BRASIL (2014) [66], COUTINHO R. (2011) [67].

Neste modelo o ar é bombeado com o pé e é levado a um reservatório projetado através de um orifício, neste o ar entra sobre pressão no instrumento, logo sob pressão o ar sai da tubulação que movimenta uma roda ou engrenagem que conseqüentemente move-se uma agulha para trás da colher coletando a tinta. Então sucessivos movimentos fazem com que a agulha colete tinta em sua ponta [68,69]. O Ar de uma segunda tubulação de saída mira para o alvo, cada vez que a agulha passar em sua frente (Fig.8b).



Figura 8.(a) Aerógrafo comercializado pela Libert Walkup, (b) Manual do Primeiro Aerógrafo comercializado em 1884. Fonte: PENALUNA, A. (2001) [69].

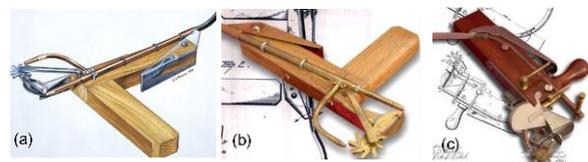


Figura 9. (a) ilustração *PaintDistributor* (Distribuidor de Tinta) utilizado para pinturas em aquarelas, (b) Réplica do distribuidor de tinta, (c) Réplica do primeiro projeto da Walkup. Fonte: PENALUNA, A. (2001) [69].

Desde a época de seu protótipo, o projeto necessitava de um desenvolvimento considerável para sua comercialização, o Projeto de Abner Peeller a princípio fundamentava esta ideia. Em 1882 após alguns testes, com seus colegas da Liberty Walkup, os inventores fundaram a Airbrush Manufacturing Company que nos três anos seguintes, com a invenção

Aerografia e o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de nanofibras poliméricas baseada na fiação por sopro em solução

assinada por Peeller, foram vendidos 63 aparelhos, que naquele estágio eram todos produzidos a mão, em conferências e exposições de arte e fotografia [68].

A Figura 9a apresenta a ilustração de um protótipo da época. Neste modelo uma alavanca que controla a agulha que passa pelo ar. Uma segunda alavanca era usada para limitar a quantidade de ar que iria girar a roda de liberação de vento. Agora o ar não mais empurra a agulha, mas sim a direciona para baixo [68-69].

Em 1885 a produção de aerógrafos, do início do projeto que existe hoje (Fig. 9b) começou a ser produzido pela Liberty Walkup que teve os direitos adquiridos de Peeller, e assim passou comercializar a venda do refinado projeto. Anteriormente, Phoebe Walkup obteve grande sucesso na aclamada “1884 World Exposition” em New Orleans. Sucessivamente pequenas turmas foram montadas para ensinar as pessoas como usar esta nova ferramenta de arte, como em Illinois Art School [68-69].

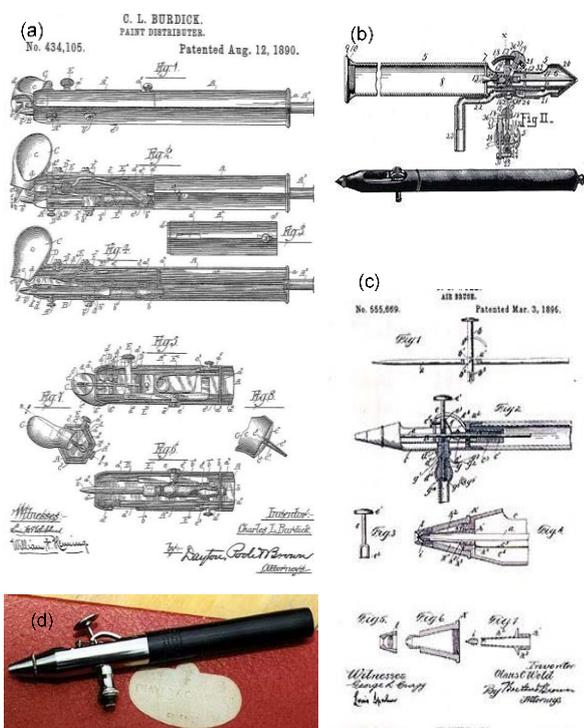


Figura 10. (a) Folha de patente do *Air Erase*, utilizado para limpeza e reparo de pinturas, (b) Modelo de aerógrafo (airbrush) apresentado na feira, (c) patente atualizada para comercialização (d) e o aerógrafo (réplica) comercializado na América por Thayer and Chandler art materials. Fonte: PENALUNA, A. (2001) [69].

Patenteado em janeiro de 1885, o aparelho acompanhava um estojo com diferentes agulhas e frascos de vidros chaves, além algumas ferramentas. A partir das técnicas de produção em massa, um kit profissional que acompanhava uma bomba de ar e tanques de reservatório foi produzido (Fig. 9c).

Em uma feira de exposições, World Fair em 1889 em Chicago, o aerógrafo foi apresentado não apenas por Walkup, mas por Thayer e por Chandler, inventores locais, de uma companhia de arte com especialização em pintura em cerâmica e pirografia. O que deixava a utilização legal do nome *airbrush*

ameaçada, porém o modelo era consideravelmente diferente do modelo original, no qual utilizava-se de uma pena e não uma agulha, o que estava para ser mais um otimizador do projeto original de Walkup. Para contexto de história, ordo com o autor os inventores locais de alguma maneira roubaram o projeto no seu estágio na central de montagem [68-69].

Depois da grande feira de Chicago, Charles Burdick voltou para o Inglaterra onde fundou uma nova companhia de aerografia, a Fountain Brush, deixando o mercado americano para os inventores da feira [68-69]. Burdick havia iniciado algumas experiências modificando o projeto original do aerógrafo, fazendo-o mais leve, porém fomentando seus conceitos e desenvolvimentos no trabalho original por Peeller e por Walkup. Burdick ainda foi beneficiado pelo não desenvolvimento dos aerógrafos, mas sim por ter desenvolvido AirEraser ou Paint Distributer (Fig. 10a) como era chamado, distribuidor de tinta, que poderia ser usado juntamente com o aparelho.

Assim, o projeto de Charles Burdick foi desenvolvido a partir do original de Walkup. E posteriormente foi apresentado em uma feira em 1893. A Figura 10b apresenta o projeto levado à uma feira e na Figura 10c a patente atualizada de 1896, posteriormente o protótipo do equipamento comercializado (Fig. 10d). Até hoje sabe-se da existência de aerógrafos a sopro, porém o instrumento mais difundido foi inventado em 1893 por Charles Burdick e seu funcionamento básico permanece até os tempos atuais [68-69].

Inventor pioneiro da técnica Charles Burdick oriundo de uma família de inventores trabalhou em diversos projetos, como o uso de spray medicinais. Após a "World Fair" Charles mudou-se para Grã-Bretanha onde iniciou uma nova companhia de aerógrafo juntamente Dr. Allan Devillbiss seu parceiro de pesquisa, ambos posteriormente foram responsáveis por patenteado o aparelho até então. Com raras exceções na maioria da bibliografia de história da arte a invenção do aerógrafo é ainda atribuída a ele [69].

Independentemente da autoria do aparelho, Charles Burdick e as contribuições de seu trabalho tornou o aparelho mais ágil e funcional, além de mais economicamente viável e o designer que conhecemos até hoje do aerógrafo profissional é de sua responsabilidade, além dos mais variados modelos. O segredo do sucesso do aperfeiçoamento de Burdick se faz na ponta da caneta, em que seu formato favorece a mistura homogênea e eficaz entre o ar e a tinta.

Funcionamento e Estrutura do Aerógrafo

Os aparelhos atuais para a técnica de aerografia podem ser classificados quanto ao tipo de mistura entre tinta (solução) e o ar, este pode ser divididos em mistura externa (Fig. 11a), cujo a tinta e o ar são misturados ao sair do aerógrafo ou mistura interna (Fig. 11b), quando esta ocorre dentro do corpo do mesmo, a partir de um copo ou reservatório.

Os aerógrafos de mistura externa são mais rudimentares, sendo usados para pinturas mais gerais ou

de fundos. Sua vantagem é um sistema simples de montagem, o que facilita a manutenção e limpeza, por exemplo o Paint Zoom da Polishop®. Dentre os modelos atuais, existem aqueles que permitem a regulagem da quantidade de tinta com a troca do recipiente.

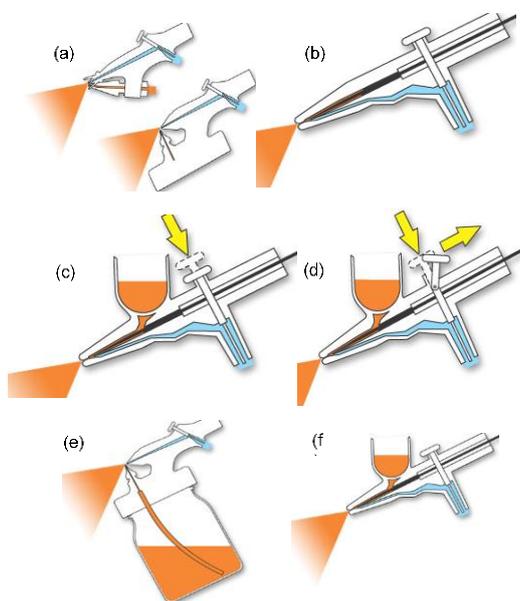


Figura 11. Ilustrações dos aerógrafos conforme seu tipo e sua classificação. (a) mistura externa; (b) mistura interna; (c) ação simples; (d) ação dupla; (e) anti-gravidade e (f) por gravidade. Fonte: SCHWEIZER, M., GOSDAL, A.; PEREIRA C.(2002)[70].

Os aerógrafos de mistura interna forma um jato menos amplo, sendo indicados para trabalhos com traços mais finos. Quanto ao tipo de gatilho para liberação da mistura, pode-se utilizar os aerógrafos de mistura externa que se apresentam todos de ação simples como os de mistura interna, que podem ser encontrados tanto com ação simples ou dupla ação [70].

Os modelos de ação simples apenas liberam o ar quando o gatilho é pressionado (Fig. 11c). Se houver controle de fluxo de tinta, na maioria das vezes é feito à parte, do bico do aerógrafo. Já os aerógrafos com dupla ação, (Fig. 11d) como maior comercialização permitem que ambos os controles sejam feitos por um único gatilho [70].

A pressão no mesmo, no sentido vertical, libera inicialmente a passagem de ar e o movimento horizontal, puxa a agulha para frente, liberando o a vazão da tinta. Esse sistema é muito mais delicado, mas permite traços mais finos ou de tamanhos variáveis. O aparato ainda pode classifica-se quanto ao tipo de alimentação/sucção de tinta ou solução, sendo anti-gravidade (Fig. 11e) ou por gravidade (Fig. 11f) [70].

Os aerógrafos do tipo anti-gravidade, utilizam-se de um copo com um canudo que leva a tinta do fundo a extremidade de saída. Esse sistema baseia-se através do surgimento de uma coluna de vácuo, ou perto disso na tubulação, sugando assim a tinta. As desvantagens são que ele exige mais pressão para conduzir a tinta. Dependendo do trabalho, isso pode dificultar o acabamento. A única vantagem desse sistema é poder

movimentar melhor o aerógrafo em torno do alvo desejado [70].

No sistema por gravidade, um dos mais utilizados, utilizado pela maioria dos trabalhos listados, um copo/reservatório com um orifício alimenta a tinta por cima do aerógrafo. A tinta será despejada no corpo do mesmo e é misturado com o ar. Esse sistema exige menos pressão para seu funcionamento [70].

Tabela 1. Informações e especificações do aerógrafo Sagyma SW770

ESPECIFICAÇÕES	
Sistema/Tipo	Gravidade
Copo	9ml
Agulha	0,25mm
Bico	0,25mm
Entrada de ar	1/8pol
Pressão	15-50psi (1-3bar)

No sistema por gravidade, podem existir dois parâmetros (1) alimentação vertical acima do aerógrafo e (2) alimentação lateral. Em geral, ocorre maiores perdas, pois nem sempre esse restante consegue entrar no corpo do aerógrafo para utilização. A Tabela 1 apresenta algumas especificações para uma pistola de pintura específica, como utilizada neste trabalho.



Figura 12. Diferentes modelos de aerógrafos comercializados.

A Figura 12 apresenta diferentes modelos comercializados. Enquanto a Figura 13a apresenta a estrutura do aerógrafo e seus principais componentes e a Figura 13b apresenta uma seção transversal do aparelho, no qual ilustra o mecanismo de funcionamento do aparelho. Destaque para as peças metálicas em cinza, no caso a tinta ou solução polimérica em amarelo e a entrada de ar em azul.

A utilização do aerógrafo, apresenta variáveis determinantes que não podem até então ser controladas ou modificadas, no caso de aplicação direta do aparelho comercial durante sua processabilidade e de certa forma

Aerografia e o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de nanofibras poliméricas baseada na fiação por sopro em solução

podem ser consideradas desvantagens quanto sua utilização.

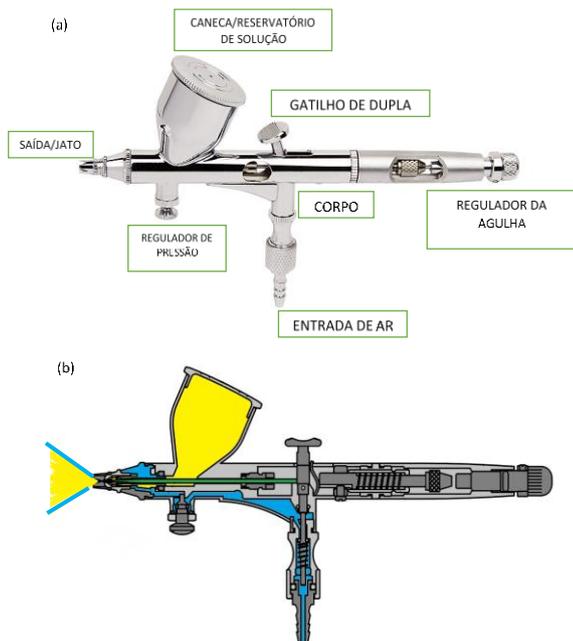


Figura 13. (a) Estrutura e componentes do aerógrafo *Sagyma SW770*® (b) Representação esquemática do funcionamento e da mistura ar e solução do Aerógrafo de dupla ação.

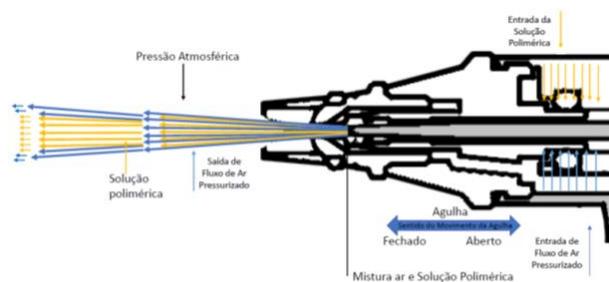


Figura 14. Ilustração do bico (ou bocal) de saída e da mistura de solução e ar utilizado na técnica de Aerografia.

Um exemplo está na taxa de alimentação da solução polimérica. Diferentemente do que é observado pela FSS de bancada (Fig.4 e Fig.5). Enquanto na FSS a solução polimérica é estirada juntamente com o gás pressurizado, arrastando-a até o anteparo ou o coletor, o processo que irá ocorrer por meio de dois bocais concêntricos de cano e agulha. Onde este será responsável pela formação da gotícula que será arrastada/estirada.

Entretanto na aerografia a mistura ocorre simultaneamente, com a liberação, ou melhor, retirada da agulha, por meio de seu gatilho; esta, a agulha agora é uniforme (maciça), o que favorece a mistura interna de ar e solução por um único caminho, por um único bocal, onde a abertura do aerógrafo é responsável pela formação da gotícula que será estirada até o alvo. A Figura 14 ilustra com maior detalhe o esquema de mistura que ocorre no interior do aparelho enquanto

A influência dos parâmetros de solução e experimentais sobre a produção, como estrutura e morfologia das fibras bem como a incorporação de

cargas, aditivos e a influência destas obtidas, foram poucos explorados na literatura, muito provavelmente devido sua semelhança com a técnica de FSS, ou justamente por se tratar de um técnica recente, como veremos a seguir. Diferentemente de sua técnica antecessora, apesar de maior liberdade, certa rapidez e facilidade na aplicação, a técnica de aerografia, pode apresentar algumas limitações.

As pequenas quantidades desta solução, devido o tamanho do reservatório/copo nos modelos convencionais interferem diretamente na concentração polimérica utilizada, uma vez que maiores concentrações implicariam em maiores viscosidade e consequentemente possibilidades de entupimento e obstrução do bocal, devido a certo resfriamento. Evidentemente que a capacidade de formar um material nanoestruturado irá depender da capacidade de escoamento do aparelho.

Assim as variações das especificações técnicas dos aparelhos empregadas com as metodologias citadas anteriormente são determinantes para a obtenção do material com melhor morfologia. A Tabela 2 apresenta as medidas de vazão realizada com mesmo modelo para diferentes solventes para testes realizados com aerógrafo da SW770 da marca Sagyma.

Tabela 2. Medida de Vazão Volumétrica para diferentes solventes para Pressão de 5bar

Modelo	<i>Sagyma SW-770^a</i>
Solução/Solvente	Vazão Volumétrica
Álcool	$5,17 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
Água	$7,21 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
DMF	$6,73 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
Acetona	$13,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
PVDF/DMF (20%)	$5,92 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

^a Testes realizados para esse modelo específico

Os problemas de entupimento recorrentes devido maiores concentrações, podem ser solucionados com o aumento da pressão de entrada do ar, porém, além da variação de outros parâmetros experimentais, existem limitações de pressão que um aparelho pode suportar, determinado por cada fabricante, o que pode interferir na qualidade do traço conforme relatado por alguns artistas [68-70] e consequentemente irá influenciar, quando utilizada, ocasionando a não formação das fibras.

Diretamente relacionada com o aumento da pressão e de ar utilizado está a distância de trabalho, distância do anteparo ou coletor rotativo, presente na maioria das metodologias, e em maioria determinante na morfologia da fibra, quanto menor a distância de trabalho, maior será possibilidade do não estiramento da fibra, devido a presença de maiores quantidades de solvente, não existindo tempo hábil para evaporação do mesmo no que ocasiona imperfeições no material.

Caso contrário, distâncias maiores implicam em menores quantidades de fibras atingindo o alvo/anteparo. A Tabela 3 resume as vantagens e desvantagens quanto

a utilização do aerógrafo para formação de micro e nanofibras, isso comparando com técnicas antecessoras.

Tabela 3.^a Resumo as vantagens e desvantagens apresentados pela FFS por meio da Aerografia.

FFS via AEROGRAFIA	
Vantagens	Aparelhagem Obtida Comercialmente
	Altas Taxas de Produção
	Diâmetros menores
	Parâmetros Experimentais Reduzidos
	Fácil e Versátil Manuseio
	Coleta em qualquer alvo ou alvo vivo
Desvantagens	Baixo custo
	Uso de Gás Comprimido
	Concentrações menores
	Sucessivos Entupimentos, devido altas viscosidade
	Limitação da Pressão conforme o Aparelho
	Limitação de demais parâmetros experimentais

^aTestes, resultados e observações realizados para esse modelo específico.

Mesmo com certa limitação a variação dos parâmetros experimentais para alcançar uma maior reprodutibilidade e qualidade de material nanoestruturado em larga escala vem sendo intensivamente investigada. O tópico destaque alguns trabalhos que utilizaram o aparelho para produção de amostras, mais especificamente nanofibras.

Obtenção e Aplicação de Nanofibras Poliméricas Por Meio Aerografia

As limitações apresentadas pela eletrofiação, por exemplo, tornam a aerografia (mesmo com algumas desvantagens listadas) promissora na produção de compósitos tridimensionais com aplicações análogas. Alguns trabalhos relatam a utilização aerógrafo [71-89] e de suas adaptações, quanto a pulverização de soluções em substratos quanto ao novo método de obter micro e nanofibras.

Steele, A. e colaboradores[77] inicialmente descreveram esta técnica com um auxílio de um aerógrafo de dupla ação para fabricar superfícies altamente higroscópicas, pulverizando solução de metacrilato de perfluoro alquilo contendo nanopartículas de ZnO (50nm) suspensas em acetona e misturadas em uma emulsão de concentração 30% (m/m), as amostras foram depositadas a uma distância de trabalho de 30 cm.

Um aerógrafo com um diâmetro de bocal de 0,2 mm foi ajustado no modo de ação simples para depositar uma proporção de dispersão de óxido de grafeno em substrato de quartzo via N2 pressurizado, como relatado no trabalho de Pham, V.H. e colaboradores [78]. A pressão de entrada foi de 2 bar., a velocidade de pulverização foi de 3 ml/min e distância entre a ponta do bocal e o substrato de 12 cm. As imagens de microscópio de força atômica mostraram claramente películas

contínuas resultantes da sobreposição de folhas de grafeno e uma morfologia de superfície uniforme.

Três vedantes cirúrgicos comercialmente disponíveis, cola de fibrina hidrogel de polietilenoglicol e cianoacrilato foram utilizados em teste com ratos para o estudo de eficácia de vedação de perfurações intestinais, os materiais foram depositados com o auxílio do aerógrafo como adjuvante para vedação de anastomoses gastrointestinais, além de satisfatórios resultados a prática mostrou-se versátil para outros usos clínicos (Fig.15), como apresentado nos trabalhos Kern e colaboradores [79].

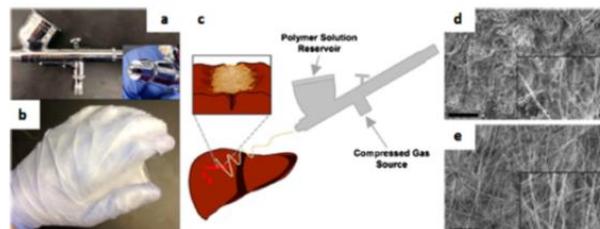


Figura 15. (a) Fiação por sopro em Solução via aerografia, (b) fibras depositadas em luva de mão, (c) Método esquemático de aplicação das fibras e (d) e (e) Microscopia Eletronica de Varredura das fibras obtidas. Fonte: Retirado de KERN, N.G. et al. (2016) [79].

O trabalho de Susanna G. e colaboradores descrevem promissora técnica para um sistema de revestimento com a utilização do aerógrafo por pulverização de uma mistura de poli(3-hexiltiofeno):éster metílico do ácido [6,6] -fenil C61 butírico (P3HT:PCBM) para fabricação de células solares poliméricas [80].

As eficiências de conversão foram potencializadas otimizando os parâmetros do sistema de pulverização como espessura da película, tempo de pulverização, distância entre a amostra e o aerógrafo, temperatura do substrato, entre outros parâmetros.

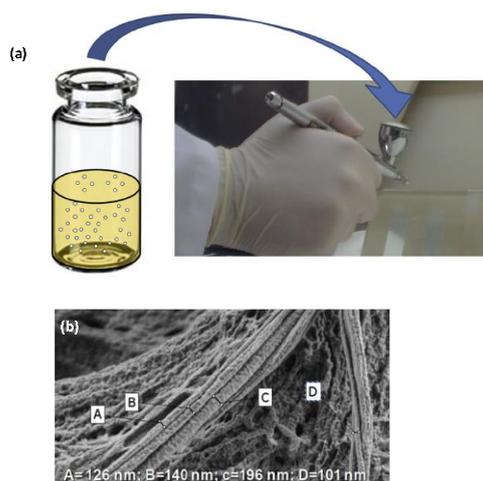


Figura 16. (a) Método esquemático de suspensão de nanopartículas em soluções de PVDF utilizando um aerógrafo comercial para depositar os materiais à base de PVDF sobre substratos de vidro e (b) Detalhe das nanofibras criadas utilizando o aerógrafo. Fonte: GONZÁLEZ-BENITO, J. et al. (2017)[82].

O aerógrafo foi utilizado para depositar diferentes materiais adsorventes sobre um substrato

Aerografia e o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de nanofibras poliméricas baseada na fiação por sopro em solução

plano auto aquecido no trabalho de Lahlou, H. e colaboradores [81], caracterizando a capacidade de adsorção e analisando a resposta de dessorção do pré-concentrador em função do tempo. Sua capacidade de adsorção em relação ao benzeno é comparada em termos de fator de concentração.

De maneira análoga, nanocompósitos de PVDF com diferentes quantidades de TiO₂ foram obtidos no trabalho de González-Benito, J. e colaboradores [82] com a utilização de um aerógrafo comercial e ar comprimido. As partículas suspensas em uma solução (10% m/V) de PVDF dissolvido em uma mistura de dimetilformamida/acetona foram depositadas em substratos de vidro (Fig.16). Os resultados evidenciam que as nanopartículas ficam presas e são distribuídas uniformemente por esta técnica além de da topografia do material obtido ser fortemente influenciado pelo teor das partículas.

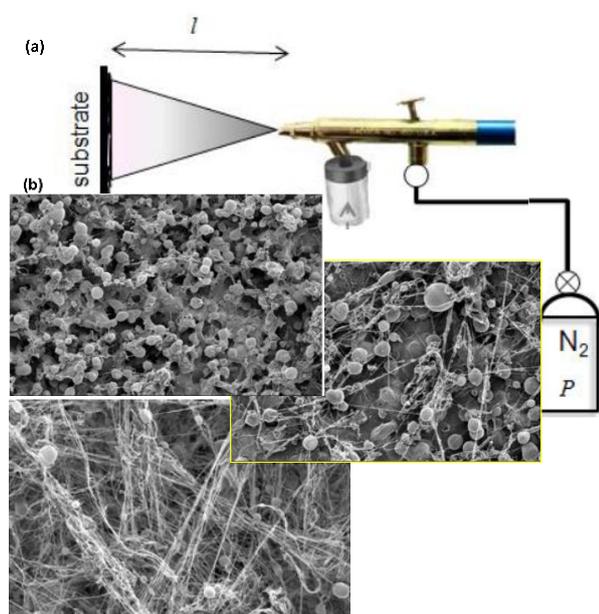


Figura 17. (a) Esquema experimental para obtenção das amostras (b) Micrografias das amostras aerografadas de PMMA de para concentrações de 15, 25 e 50mg/ml. Fonte: adaptado de SRINIVASAN S. et al. (2011)[83].

Srinivasan e colaboradores [83] verificaram que um modelo de aerógrafo, comumente usados para pintura, poderia ser carregado com solução PMMA usado para obtenção de nanofibras em uma etapa de seu trabalho. As fibras foram obtidas através do gás nitrogênio com uma pressão 170kPa e distância de trabalho de 25cm sob uma temperatura constante 21,6 °C e umidade relativa de 20-60% (Fig.17a).

Os autores verificaram que aumento da concentração, assim como em trabalhos com eletrofiação era um dos parâmetros determinantes para a morfologia das fibras. Para baixas concentrações (15mg/mL) as amostras apresentam características corpuscular, com um aumento as amostras apresentam gotas (beads) em pequenas tiras (string) (25mg/mL) até a formação de fibras (50mg/mL) (Fig.17b) e posteriormente a otimização da melhor fibra.

Vural M. e colaboradores [84] desenvolveram a partir de uma adaptação do aerógrafo, via solução a sopro, depositando as fibras de poli (estireno-bloco-isopreno-bloco-estireno) – SIS dissolvido em tetrahidrofurano – THF em na solução precursora para nucleação das nanopartículas e obtendo em um novo método para obter fibras condutoras. A Figura 18 apresenta a adaptação e as micrografias que os autores obtiveram das amostras.

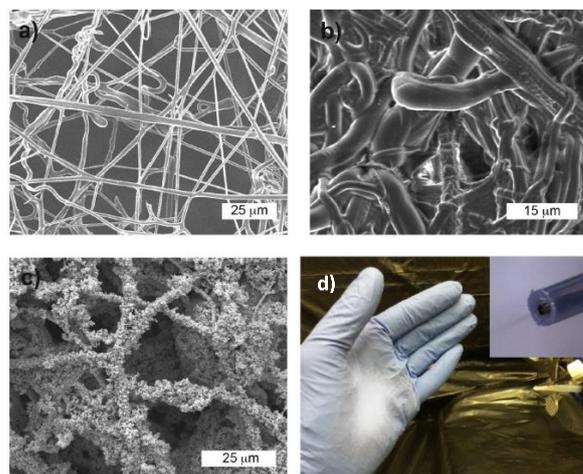


Figura 18. (a) Micrografias das fibras obtidas, (b) fibras inchadas na solução precursora de formação de nanopartículas, a partir da nucleação, (c) fibras recobertas com nanopartículas de prata após o processo e (d) exemplo da obtenção das amostras a partir da adaptação com o aerógrafo. Fonte: Adaptado de VURAL, M. et al (2015) [84].

Os resultados evidenciam a obtenção das fibras com concentração de até 20% (m/vol) via aerógrafo apresenta uma taxa de alimentação constante (10ml/h), a pressão do ar foi mantida constante durante o processo de fiação a 50psi (3,45bar). O diâmetro médio das fibras após a fiação foi de $1,66 \pm (0,70 \mu\text{m})$, consistindo em uma estrutura de rede com fibras cilíndricas, além de resultados satisfatórios quanto a condutividade elétrica do compósito e as propriedades mecânicas.

As condições de solução e deposição de nanofibras poli (ácido láctico-co-ácido glicólico)-PLGA foram otimizadas em um estudo piloto em animais, apresentados por Behrens A. M e seus colaboradores [52]. Os resultados ilustram o amplo potencial dessa técnica em várias aplicações cirúrgicas. O estudo apresenta que embora a exposição aguda, as altas concentrações de um solvente tal como a acetona, mesmo tóxica, não afetam sua viabilidade, uma vez que as fibras produzidas com a utilização do aerógrafo convencional via solução a sopro a acetona evaporam rapidamente, antes mesmo que a fibra seja depositada.

Tutak, W. e colaboradores [85] avaliaram a versatilidade do aerógrafo (Fig.19a.) comparando as propriedades com nanofibras obtidas também por eletrofiação, afim de testar a capacidade do material para apoiar a diferenciação de células-tronco. Quatro (4) diferentes polímeros foram usados, Poli(estireno)-PS, policaprolactona – PCL, O poli(ácido láctico) PDLLA e

o poli (desamino-tirosil-tirosina etil éster carbonato))-pDETc.

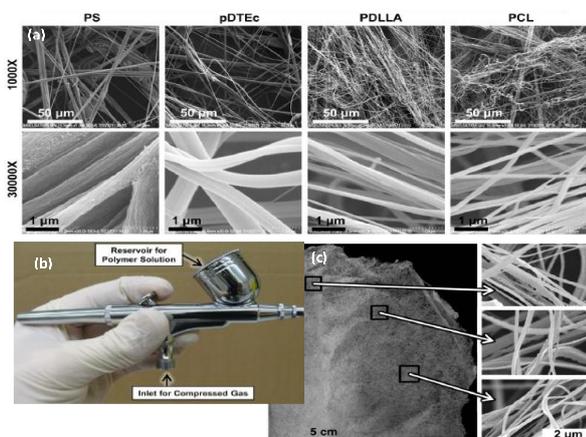


Figura 19. Fibras obtidas através da utilização do aerógrafo em(a) micrografias para os 4 polímeros obtidos com aumento de 1Kx e 30Kx, (b) aerógrafo utilizado para fiação a sopro e (c) fotografia de filme de PCL obtido e em destaque a micrografia local das fibras. Fonte: Retirado de TUTAK, W. et al (2013) [95].

O aerógrafo foi ligado a gás nitrogênio com pressão de 241 kPa (0,00241 bar) a distância entre o bico e o alvo foram mantidos constantes a 20 cm para todas as experiências. Quanto as comparações, ambas as técnicas são capazes de produzir nanofibras em larga escala, nanofibras obtidas via aerografia apresentam-se frequentemente mais alinhadas, que continham até 100 fios por grupo com morfologia identificas à eletrofiação. (Fig.19b)

Os diâmetros das fibras de PS, PDLA, pDTEc e PCL foram em média de 643nm, 420nm, 88nm, 79nm e 185nm respectivamente, com concentrações a inferiores a 15% em massa. A porosidade do material obtido variou entre 77-95%, enquanto as fibras obtidas por eletrofiação apresentaram uma porosidade de 67%, além das fibras obtidas serem mais economicamente viável, mais fácil manuseio e seguro. O trabalho ainda verifica a vantagem de se utilizar a técnica de pintura, uma vez que a mesma pode ser mais facilmente depositada em superfície irregulares, o que potencializando sua utilização (Fig.19c).

Jin, T. e colaboradores [86] utilizaram o aerógrafo em seu trabalho para facilitar a produção em escala de proteínas recombinantes em plantas. A otimização de parâmetros envolvidos no processo de bombardeamento, a partir de vetores baseado em vírus foi utilizada para se elevar o nível de expressão genética da planta, o que posteriormente veio facilitar uma produção escalonada de proteínas recombinantes em plantas.

Uma adaptação do aerógrafo de dupla ação com um dispositivo de fluxo de ar clinicamente aprovado e estéreis foi utilizado com uma pressão de 1bar a uma distância de trabalho de 2 cm no trabalho de Winndt, T.S. e colaboradores [87] a fim de pulverizar cola de fibrina celular para estudo de reconstituição e recobrimento ósseo.

Nanofibras altamente porosas de PVDF foram produzidas no trabalho de Dias, G.C; Malmonge L.F. e demais colaboradores [88]. Com a utilização de um aerógrafo e compressor de ar ambos obtidos comercialmente os parâmetros experimentais otimizados em 20 cm de distância de trabalho e pressão constante de 5 bar, para amostras com 20% (m/V) obtendo nanofibras com diâmetros médios de 138 nm (Fig.20).

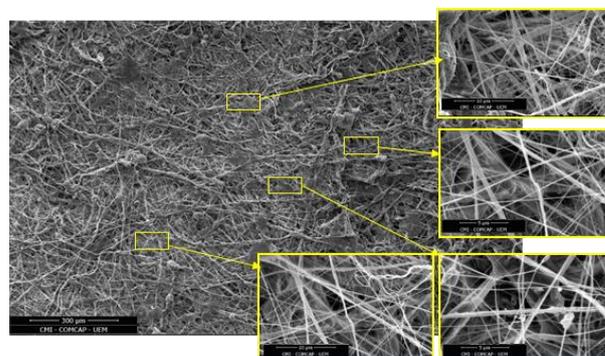


Figura 20. Micrografias MEV de Nanofibras de PVDF em diferentes regiões do material obtido via Aerografia. Fonte: Adaptado de DIAS, G.C(2019) [88].

Recentemente a obtenção de micro/nanofibras poliméricas foram viabilizadas a partir da técnica de Aerografia e utilizada para aplicação no controle de pragas agrícolas como a grafolita (ou mariposa oriental). No trabalho de Rempel S. P. [89], soluções com concentração de 0,5–15% em massa de Etileno Acetato de Vinila (EVA) em xileno: clorofórmio (96:4% em peso) foram preparadas com base no parâmetro de solubilidade do copolímero. Além micro e nanofibras obtidas os estudos relacionados 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.

Aplicações e o Cenário Atual da Pesquisa em Nanofibras Poliméricas

As propriedades únicas apresentadas, fez com que a pesquisa em rotas de obtenção, caracterização em nanofibras poliméricas tenha atraído muito atenção dos pesquisadores, principalmente nos últimos dez (10) anos, (isso de certa forma já foi reportado anteriormente) isto está relacionado com as mais diversas possibilidades de síntese e conseqüentemente a grande gama de aplicação deste material [2]. Para termos uma ideia desta possibilidade a Figura 21 apresenta as principais técnicas de obtenção de micro e nanofibras bem como as principais aplicações para este material e a Figura 22 as principais áreas de concentração destas pesquisas nos últimos quatro anos.

E ainda investigando uma perspectiva das pesquisas relacionadas as nanofibras poliméricas, mais especificamente sua obtenção por meio dos processos de Fiação em Sopro por Solução e adaptações, foi realizado um levantamento junto a página do *Web of Science* e em âmbito nacional na página do Diretório de Grupos de

Aerografia e o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de nanofibras poliméricas baseada na fiação por sopro em solução

Pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq [90,91].

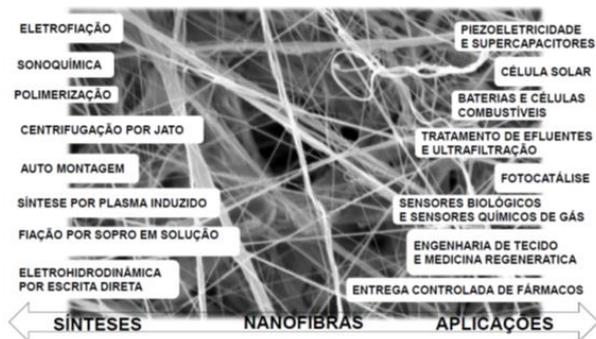


Figura 21. Sínteses e Aplicações emergentes relacionadas às nanofibras poliméricas. Fonte: Adaptado de Kenry & ChweeTeck Lim [2].



Figura 22. Principais temas relacionados em aplicação e pesquisa de nanofibras poliméricas. Fonte: Web of Science [90].

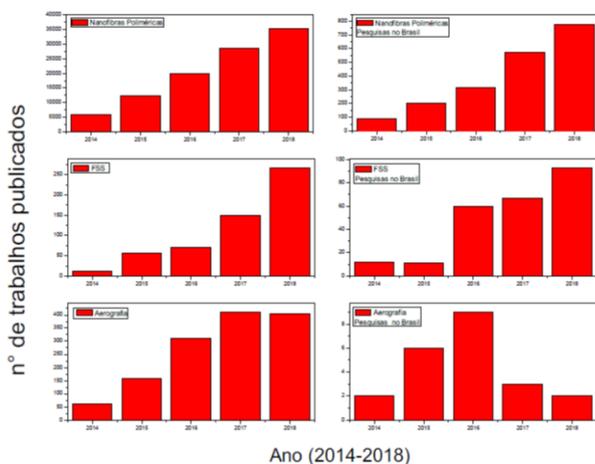


Figura 23. Resumo de publicações Internacional e Nacional para (a) Nanofibras poliméricas, (b) Fiação por Solução em Sopro-FSS e em (c) Aerografia e a utilização da técnica, ambas no período de 2014 até 2018. Fonte: Web of Science [90].

De maneira geral ao analisar a temática proposta pelo trabalho nota-se uma gama de possibilidades em temas que envolvem os nanomateriais, com destaque para ciência dos materiais e química multidisciplinar envolvendo processos de obtenção e caracterização. A Figura 23 resume o gráfico de publicações em respectivas áreas no período de 2014-2018.

O levantamento dos dados através do site Web of Science em relação as principais temáticas relacionadas são apresentados na figura 23. Observa-se

que tanto Internacional como Nacional as pesquisas envolvendo o termo Nanofibras Poliméricas apresentam um grande número de publicações, resultando em 775 publicações de pesquisadores nacionais em todo ano de 2018.

O aumento do número dessas publicações, mesmo que em menores quantidade e ao longo do mesmo período é observado em pesquisas relacionadas especificamente em obter essas nanofibras poliméricas por meio da técnica de Fiação por Sopro em Solução, totalizando 93 apenas no ano de 2018. Tal fato pode estar relacionado devido ao grande número de trabalhos associados a técnica de eletrofiação e outras citada anteriormente.

Consequentemente que por meio da utilização do aerógrafo tanto como produção de micro e nanofibras como qualquer outra utilização do aparelho ainda são muito pouco. O termo quando pesquisado apresenta um aumento considerável de trabalhos em contexto internacional, para utilização do aparelho, tanto para deposição de partículas em substratos e até otimização de fibras, porém, em trabalhos que envolvam pesquisadores brasileiros encontra-se apenas 22 trabalhos em todo o período, porém na maioria das vezes não está relacionado com a otimização de fibras ou relacionada com a técnica de FSS.

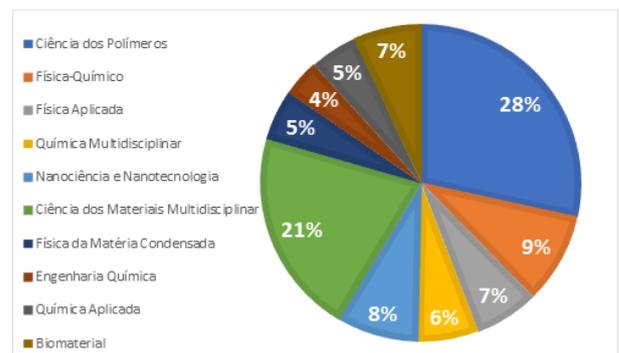


Figura 24. Distribuição das linhas de pesquisas em nanofibras poliméricas no Brasil. Fonte: Web of Science [90].

Dos trabalhos relacionados acima, as nanofibras poliméricas e a obtenção delas por meio da técnica FSS apresentam-se áreas diversificadas de concentração, com destaque para ciências dos polímeros e materiais multidisciplinares, juntas somam 49% da concentração de trabalhos, mais uma vez devido à obtenção e caracterização deste material. A distribuição das áreas em que estes trabalhos estão concentrados é apresentado na Figura 24.

De acordo com Diretório dos Grupos de Pesquisa do CNPq é possível fazer uma análise da distribuição dessas linhas de pesquisa em nanofibras poliméricas e como elas estão dispostas no cenário nacional (Fig.25a). Foram encontradas 16 ao todo, destaque para Minas Gerais com 25% (4) dos grupos, seguido de São Paulo, Paraná Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro, ambos com 13% (2) dos grupos. Destas ainda é possível fazer um levantamento de áreas abrangentes dessas linhas de pesquisa das quais se encontram esses

dois grupos (Fig. 25b), destaque para maioria dos grupos concentrados na área da Química 40% (6) e Engenharia de Materiais e Metalurgia com 20% (3).

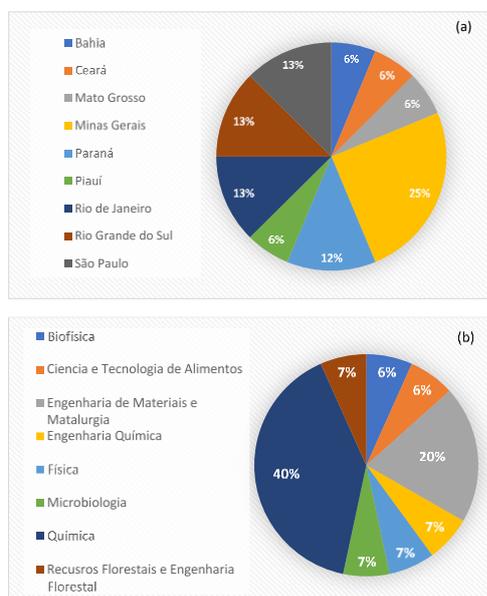


Figura 25. Distribuição das linhas de Pesquisas em Nanofibras Poliméricas por Estados em (a) e por área de concentração em (b). Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa- CNPq [91].

O desenvolvimento tímido de trabalhos nesta área, pode estar relacionado com a pouca demanda de grupos e linhas específicas para obtenção deste material. Ainda de acordo com Diretório dos Grupos de Pesquisa refinando as buscas para grupos de pesquisas que utilizem da FSS foram encontrados apenas 3 de pesquisa, entre eles estão: (1) O grupo de Desenvolvimento de Nanofibras Cerâmicas e (2) Produção de micro e nanofibras de polímeros para liberação controlada de princípios ativos, ambos relacionados a materiais aplicados a biosistemas e pertencentes ao UFPB e (3) Desenvolvimento e caracterização de blendas, compósitos e nanocompósitos poliméricos da Unesp, campus de Ilha Solteira-SP.

Existem pouquíssimos trabalhos publicados que envolvam esta técnica, ou adaptação da técnica de Fiação por Sopros em Solução, principalmente em âmbito nacional, todavia chegar a uma conclusão definitiva se este método será eficiente a ponto de substituir tanto a eletrofiação como a FSS de bancada, ambas atualmente as mais empregadas. Ainda é muito precoce, entretanto, através das análises citadas anteriormente fica evidente que são necessárias pesquisas e desenvolvimentos dessa nova forma de produção, e mais evidente ainda que a mesma se torna muito promissora nas produções de nanofibras poliméricas.

Conclusões

Os avanços das pesquisas relacionadas à otimização de nanofibras poliméricas veem promovendo avanço e desenvolvimento tecnológico considerável, o aumento de trabalhos acadêmicos, mesmo que tímida sobre a obtenção, caracterização e aplicação deste

material tem considerável crescimento. Tal fato pode estar relacionado justamente pela gama de possibilidades de aplicações, versatilidade na produção e principalmente por ser tratar de uma área muito promissora.

Por mais que a técnica de eletrofiação, suas adaptações com introduções de componentes um tanto que complexas sejam ainda predominantes na maioria dos trabalhos, elas apresentam várias desvantagens quando comparadas a técnicas mais simples, por exemplo, com a própria técnica da Fiação por Sopros e Solução enfatizada no trabalho.

Todavia a FSS a partir e sua adaptação por meio do aerógrafo e sua utilização para obtenção de nanofibras é uma técnica ainda muito mais recente, porém com grande potencial tecnológico, principalmente devido a suas rápida e versátil taxas de produção de fibras, maiores que as técnicas antecessoras.

A nova metodologia pode ampliar investigações de estudos de outra natureza. Juntamente com os fatos citados, é notável a possibilidade de acompanhar uma tendência de sua utilização. Isso pode estar relacionado com um número considerável de modelos de aerógrafos e esta ser aplicável em diferentes espécies de polímero e a otimização das nanofibras. Assim é evidentemente que ainda há muito espaço para novos trabalhos e melhorias da técnica para aplicações nas mais diversas áreas.

Agradecimentos

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa e aos colegas e parceiros membros do trabalho no Campus da Unesp em Ilha Solteira e aos parceiros da Universidade Estadual de Maringá

Referências

- [1] Huanga, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotakic, M., Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. V.63(15). p.2223-2253. 2003.
- [2] Kenry, Lim T., C. Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science*. n.70 p.1-17. 2017
- [3] Gopal, R.; Kaur, S.; Ma, Z.; Chan, C.; Ramakrishna, S.; Matsuura, T. Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science*, Amsterdam, v. 281, p.581-586, 2006.
- [4] Trindade, R. S. Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração. 2010. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2010. Fd
- [5] Wolf, C.; Tscherner, M.; Köstler, S. Ultra-fast opto-chemical sensors by using electrospun nanofibers as sensing layers. *Sensors And Actuators B: Chemical*, Amsterdam, v. 209, p.1064-1069, mar. 2015.
- [6] Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E.; Paula, G. F.; PiccianI, P. H. S.; Medeiros, E. S.; Mattoso, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II:

Aplicações e perspectivas. *Polímeros*, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.

[7] Martins, A.; Araujo, J. V.; Reis, R. L.; Neves, N. M. Electrospun nanostructured scaffolds for tissue engineering applications. *Nanomedicine*, London, v. 2, n. 6, p. 929-942, 2007.

[8] Liao, S.; Li, B.; Ma, W.; Wei, H.; Chan, C.; Ramakishna, S. Biomimetic electrospun nanofibers for tissue regeneration. *Biomedic Materials*, Bristol, v. 1, n. 3, p. R45-R53, 2006.

[9] Hassanzadeh P, Kharaziha M, Nikkhah M, Shin SR, Jin J, He S, et al. Chitinnanofiber micropatterned flexible substrates for tissue engineering. *J Mater Chem B* 2013;1:4217–24.

[10] Shah S, Yin PT, Uehara TM, Chueng STD, Yang L, Lee KB. Guiding stem cell differentiation into oligodendrocytes using graphene-nanofiber hybrid scaffolds. *Adv Mater* 2014;26:3673–80.

[11] Yang X, Zou W, Su Y, Zhu Y, Jiang H, Shen J, et al. Activated nitrogen-doped carbon nanofibers with hierarchical pore as efficient oxygen reduction reaction catalyst for microbial fuel cells. *J Power Sources* 2014;266:36–42.

[12] Shang M, Wang W, Sun S, Gao E, Zhang Z, Zhang L, et al. The design and realization of a large-area flexible nanofiber-based mat for pollutant degradation: an application in photocatalysis. *Nanoscale* 2013;5:5036–42.

[13] Cheng L, Ma SY, Wang TT, Li XB, Luo J, Li WQ, et al. Synthesis and characterization of SnO₂ hollow nanofibers by electrospinning for ethanol sensing properties. *Mater Lett* 2014;131:23–6.

[14] Wu Q, Tran T, Lu W, Wu J. Electrospun silicon/carbon/titanium oxide composite nanofibers for lithium ion batteries. *J Power Sources* 2014;258: 39–45.

[15] Liu Y, Zhao L, Li M, Guo L. TiO₂/CdSe core-shell nanofiber film for photoelectrochemical hydrogen generation. *Nanoscale* 2014;6:7397–404.

[16] Shi H, Zhou M, Song D, Pan X, Fu J, Zhou J, et al. Highly porous SnO₂/TiO₂ electrospun nanofibers with high photocatalytic activities. *Ceram Intern* 2014;40:10383–93.

[17] Liao Y, Li XG, Hoek EMV, Kaner RB. Carbon nanotube/polyaniline nanofiber ultrafiltration membranes. *J Mater Chem A* 2013;1:15390–6.

[18] Wang Y, Zhang X, He X, Zhang W, Zhang X, Lu C. In situ synthesis of MnO₂ coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue. *Carbohydr Polym* 2014;110:302–8.

[19] Ayad MM, Salahuddin NA, Minisy IM, Amer WA. Chitosan/polyaniline nanofibers coating on the quartz crystal microbalance electrode for gas sensing. *Sens Actuators B* 2014;202:144–53.

[20] Zhao R, Li X, Sun B, Zhang Y, Zhang D, Tang Z, et al. Electrospun chitosan/sericin composite nanofibers with antibacterial property as potential wound dressings. *Int J Biol Macromol* 2014;68: 92–7.

[21] Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials*, Weinheim, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

[22] Wu, N., Wei, H. H., Zhang, L. Z. Efficient removal of heavy metal ions with biopolymer template synthesized mesoporous titania beads of hundreds of micrometers size, *Environmental Science & Technology* 46 (2012) 419–425.

[23] Lan, S. H., Ju, F., Wu X. W. Treatment of wastewater containing EDTA Cu(II) using the combined process of interior microelectrolysis and fenton oxidation-coagulation, *Separation and Purification Technology* 89 (2012) 117–124.

[24] Rashidi, F., Sarabi, R. S., Ghasemi, Z., Serif, A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO₂, *Superlattices and Microstructures* 48 (2010) 577–591.

[25] Machado, R. L. Despirogenação de soluções de imunoglobulina G humana: adsorção de endotoxinas em membrana de quitosana. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP. 2003

[26] Armoa, M. H., Junior, M. J. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. *Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal*, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011. ISSN 2178-9436.

[27] Morandi, C. G. Síntese, Caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais. (2011) 54f. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2011.

[28] Mohammad A.W., Teowa, Y. H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination* n.356 p.226–254.2015

[29] Bhardwaj, N.; Kundu, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, p. 325–347, 2010. LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials*, Weinheim, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

[30] Bhardwaj, N.; Kundu, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, p. 325–347, 2010.

[31] Doshi, J.; Reneker, D.H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, 35, p 151-160, 1995

[32] Bian, S; Jayaram, S.; Cherney, E.A. Electrospinning as a new method of preparing nanofilled silicone rubber composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 19, n° 3; 2012.

[33] Costa, R.G.F.; Oliveira, J.E.; Paula, G.F.; Picciani, P.H.; Medeiros, E.S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L.H.C. Eletrofiação de Polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 22, n° 2, p. 170-177, 2012.

[34] Yarin, A.L.; Koombhongse, S.; Reneker, D.H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, vol 90, n° 9, p 4836-4846, 2001.

[35] Oktay, B.; Apohan, N.K.; Kuruca, S.E. Fabrication of nanofiber mats from electrospinning of

functionalized polymers. *Materials Science and Engineering*, 64, 2014

[36] Greiner, A.; Wendorff, J.H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie – International Edition*, vol. 46, p. 5670 – 5703, 2007.

[37] SITE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. Bioplásticos de fibras vegetais se equiparam à fibra de carbono. 13/04/2011. Online. Disponível em www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=bioplasticos-fibras-vegetais. Capturado em 15/08/2013.

[38] Teo, W.E.; Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 17, p 89–106, 2006.

[39] Almeida, R.S.; Boery, M.N.O.; Barra, G.M.O.; d'Ávila, M.A. Processo de eletrofação por aplicação de CA do polímero poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF. 7º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Natal-RN, 2012.

[40] Frenot, A.; Chronakis, I.S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, p. 64–75, 2003.

[41] Guerrini, L.M.; Branciforti, M.C.; Bretas, R.E.S. Eletrofação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n° 4, p. 286-293, 2006.

[42] Costa, L. M. M.; Bretas, R. E. S.; Gregório, R. Jr. Effect of solution concentration on the electrospray/electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF. *Materials Sciences and Applications*, Irvine, v. 1, p. 247-252, 2010.

[43] Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A.G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue Engineering*, New Rochelle, v. 12, p. 1197-1211, 2006.

[44] Nasir, M.; Matsumoto, H.; Danno, T.; Minagawa, M.; Irisawa, T.; Shioya, M.; Tanioka, A.; Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Hoboken, v. 44, n. 5, p. 779-786, 2006.

[45] Hu, X., Zhang, X., Shen, X, LI H, Takai O, Saito N. Plasma-induced synthesis of CuOnanofibers and ZnO nanoflowers in water. *Plasma Chem Plasma Process*.v.34n.11p29–39. 2014

[46] Ren L, Ozisik R, Kotha SP, Underhill PT. Highly efficient fabrication of polymernanofiber assembly by centrifugal jet spinning: process and characterization. *Macromolecules* 2015;48:2593–602.

[47] Huang Y, Duan Y, Ding Y, Bu N, Pan Y, Lu N, et al. Versatile, kinetically controlled, high precision electrohydrodynamic writing of micro/nanofibers. *Sci Rep* 2014;4(5949):1–9.

[48] Park JU, Hardy M, Kang SJ, Barton K, Adair K, Mukhopadhyay Dk Lee CY, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat Mater* 2007;6:782–9.

[49] Wongpajan R., Thumsorn S., Inoya, H., Okoshi, M., Hamada, H. Development of Cotton Candy Method

for High Productivity Polypropylene. *Fibers Webs. Fibers and Polymers* 2018, Vol.19, No.1

[50] Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. Solution blow spinning. 2010. US Patent, 0062.08.

[51] Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; ORTS, W. J.; Mattoso, L. H.C. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, Hoboken, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

[52] Behrens, A.M, Casey B.J., Sikorski, M.J., WU K. L., Tutak, WO., Sandler, A. D., Kofinas, P. In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning. *American Chemical Society Macro Letters*.v.3 p.249–54. 2014

[53] Daristotle, J. L., Behrens A. M., Sandler, A.D., Kofinas P., A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 34951–34963

[54] Oliveira, J. E.; Moraes, E. A.; Costa, R. G. F.; Afonso, A. S.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Medeiros, E. S. Nano and submicrometric fibers of Poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. *Journal of Applied Polymer Science*, Hoboken, v.112, n. 5, p. 3396-3405. 2011.

[55] Zadorosny, L. Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli (fluoreto de vinilideno) – (PVDF) obtidos pela técnica de fação por sopro em solução. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado)–Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP. Ilha Solteira, 2013.

[56] Dias G.C., Zadorosny, L., Sanches, A.O., Malmonge, L.F. Produção microfibras magnéticas de Poli(fluoreto de vinilideno) e Hexaferrita de Bário-(PVDF/ BaFe12O19), obtidos pela técnica de fação por sopro de solução (FSS). *Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales*. v.19. n.1.p.10-19. 2018.

[57] Li, L.; Kang, W.; Zhao, Y.; Li, Y.; Shi, J.; Cheng, B. Preparation of Flexible Ultra-Fine Al2O3 Fiber Mats via the Solution Blowing Method. *Ceram. Int.* 2015, 41 (1), 409–415.

[58] Cheng, B.; Tao, X.; Shi, L.; Yan, G.; Zhuang, X. Fabrication of ZrO2 Ceramic Fiber Mats by Solution Blowing Process. *Ceram. Int.* 2014, 40 (9), 15013–15018.

[59] Shi, S.; Zhuang, X.; Cheng, B.; Wang, X. Solution Blowing of ZnO Nanoflake-Encapsulated Carbon Nanofibers as Electrodes for Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1 (44), 13779.

[60] Jia, K.; Zhuang, X.; Cheng, B.; Shi, S.; Shi, Z.; Zhang, B. Solution Blown Aligned Carbon Nanofiber Yarn as Supercapacitor Electrode. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2013, 24 (12), 4769–4773.

[61] Farias, R. M. DA C.; Menezes, R. R.; Oliveira, J. E.; Medeiros E. S. Production of Submicrometric Fibers of Mullite by Solution Blow Spinning (SBS). *Mater. Lett.* 2015, 149, 47–49.

[62] Rotta, M.; Zadorosny, L.; Carvalho, C. L.; Malmonge, J. A.; Malmonge, L. F.; zadorosny, R. YBCO

Ceramic Nanofibers Obtained by the New Technique of Solution Blow Spinning. *Ceram. Int.* 2016, 42 (14), 16230–16234.

[63] Dias, Y. J., Gimenes C.T., Torres, S. A. P. V., Malmonge, J. A. • Gualdi, A. J., de PAULA, F. R. . PVDF/Ni fibers synthesis by solution blow spinning technique. *J Mater Sci: Mater Electron* (2018) 29:514–518 DOI 10.1007/s10854-017-7941-z

[64] Costa, D. L.; Leite, R. S.; Neves, G. A.; Santana, L. N. D. L.; Medeiros, E. S.; Menezes, R. R. Synthesis of TiO₂ and ZnO Nano and Submicrometric Fibers by Solution Blow Spinning. *Mater. Lett.* 2016, 183, 109–113.

[65] Soltan, M. A. A. An investigation into the history of the airbrush and the impact of the conservation treatment of airbrushed canvas paintings. Doctoral thesis, Northumbria University. 2015.

[66] PUBLICADOS BRASIL. Arte primitiva mesmo–Arqueologia. (2014). Disponível em <http://publicadosbrasil.blogspot.com.br/2014/05/arte-primitiva-mesmo-arqueologia.html> Acesso em 14 de março de 2017.

[67] Coutinho R., Pinturas de Lascaux. (2011) Disponível em <http://cultura.culturamix.com/arte/pinturas-de-lascaux> Acesso em 15 de março de 2017.

[68] Penaluna, A. A critical investigation into the origins and development of the airbrush - 1878-1906. Unpublished Doctoral Thesis. Swansea Institute, University of Wales. 2003.

[69] Penaluna, A. The World's First Airbrush. (2001). Disponível em <http://airbrushventuri.com.au/wordpress/wp-content/uploads/2011/09/History-of-the-first-Airbrush.pdf> Acesso em 15 de março de 2017.

[70] SCHWEIZER, M., GOSDAL, A.; PEREIRA C. Tipos de Aerógrafos. (2002). Disponível em <http://www.spmodelismo.com.br/material/aerografo/tip os.php>. Acesso em 14 de março de 2017.

[71] Tutak, W., Gelven, G., Markle, C. and Palmer, X.-L. (2015), Rapid polymer fiber airbrushing: Impact of a device design on the fiber fabrication and matrix quality. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42813, doi:10.1002/app.42813

[72] Hoffman, K.; Skrtic, D.; Sun, J.; Tutak, W. Airbrushed Composite Polymer Zr-ACP Nanofiber Scaffolds with Improved Cell Penetration for Bone Tissue Regeneration. *Tissue Eng., Part C* 2015, 21 (3), 284–291.

[73] Vak, D., Kim, S.S., JO, J., Oh, S.H., Na, S. I., Kim, J., Kim, D.Y., Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low- cost power generation. *Applied. Physics. Letters.* v.91 p.081102–081104. 2007

[74] Giroto, C., Rand, B.P., Genoe, J., Heremans, P. Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* v.93 p.454–458. 2009

[75] Green, R., Morfa, A., Ferguson, A.J., Kupidakis, N., Rumbles, G., Shaheen, S.E. Performance

of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by air- brush spray deposition. *Applied Physics. Letters.* v. 92 p033301–033303. 2008

[76] Na, S.I., Yu, B-K., Kim, S-S., Vak, D., K. S., Yeo J.S., Kim, D-Y. Fully spray-coated ITO-free organic solar cells for low-cost power generation, *Solar Energy Materials & Solar Cells* v.94 p.1333–1337. 2010

[77] Steele A, Bayer I, Loth E. Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization *Nano Letters.* v. 9(1) p.501-505. 2008.

[78] Pham, V.H., Cuong, T.V, Hur, S.H., Shin, E.W., Kim, J.S., Chung, J.S., Kim, E.J. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. *Carbon.* v.48(7) p.1945-1951. 2010.

[79] Kern, N.G, Behrens A. M, Srinivasan P, Rossi, C.T., Daristotle, J.L, Kofinas, P. Sandler A. D. Solution blow spun polymer: A novel preclinical surgical sealant for bowel anastomoses. *Journal of Pediatric Surgery.*v.52(8) 2017p.1308-1312. 2017

[80] Susanna G., Salamandra, L., Brown, T. M., di Carlo, A., Brunetti, F., Reale, A. Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* v.95 p. 1775–1778. 2011.

[81] Lahlou, H., Vilanova, X., Fierro V., Celzard, A., Llobet E., Correig X. Preparation and characterisation of a planar pre-concentrator for benzene based on different activated carbon materials deposited by air-brushing. *Sensors and Actuators B* v.154 p.213–219. 2011.

[82] González-benito, J. Teno J., González-gaitano G., Xu, S., Chiang, M.Y. PVDF/TiO₂ nanocomposites prepared by solution blow spinning: Surface properties and their relation with S. Mutans adhesion. *Polymer Testing* v.58. p.21-30. 2017.

[83] Srinivasan S, Chhatre S.S., Mabry, J. M., Cohen RE, Mckinley GH. Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces. *Polymer.* v. 52(14). p.3209-18. 2011.

[84] Vural, M.; Behrens, A. M.; Ayyub, O. B.; Ayoub, J. J.; Kofinas, P. Sprayable Elastic Conductors Based on Block Copolymer Silver Nanoparticle Composites. *American Chemical Society Nano.* v.9 (1) p.336–344. 2015.

[85] Tutak, W.; Sarkar, S.; Lin-gibson, S.; Farooque, T. M.; Jyotsnendu, G.; Wang, D.; Kohn, J.; Bolikal, D.; Simon, C. G. The Support of Bone Marrow Stromal Cell Differentiation by Airbrushed Nanofiber Scaffolds. *Biomaterials.* v.34 (10) p. 2389–2398. 2013.

[86] Jin, T., Wang, J., Zhu, X, Xu, Y, Zhou, X, Yang, L. A new transient expression system for large-scale production of recombinant proteins in plants based on air-brushing an Agrobacterium suspension. *Biotechnology Reports.* v. 6 p.36–40. 2015.

[87] de Windt T.S., Vonk L.A., Buskermolen J.K., Visser J., Karperien M. Bleys, R.L.A.W, Dhert , W.J.A., Saris D.B.F. Arthroscopic airbrush assisted cell implantation for cartilage repair in the knee: a controlled

laboratory and human cadaveric study. Osteoarthritis and Cartilage v. 23 p.143-150. 2015.

[88] Dias, G.C., Cellet, T.S.P., Santos. M. C., Sanches, A. O., Malmonge, L.F. PVDF Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning With use of a Commercial Airbrush. Journal of Polymer Research accept February 2019 <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1731-7> (Articles in press)

[89] REMPEL, S. P. Obtenção de micro/nanofibras poliméricas por fiação por sopro :parâmetros e aplicação no controle de pragas agrícolas (2018).76 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

[90] WEB OF SCIENCE (2018). Results Analyse. Disponível em: http://apps-webofknowledge.ez79.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=5Dm987PDyZiELjfRzoi&preferencesSaved=. Acesso em: 21 de Janeiro de 2019.

[91] Diretório dos Grupos de Pesquisa- CNPq. Disponível em: <http://lattes.cnpq.br/web/dgp> Acesso em: 22 de Janeiro de 2019.