



Universidade Federal de Alagoas
Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Materiais

EDU GRIECO MAZZINI JUNIOR

**NANOFIBRAS FLUORESCENTES À BASE DE POLICAPROLACTONA E
DERIVADOS DE DANSILA PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS
LATENTES.**

Maceió - AL
2020

EDU GRIECO MAZZINI JUNIOR

**NANOFIBRAS FLUORESCENTES À BASE DE POLICAPROLACTONA E
DERIVADOS DE DANSILA PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS
LATENTES.**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Materiais, para obtenção do título de doutor.

Orientadora: Prof^a. Dra. Adriana Santos Ribeiro.

Coorientadora: Prof^a. Dra. Lígia Maria Manzine Costa.

Maceió - AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

M477n Mazzini Júnior, Edu Grieco.

Nanofibras fluorescentes à base de policaprolactona e derivados de dansila para revelação de impressões digitais latentes / Edu Grieco Mazzini Júnior. – 2020.

159 f. : il., figs. e tabs. color.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro

Coorientadora: Lígia Maria Manzine Costa.

Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 139-159.

1. Nanofibras. 2. Fluorescência. 3. Policaprolactona. 4. Eletrofição. 5. Impressões digitais. I. Título.

CDU: 620.3

Edu Grieco Mazzini Junior

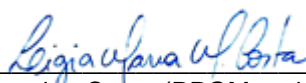
**NANOFIBRAS FLUORESCENTES À BASE DE
POLICAPROLACTONA E DERIVADOS DE DANSILA PARA
REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 20 de Outubro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



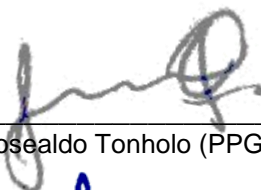
Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro (PPGMateriais/UFAL - Orientadora)



Prof^a. Dr^a. Lígia Maria Manzine Costa (PPGMateriais/UFAL - Coorientadora)



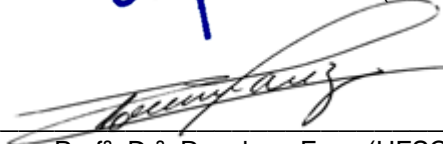
Prof^a. Dr^a. Camila Braga Dornelas (PPGMateriais/UFAL)



Prof. Dr. Josealdo Tonholo (PPGMateriais/UFAL)



Prof^a. Dr^a. Rusiene Monteiro de Almeida (PPGMateriais/UFAL)



Prof^a. Dr^a. Roselena Faez (UFSCar)



Prof^a. Dr^a. Rosanny Christhinny da Silva (IFAL)

Dedico esta tese ao meu filho, Martin.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha companheira, Raquel, e ao meu filho, Martin, pelo permanente incentivo. Agradeço ainda a paciência e amor demonstrados, principalmente nos meus momentos mais difíceis. Obrigado por me fazerem tão feliz.

À minha mãe, Sandra, pelo apoio, amor e dedicação. Você sempre será o meu exemplo. Obrigado por fazer de mim quem eu sou.

À Professora Adriana Santos Ribeiro pela oportunidade proporcionada, pela amizade demonstrada e contribuições para o meu crescimento pessoal e profissional. Agradeço ainda pelo seu exemplo de ser um professor por excelência.

À Professora Lígia Maria Manzine Costa, pela atenção disponibilizada e pela ajuda preciosa dada ao desenvolvimento do meu trabalho. O meu muito obrigado.

À Daniele, Ana, Antônio, Sara e Bento, pelos momentos de alegria. Sem vocês tudo seria mais difícil.

À amiga e colega Juliana Donato de Almeida Cantalice, pela amizade, companheirismo e ótima convivência proporcionada durante o doutorado.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa do Laboratório de Polímeros Condutores, Eletrocromáticos e Fluorescentes – LPCEIF/UFAL, pelo compartilhamento de experiências.

Ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e seus professores, que contribuíram para o meu crescimento científico e humano;

À Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O presente trabalho descreve o processo de desenvolvimento de nanofibras dotadas de fluorescência, a partir de solução polimérica à base de policaprolactona (PCL) com adição de derivados de dansila, produzidas pelo método de eletrofiação e caracterizadas por análises morfológicas, estruturais, térmicas e de fluorescência. A metodologia empregada possibilitou o desenvolvimento de mantas homogêneas, compostas por conjuntos de nanofibras uniformes, além da presença de particularidades distintas relacionadas ao tipo de fluoróforo incorporado (Dansil Cadaverina, Dansil Glicina e Dansil Cloreto). As melhores condições experimentais para formação de nanofibras lisas e sem defeitos estruturais foram encontradas com 2% da concentração de fluoróforo (Dansil Cadaverina e Dansil Glicina), distância de trabalho entre o capilar metálico e o coletor de 120 milímetros, com tensão aplicada de 17 kV. Em relação as propriedades luminescentes, as mantas eletrofiadas com adição de Dansil Glicina apresentaram desempenho superior em até 64% no que diz respeito a intensidade relativa da fluorescência, se comparadas as mantas produzidas com a incorporação de Dansil Cadaverina. A partir das propriedades identificadas nas amostras produzidas, foi possível projetar novas aplicações para as nanofibras fluorescentes, produzidas pelo processo de eletrofiação. Desta forma, os resultados obtidos revelaram-se promissores para a aplicação na ciência forense, visto que o estudo desenvolvido forneceu uma estratégia conveniente para o aprimoramento do contraste visual de impressões digitais latentes em superfícies metálicas quando expostas à luz ultravioleta. Essa abordagem inovadora permite a visualização de imagens dactiloscópicas com alta definição, reconhecimento dos padrões de cristas, distinção de classe de impressão digital e pontos singulares. Portanto, a eletrofiação da manta fluorescente em superfícies metálicas, desenvolvida no presente estudo, surge como técnica complementar para revelação de impressões digitais latentes, devido principalmente a qualidade da imagem revelada, a facilidade do processamento da técnica de eletrofiação e o seu relativo baixo custo operacional.

Palavras-chave: Eletrofiação. Policaprolactona. Fluorescência. Design. Ciência Forense.

ABSTRACT

This work describes the process of developing nanofibers endowed with fluorescence from a polymer solution based on polycaprolactone (PCL) with the addition of dansyl derivatives, produced through the electrospinning method and characterized by morphological, structural, thermal and fluorescence analyses. The employed methodology enabled the development of homogeneous mats, composed of sets of uniform nanofibers, in addition to distinct particularities related to the type of incorporated fluorophore (Dansylcadaverine, Dansylglycine and Dansyl Chloride). The best experimental conditions for the formation of smooth nanofibers without structural defects were found with 2% of the fluorophore concentration (Dansylcadaverine and Dansylglycine), a working distance between the metallic capillary and the collector of 120 mm, and an applied voltage of 17 kV. Regarding the luminescent properties, the electrospun mats with the addition of Dansyl Glycine showed a performance that was up to 64% superior with respect to the relative intensity of the fluorescence when compared to the mats produced with the incorporation of Dansyl Cadaverine. Based on the properties identified in the produced samples, it was possible to design new applications for the fluorescent nanofibers produced by the electrospinning process. As such, the obtained results proved to be promising for applications in forensic science, since the developed study provided a convenient strategy for the improvement of visual contrast of latent fingerprints on metal surfaces when exposed to ultraviolet light. This innovative approach allows for the visualization of dactyloscopic images with high definition, ridge pattern recognition, fingerprint class distinction and unique points. The electrospinning of the fluorescent mat on metallic surfaces developed in this study, therefore, emerges as a complementary technique for revealing latent fingerprints due mainly to the quality of the developed image, the processing ease of the electrospinning technique and its relatively low operational cost.

Keywords: Electrospinning. Polycaprolactone. Fluorescence. Design. Forensic Science.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática da configuração básica para eletrofiação.....	25
Figura 2: movimento de chicote e formação do cone de Taylor na ponta da agulha. ...	26
Figura 3: ramificações do jato durante a eletrofiação.	27
Figura 4: micrografia de nanofibras com a formação de <i>beads</i>	31
Figura 5: aplicações encontradas para nanofibras poliméricas.	40
Figura 6: estrutura química e reação de polimerização da policaprolactona (PCL).	42
Figura 7: Espectro de absorvância normalizada (escala vertical esquerda) e fotoluminescência (escala vertical direita) de fibras F8BT (linhas contínuas vermelhas) e filmes (símbolos pretos abertos).	54
Figura 8: Prospecção patentária do processo de eletrofiação e sua relação com o Design (quantificação das patentes identificadas).	63
Figura 9: Distribuição das áreas e aplicações para relação entre o processo de eletrofiação, policaprolactona, fluorescência e design.	67
Figura 10: sistema de eletrofiação utilizado.	71
Figura 11: amostra com formação de fibras.....	76
Figura 12: microscopia das mantas eletrofiadas à base de PCL (M-PCL), em escala de 141 μm , revelando a formação de <i>beads</i> para a tensão aplicada de 12kV (a), 15kV (b), 17kV (c) e 20kV (d).	80
Figura 13: microscopia da manta eletrofiada com a presença de Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2), em escala de 141 μm , revelando a formação de <i>beads</i> para a tensão aplicada de 20kV.	83
Figura 14: microscopia das mantas eletrofiadas à base de PCL e Dansil Cadaverina (5%) (M-DnsCad-5), em escala de 141 μm , revelando a formação de <i>beads</i> para a tensão aplicada de 12kV (a), 15kV (b), 17kV (c) e 20kV (d).	84
Figura 15: microscopia das mantas eletrofiadas à base de PCL e Dansil Glicina (5%) (M-DnsGly-5), em escala de 141 μm , revelando a formação de <i>beads</i> para a tensão aplicada de 12kV (a), 15kV (b), 17kV (c) e 20kV (d).	89
Figura 16: espectros de FTIR para amostras de PCL (M-PCL).	101
Figura 17: espectros de absorção na região do infravermelho da manta eletrofiada de PCL (M-PCL) - (a); manta de PCL e 2% Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2) – (b); manta PCL e 5% Dansil Cadaverina (M-DnsCad-5) – (c); manta de PCL e 2% Dansil Glicina (M-DnsGly-2) – (d); manta de PCL e 5% Dansil Glicina (M-DnsGly-5) – (e).	102
Figura 18: espectros de absorção na região do infravermelho da manta eletrofiada de PCL (M-PCL) – (a); do <i>casting</i> de PCL e 2% Dansil Cloreto (C-DnsClo-2) – (b); e do <i>casting</i> de PCL e 5% Dansil Cloreto (C-DnsClo-5) – (c).	103
Figura 19: curva de DSC da temperatura de fusão para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2); PCL e Dansil Cadaverina (5%) (M-DnsCad-5).	106

Figura 20: curva de DSC da temperatura de cristalização para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2); PCL e Dansil Cadaverina (5%) (M-DnsCad-5).	107
Figura 21: curva de DSC da temperatura de fusão para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2); PCL e Dansil Glicina (5%) (M-DnsGly-5). 108	108
Figura 22: curva de DSC da temperatura de cristalização para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2); PCL e Dansil Glicina (5%) (M-DnsGly-5).	108
Figura 23: curva de DSC da temperatura de fusão para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cloreto (2%) (C-DnsClo-2); PCL e Dansil Cloreto (5%) (C-DnsClo-5). 109	109
Figura 24: curva de DSC da temperatura de cristalização para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cloreto (2%) (C-DnsClo-2); PCL e Dansil Cloreto (5%) (C-DnsClo-5).	110
Figura 25: termograma DTG da manta eletrofiada à base de PCL.....	112
Figura 26: termograma DTG das mantas eletrofiadas a base de PCL e Dansil Cadaverina (2% e 5%) - (M-DnsCad-2 e M-DnsCad-5).	113
Figura 27: termograma DTG da manta eletrofiada à base de PCL e Dansil Glicina (2% e 5%) - (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5).	114
Figura 28: termograma DTG do <i>casting</i> à base de PCL e Dansil Cloreto (2% e 5%) - (C-DnsClo-2 e C-DnsClo-5).	115
Figura 29: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (M-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (vermelho) (M-DnsCad-5).	117
Figura 30: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Glicina (azul) (M-DnsGly-2); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (M-DnsGly-5).	118
Figura 31: espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (C-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (vermelho) (C-DnsCad-5).	119
Figura 32: espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 2% de Dansil Glicina (azul) (C-DnsGly-2); espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (C-DnsGly-5).	120
Figura 33: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (M-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Glicina (vermelho) (M-DnsGly-2).	121
Figura 34: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (azul) (M-DnsCad-5); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (M-DnsGly-5).	122
Figura 35: espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (C-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 2% de Dansil Glicina (vermelho) (C-DnsGly-2).	124

Figura 36: espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (azul) (C-DnsCad-5); espectro de emissão (λ_{em}) do <i>casting</i> de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (C-DnsGly-5).....	124
Figura 37: estudo comparativo sobre a intensidade relativa entre manta e <i>casting</i> ...	125
Figura 38: imagens das amostras em formato <i>casting</i> e manta eletrofiada sob irradiação UV em 366 nm.....	126
Figura 39: Imagens de impressões digitais reveladas por eletrofição a) M-DnsCad-2 em folha de alumínio, b) M-DnsCad-2 no estojo do cartucho, c) M-DnsGly-2 no estojo do cartucho e sua imagem ampliada, e d) M-DnsCad-2 na lâmina da faca de aço inoxidável sob luz ultravioleta (366 nm).	131
Figura 40: Imagem da impressão digital latente revelada por eletrofição (M-DnsCad-2) analisada pelo software Griaule® com alguns detalhes específicos. As imagens ampliadas mostram a identificação do tipo fundamental: arco, e pontos singulares: finalização da crista (vermelho) e bifurcação (verde).	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: efeitos do processamento e parâmetros de soluções na morfologia da nanofibra eletrofiada.	29
Tabela 2: propriedades da policaprolactona (PCL).	44
Tabela 3: resultados de solubilidade e facilidade de processamento por eletrofição (eletrofiabilidade) para sistemas à base de PCL (concentração de PCL= 10% em peso).	47
Tabela 4: resolução de parâmetros associados ao processo de eletrofição e suas aplicações de acordo com a literatura da área.	48
Tabela 5: Estrutura química dos derivados de dansila estudados.	56
Tabela 6: empresas fornecedoras de produtos eletrofiados para diferentes áreas de aplicação.	60
Tabela 7: áreas e aplicações do processo de eletrofição e sua relação com o design.	64
Tabela 8: áreas e aplicações do processo de eletrofição e sua relação com o design, policaprolactona e fluorescência.	65
Tabela 9: soluções preparadas para análise.	70
Tabela 10: parâmetros utilizados para o processo de eletrofição.	72
Tabela 11: parâmetros utilizados para amostras selecionadas.	77
Tabela 12: composição das amostras selecionadas para a caracterização (MEV).	78
Tabela 13: amostras submetidas à medição de FTIR.	101
Tabela 14: temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de ebulição (T_e) dos materiais que constituem o sistema polímero-solvente, conforme reportados na literatura da área.	105
Tabela 15: temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), variação de entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade ($X_c(\%)$) obtidos a partir do material desenvolvido para análise.	105
Tabela 16: (T_i) temperatura inicial de degradação; ($T_{ei(1)}$) temperatura de degradação extrapolada para primeira etapa do evento térmico; ($T_{ei(2)}$) temperatura de degradação extrapolada para segunda etapa do evento térmico; ($\Delta m_{(1)}$) perda de massa para primeira etapa do evento térmico; ($\Delta m_{(2)}$) perda de massa para segunda etapa do evento térmico; (T_f) temperatura final de degradação, das amostras analisadas a partir da análise TGA/DTG.	111
Tabela 17: valores para máxima excitação e emissão dos derivados de dansila.	116
Tabela 18: comprimento de onda para máxima emissão (λ_{em}) das amostras submetidas a espectrofluorimetria.	116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: parâmetros utilizados e resultados obtidos para o processo de eletrofiação.	75
Quadro 2: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras à base de PCL (M-PCL).	81
Quadro 3: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2).	85
Quadro 4: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cadaverina (M-DnsCad-5).	86
Quadro 5: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Glicina (M-DnsGly-2).....	90
Quadro 6: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Glicina (M-DnsGly-5).....	91
Quadro 7: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cloreto (M-DnsClo-2).	94
Quadro 8: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cloreto (M-DnsClo-5).	95
Quadro 9: comparativo do diâmetro médio das nanofibras estudadas.....	99
Quadro 10: Mantas de PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2) sob luz ultravioleta (366 nm) após o contato com proteínas e aminoácidos usados para simular os constituintes dos resíduos da impressão digital.	132
Quadro 11: Mantas de PCL e Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2) sob luz ultravioleta (366 nm) após o contato com proteínas e aminoácidos usados para simular os constituintes dos resíduos da impressão digital.....	132

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

CA	Acetato de celulose
CH ₃ OH	Metanol
CHCL ₃	Clorofórmio
DMCa	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DNS-Ca	Dansil Cadaverina
DNS-Cl	Dansil Cloreto
DNS-Gly	Dansil Glicina
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FL	Espectrofluorimetria
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
g/mol	Massa molar média
I _r	Intensidade relativa
kV	Quilovolts
mA	Miliampere
MDD	Material Driven Design
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
nm	Nanômetro
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
Pa.s	Pascal segundo
PAN	Poliacrilonitrila
PCL	Policaprolactona
PCU	Policarbonato-uretano
PEG	Poli(etilenoglicol)
PA	Poliamida
PLA	Poli(ácido láctico)
PLGA	Poli (ácido láctico-co-ácido glicólico)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)

PS	Poliestireno
PVA	Álcool polivinílico
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
PVP	Polivinilpirrolidona
PVP	Polivinilpirrolidona
T_c	Temperatura de cristalização
T_e	Temperatura de ebulição
T_{ei}	Temperatura inicial de degradação térmica extrapolada
T_f	Temperatura final de degradação
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
THF	Poliestireno/tetra-hidrofurano
T_i	Temperatura inicial da degradação térmica
T_m	Temperatura de fusão
U.A.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
X_c (%)	Grau de cristalinidade
ΔH_f	Variação de entalpia de fusão
Δm	Variação de massa
μm	Micrometro
λ_{em}	Comprimentos de onda referentes à máxima emissão
λ_{ex}	Comprimentos de onda referentes à máxima excitação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 ELETROFIAÇÃO	23
2.1.1 Parâmetros de processamento da eletrofiação	28
2.1.2 Áreas de aplicação das nanofibras	39
2.2 ELETROFIAÇÃO DA POLICAPROLACTONA (PCL).....	42
2.3 ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES	52
2.4 DESIGN E MATERIAIS.....	56
2.4.1 Design e Eletrofiação.....	59
3. OBJETIVOS	68
3.1 OBJETIVO GERAL	68
3.1.1 Objetivos específicos	68
4. MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1 MATERIAIS	69
4.2 MÉTODOS.....	69
4.2.1 Preparação da solução polimérica	69
4.2.2 Eletrofiação.....	70
4.2.2.1 Sistema de eletrofiação.....	70
4.2.2.2 Processo de obtenção das fibras	72
4.2.2.3 Processo de preparação de filmes por evaporação do solvente (<i>casting</i>)	72
4.2.3 Caracterização.....	73
4.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
4.2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	74
4.2.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	74
4.2.4.4 Termogravimetria (TGA)	74
4.2.4.5 Espectrofluorimetria (FL).....	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 ELETROFIAÇÃO	75
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	77
5.2.1 Microscopia das amostras à base de PCL (M-PCL).....	79
5.2.2 Microscopia das amostras à base de PCL e Dansil Cadaverina 2 e 5% (M-DnsCad-2 e M-DnsCad-5)	82

5.2.3 Microscopia das amostras à base de PCL e Dansil Glicina 2 e 5% (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5)	88
5.2.4 Microscopia das amostras à base de PCL e Dansil Cloreto 2 e 5% (M-DnsClo-2 e M-DnsClo-5)	92
5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	100
5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	104
5.5 TERMOGRAVIMETRIA (TGA/DTG)	110
5.6 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA (FL)	115
5.7 DESIGN ORIENTADO PELO MATERIAL	127
5.7.1 Preparação e coleta das impressões digitais	129
5.7.2 Análise das impressões digitais latentes	130
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	136
6.1 CONCLUSÃO	136
REFERÊNCIAS	139

1. INTRODUÇÃO

O cenário econômico global, orientado pela natureza das economias de livre iniciativa, fomenta a inovação em produtos e serviços como estratégia imprescindível para diferenciação e conquista de mercado. Nesse cenário altamente competitivo, o design destaca-se como ferramenta fundamental e, amplamente acessível, para a promoção da inovação, tanto em contextos científicos quanto mercadológicos, no que tange ao desenvolvimento de soluções inovadoras. O mercado oferece múltiplos produtos tecnicamente maduros, porém inseridos em ambientes saturados, portanto, é o desejo de diferenciação, de inovação, que gera as forças de mercado. (BONSIEPE, 1983; BEST, 2012; DZIOBCZENSKI, 2011; ASHBY e JOHNSON, 2014).

Um dos pilares ao qual o design fundamenta-se, refere-se à área de materiais, novos ou tradicionais. Na perspectiva do desenvolvimento de novos produtos, os materiais desempenham papel essencial no processo de concepção. “Vivemos em um mundo de materiais. São os materiais que dão substância a tudo que vemos e tocamos” (ASHBY e JOHNSON, 2014, p. 3). A estreita relação entre produtos e materiais ampliou a área de atuação do designer, o qual, além do desenvolvimento de novos produtos, sua atividade fim, também participa do processo de desenvolvimentos do “design do material” propriamente dito (MANZINI, 1993; BEYLERIAN *et al.*, 2005; FRESCARA, 2006).

No âmbito do desenvolvimento de novos produtos, são perceptíveis os esforços para a concepção de materiais funcionais, ou aprimoramento dos já existentes, a partir da manipulação das suas propriedades para atenderem necessidades específicas. Ashby e Johnson (2014) observam a evolução de aspectos que, embora em uma visão generalista, direcionam o desenvolvimento de novos materiais. Enquanto o século anterior foi caracterizado pelo desenvolvimento materiais estruturais, volumosos e tridimensionais, o cenário atual revela um direcionamento para formulação de materiais que proporcionem novas funcionalidades a partir de soluções em escala micro ou nanométrica, bidimensionais, monocamadas ou até mesmo moléculas isoladas. Neste contexto é possível vislumbrar materiais inovadores, como polímeros eletroativos, metais amorfos, novos materiais intermetálicos e cerâmicos,

espumas metálicas e materiais reticulados produzidos por micro fabricação ou tecedura tridimensional. A pesquisa de matérias que imitam a natureza de modo sutil é estimulada pelo conhecimento mais profundo da biologia celular, que sugere novas abordagens para o desenvolvimento de superfícies bioativas e biopassivas que a células podem reconhecer. Técnicas de montagem em escala nanométrica permitem a criação de soluções bidimensionais, mantas eletrofiadas, dispositivos que respondem ao movimento de um único elétron ou a um quantum de fluxo magnético (CALLISTER, 2002; ASHBY e JOHNSON, 2014).

Sob esta perspectiva, o desenvolvimento de materiais poliméricos em tamanhos nanométricos tem despertado interesse em virtude das novas propriedades associadas à escala nanométrica, as quais oferecem um amplo cenário para distintas aplicações (COSTA *et al.*, 2012). Ainda de acordo com os autores, entre as diversas geometrias advindas do processamento desses materiais, as nanofibras despontam entre as nanoestruturas que despertam interesse científico e tecnológico, devido a inúmeras vantagens, tais como, razão extremamente elevada de superfície-volume, porosidade desejável, facilidade de conformar-se a uma grande variedade de tamanhos e formas e a capacidade de controlar a composição de nanofibras para alcançar os resultados desejados a partir de suas propriedades e funcionalidade, e, portanto têm sido continuamente investigada (LIANG *et al.*, 2007).

Neste contexto, o desenvolvimento de nanofibras levou ao aprimoramento do método de eletrofiação nos anos 1990, o qual, desde então, tem se mostrado bastante apropriado para a produção destas nanoestruturas, destacando-se como uma tecnologia relativamente econômica para preparar fibras poliméricas ultrafinas. (SILL e RECUM, 2008; Costa *et al.*, 2012).

Operacionalmente, a produção de nanofibras via eletrofiação ocorre a partir de uma diferença de potencial aplicada entre uma solução polimérica confinada em um capilar metálico e um coletor aterrado. A força eletrostática induzida no sistema resulta na formação de fibras contínuas com diâmetros de alguns nanômetros. Entre diversos métodos baseados em interações eletrostáticas, a eletrofiação destaca-se atualmente como o método mais avançados no que tange à fabricação de nanofibras de alto desempenho, sendo possível fiar a partir de uma ampla variedade de polímeros, sintéticos ou

naturais. As nanofibras eletrofiadas apresentam características que as habilitam a inúmeras aplicações, como membranas de filtração, engenharia de tecidos, sistemas para controle e liberação de fármacos, roupas de proteção e aplicações biológicas, nanosensores e materiais compostos, entre outras (PHAM *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2008; SILL e RECUM, 2008; JI *et al.*, 2010; CIPITRIA *et al.*, 2011; Costa *et al.*, 2012).

A flexibilidade do processo de eletrofiação para o desenvolvimento de nanofibras fluorescentes tem motivado estudos para o aprimoramento de novas aplicações. Segundo Camposeo *et al.* (2015), diversas pesquisas demonstraram o potencial das nanofibras fluorescentes, principalmente quanto ao limite de detecção, resposta temporal e baixos custos de produção associados. Atualmente, materiais fluorescentes têm constituído a base para o desenvolvimento de dispositivos de interesse industrial, como OLEDs, diodos de luz orgânicos e marcadores fluorescentes (OLIVEIRA e TORRESI, 2000). Esse fato tem ocorrido devido às propriedades ópticas interessantes alcançadas por esses materiais, sob o ponto de vista custo/benefício, além de apresentarem maior estabilidade aumentando ainda mais a sua confiabilidade (DIAS *et al.*, 2016).

Assim sendo, o projeto busca o desenvolvimento e caracterização de uma manta dotada de fluorescência, produzida com base no processo de eletrofiação. A referida manta eletrofiada deverá ser composta de materiais fluorescentes incorporados à matriz polimérica à base de policaprolactona (PCL). De tal modo, buscar-se-á com o projeto proposto obter resultados relacionados a novas aplicações para nanofibras eletrofiadas, advindas de propriedades ópticas, assim como do design de novos produtos. Desta forma, como base tecnológica e material do estudo proposto, justifica-se a incorporação do processo de eletrofiação ao estudo, do PCL como matriz polimérica, como também dos substituintes fluorescentes à solução polimérica.

Quanto à policaprolactona (PCL), o critério de seleção baseou-se em parte na afinidade e versatilidade do referido polímero ao ser processado com sucesso via eletrofiação. Tal condição é favorável ao PCL que, de acordo com a literatura, destaca-se como o polímero mais frequentemente empregado para fabricação de mantas eletrofiadas, além da possibilidade de manipulação e associação de novas propriedades. Outro aspecto decisivo da escolha da

policaprolactona para o estudo refere-se à capacidade do material em de formar misturas miscíveis com diversos tipos de polímeros, o que torna o PCL em um bom auxiliar de processamento de polímeros (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010; CIPITRIA *et al.*, 2011; MOHAMED e YUSOH, 2015; DALL'AGNOL *et al.*, 2016).

Quanto à seleção dos materiais fluorescentes a serem incorporados na matriz polimérica, os quais, para o estudo proposto, referem-se aos derivados de dansila, mais especificamente o Dansil Cloreto, Dansil Cadaverina e Dansil Glicina. A escolha fundamenta-se nas experiências e conhecimentos adquiridos pelo Grupo de Pesquisa do Laboratório de Polímeros Condutores, Eletrocromicos e Fluorescentes – LPCEIF/UFAL, durante a preparação e desenvolvimento de diversos trabalhos científicos, onde materiais fluorescentes baseados em derivados de dansila foram sintetizados e caracterizados, como, por exemplo, o estudo desenvolvido por Silva e colaboradores (2011), o qual propôs a preparação de filmes fluorescentes baseados em derivados de dansila, preparados a partir de métodos químicos e eletroquímicos; Praxedes *et al.* (2012) investigou o efeito da irradiação UV na molhabilidade de filmes de quitosana contendo derivados de dansila; Almeida *et al.* (2013) promoveu a caracterização de um polímero conjugado fluorescente à base de dansila (PTEDG); Almeida *et al.* (2014) examinou a síntese e caracterização espectroscópica de um derivado de pirrole fluorescente, a partir de derivados de dansila, contendo grupo acceptor e doador de elétrons; Almeida *et al.* (2014) propôs o desenvolvimento de um polímero conjugado e fluorescente à base de pirrole substituído por dansila, preparado via polimerização eletroquímica. Mais recentemente, o Grupo tem buscado o desenvolvimento de soluções no campo da ciência forense, com pesquisas que abordam a detecção de explosivos e o aprimoramento das técnicas relacionadas a datiloscopia, como por exemplo o estudo desenvolvido por Costa *et al.* (2020), o qual promoveu o desenvolvimento de impressões digitais latentes em aço inoxidável a partir da eletrodeposição de sistemas de bicamada baseados em polímeros conjugados e fluorescentes.

Assim, o resultado obtido pelo o estudo proposto buscará qualificar e promover o incremento de novos conhecimentos e resultados para as pesquisas dos referidos materiais fluorescentes para o Grupo.

Desta forma, o estudo justifica-se no contexto da inovação tecnológica. Produtos evoluem por meio da inovação, novos materiais conduzem a inovação fomentando soluções inovadoras (BEYLERIAN e DENT, 2007; ASHBY e JOHNSON, 2014). Assim sendo, percebe-se que, a partir da perspectiva do design, mantas dotadas de fluorescência obtidas via eletrofiação, caracterizam-se como uma tecnologia promissora e de caráter inovador. O referido “novo material” ainda encontra-se distante do leque de materiais admitidos pelos profissionais da área do design e demais áreas da ciência, no que tange o processo de desenvolvimento de novas aplicações e produtos. Tal afirmação pode ser corroborada a partir de uma revisão patentária ou em bases de pesquisas científicas na área de estudo em questão, onde é possível detectar um número ínfimo de pesquisas descrevendo a obtenção dessa classe de materiais, além de sua associação com o design.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ELETROFIAÇÃO

O processamento de materiais poliméricos em tamanhos nanométricos tem sido objeto de pesquisa intensa devido às suas propriedades únicas, bem como das possíveis novas aplicações para tais materiais (LI e XIA, 2003; COSTA *et al.*, 2012; XUE *et al.*, 2019). Neste contexto, destaca-se o processo de eletrofiação, método progressivo, operacionalmente simples, onde fibras com diâmetros em escala micro ou nanométrica são produzidas em um campo eletrostático de alta tensão, a partir de uma variedade de materiais, principalmente soluções poliméricas naturais ou sintéticas (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; HOMAYONI *et al.*, 2009; JI *et al.*, 2011; WENDORFF *et al.*, 2012 e XUE *et al.*, 2019). Ainda de acordo com os autores, embora baseado em um conceito de obtenção de fibras relativamente antigo, o mesmo foi patenteado¹ em 1934, a técnica de eletrofiação desponta atualmente como um dos métodos mais avançados no que tange à fabricação de nanofibras de alto desempenho, devido, principalmente, à grande versatilidade do método, o qual permite a produção de nanofibras com diferentes morfologias e propriedades, a partir de simples ajustes nas variáveis do processo. Sendo, desta forma, largamente empregado no desenvolvimento de pesquisas inovadoras em vários campos tecnológicos por causa de suas especificações distintas, como nanocatalisadores, engenharia de tecidos, roupas de proteção, filtração, biomédico, farmacêutico, saúde, biotecnologia e engenharia ambiental (DEMIR *et al.*, 2004; WELLE *et al.*, 2007; KUO *et al.*, 2008; PICCIANI *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2012; AGARWAL *et al.*, 2013; PUTTI *et al.*, 2015).

O método de eletrofiação não era comercialmente aceito durante boa parte do século 20, devido principalmente a concorrência com métodos de produção de fibras poliméricas oriundas de processos baseados em desenho

¹ A técnica de eletrofiação foi patenteada em 1934 por Anton Formhals, a partir dos inícios por estudos e patenteados por J. F. Cooley (1902) e W.J. Morton (1902), com o título de *Process and apparatus for preparing artificial threads*, Cooley (1902); Morton, (1902) e Formhals, (1934).

mecânico. Somente a partir dos estudos desenvolvidos por Doshi e Reneker², durante a década de 1990, foi possível vislumbrar as potencialidades do método, como a relativa flexibilidade do processo e simplicidade para o controle da morfologia, diâmetro e porosidade das nanofibras produzidas de uma ampla gama de polímeros orgânicos, além da tecnologia empregada para a operacionalização do processo, a qual se destaca pela viabilidade econômica do equipamento necessário ao método, quanto pela execução da produção, (RENEKER e CHUN, 1996; RAMAKRISHNA *et al.*, 2005, PAPENBURG *et al.*, 2011; CIPITRIA *et al.*, 2011; JI *et al.*, 2011).

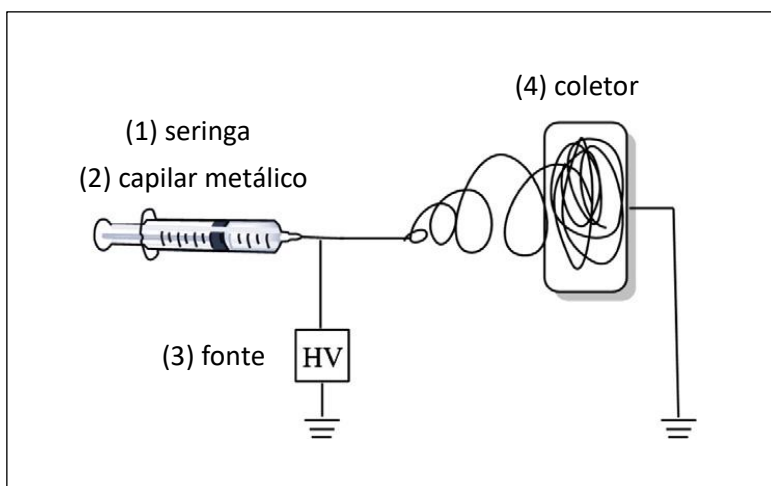
A possibilidade de obtenção de mantas constituídas de fibras ultrafinas, na ordem de nanômetros ou micrometros, com morfologia altamente porosa e grande área de superfície específica, o que permite a fácil funcionalização para várias aplicações, revela-se como uma das vantagens do processo de eletrofição (AGARWAL *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2013).

A utilização de uma alta tensão constitui o princípio básico ao qual o processo de eletrofição encontra-se alicerçado, esta tensão deve gerar um campo elétrico suficientemente alto para que as forças eletrostáticas consigam superar a tensão superficial da solução polimérica (YANG *et al.*, 2008; PATLOLLA *et al.*, 2010). Para tanto, o referido processo depende de um conjunto de equipamentos especificados para ser operacionalizado. De acordo com Ji *et al.* (2010), tais equipamentos podem ser representados a partir de quatro componentes principais, figura 1:

- Seringa (1), para armazenamento e controle da taxa de vazão da solução polimérica a ser eletrofiada;
- Capilar metálico (agulha) (2), onde é aplicado o alto campo elétrico durante a vazão da solução polimérica;
- Fonte de alta voltagem (3), responsável por ocasionar a ejeção de um jato polimérico, resultando na formação de nanofibras contínuas e sólidas.
- Coletor aterrado (4), suporte para deposição das nanofibras formadas, as quais podem ser coletadas de maneira estática ou dinâmica.

² Doshi, J.; Reneker, D.H.J.. *Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. Journal of Electrostatics*, 1995.

Figura 1: Ilustração esquemática da configuração básica para eletrospinning.



Fonte: Hu *et al.* (2014)

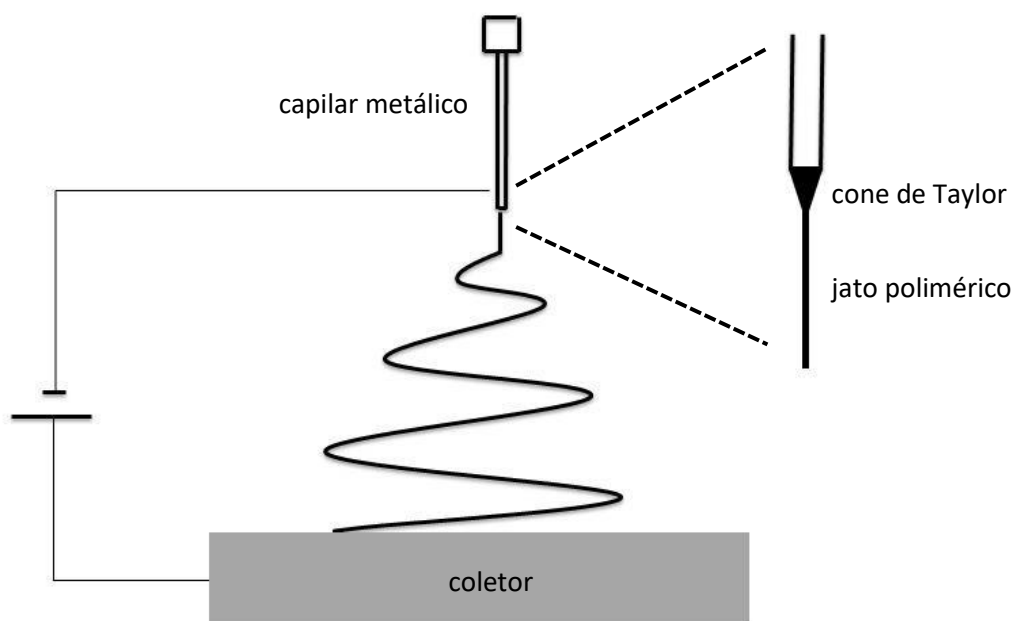
Dessa forma, a obtenção de nanofibras por eletrospinning pode ser entendida a partir de um conjunto sequencial de etapas. Em um primeiro momento ocorre a geração da gotícula seguida pela formação do cone de Taylor, segue-se a este o lançamento do filamento, sucedido pelo alongamento, solidificação e formação do fio (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; ANDRADY, 2008). A seguir serão apresentadas as principais características de cada etapa do processo de eletrospinning.

A obtenção da gotícula refere-se ao passo inicial do processo de eletrospinning. Para tanto, uma solução polimérica é bombeada a uma baixa taxa de fluxo para uma ponta capilar metálica. Na ausência de um campo elétrico aplicado, as gotículas que se formam na ponta do capilar sofrem ação da gravidade, dando início ao regime de gotejamento da solução. A referida situação ainda pode ser observada quando a solução polimérica é submetida a um campo elétrico baixo (TRIPATANASUWAN *et al.*, 2007; ANDRADY, 2008).

Ainda de acordo com os autores, quando a solução polimérica é submetida a uma alta voltagem, a força gravitacional operará em conjunto com a força elétrica presente na solução polimérica, combatendo, desta forma, a força superficial do material, o que produzirá uma redução no diâmetro da gotícula, resultando em um filamento que será atraído pelo coletor com carga oposta no sistema.

Com a geração do campo elétrico a partir da voltagem crítica aplicada, têm-se a formação do cone de Taylor³, o qual refere-se ao estiramento induzido da gotícula, já a ponto da formação do fio, até que a mesma assuma um formato cônico, onde, deste local, o jato de filamento é ejetado e submetido a instabilidades de chicoteamento devido as forças de repulsão Coulombiana. É tão somente pela morfologia cônica adotada pela gotícula polimérica, que é possível a formação de fios contínuos durante o processo de eletrofiação figura 2. (FENG, 2002; ANDRADY, 2008; OJHA *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2012).

Figura 2: movimento de chicote e formação do cone de Taylor na ponta da agulha.



Fonte: adaptado de Golin (2014)

A partir do cone de Taylor, o filamento é lançado na atmosfera em direção ao coletor aterrado. Porém, devido a diferentes concentrações de cargas entre a base e a ponta do cone, Andrady (2008) destaca que é possível observar jatos múltiplos derivando da mesma gotícula, figura 3, ao passo que apenas um deles torna-se estável e contínuo, enquanto os demais esvaneçam sem afetar o fluxo do sistema. Durante o percurso do jato em direção ao coletor, as forças de atração geradas a partir do campo elétrico aplicado no sistema, promovem o

³ Taylor, G.. *Electrospray*. *Proceedings of Royal Society of London*, Vol. A280, 1964, pp. 383-387.

estiramento e o alongamento do filamento à medida que sofre um aumento significativo da taxa de evaporação do solvente utilizado para compor a solução polimérica. Desta maneira, as nanofibras obtidas durante o processo aloca-se no coletor na forma de uma manta orientada aleatoriamente (DOSHI e RENEKER, 1995; TRIPATANASUWAN *et al.*, 2007; ANDRADY, 2008; QIN e WU, 2011; XUE *et al.*, 2019). Tal condição, ainda de acordo com os autores, ressalta a importância acerca da escolha do solvente a ser utilizado para compor a solução polimérica, pois o grau de volatilidade do mesmo interfere diretamente no tempo requerido para o alongamento das fibras durante a viagem do jato polimérico até o coletor aterrado. Se muito volátil, a evaporação tende a ocorrer em uma menor faixa de tempo, resultando em um aumento da viscosidade e um menor alongamento do jato, por conseguinte produzindo fibras com diâmetros maiores. Se o solvente for menos volátil, será observado no coletor um conjunto de fibras menos espessas, visto que o jato polimérico terá maior tempo para realizar o alongamento da fibra.

Figura 3: ramificações do jato durante a eletrofiação.



Fonte: Andradly (2008)

Entretanto, os momentos que antecedem a solidificação do jato polimérico no coletor aterrado são caracterizados por uma série de instabilidades que podem afetar o jato polimérico durante o percurso entre o capilar metálico e o coletor. De acordo com Andradly (2008), grande parte das regiões de instabilidades detectadas sofre influência direta do campo elétrico aplicado no sistema, ou seja, quanto maior a amplitude do campo elétrico aplicado maior a

probabilidade de ocorrência e intensidade destas instabilidades, as quais alteram, em maior ou menor grau, a morfologia obtida pela manta eletrofiada.

Ainda de acordo com Andrady (2008), as regiões de instabilidade podem ser dirigidas a partir de um conjunto de forças, descritas a seguir: força gravitacional, que força o jato para baixo; força eletrostática, que atrai o jato do capilar ao coletor aterrado; forças de repulsão Coulombiana, as quais atuam na superfície do jato e causam o efeito de chicote; forças viscoelásticas e tensões superficiais, contrárias às forças de estiramento do jato; por fim as forças de fricção, as quais atuam entre a superfície do jato e a atmosfera presente durante a eletrofiação.

Para McCann *et al.* (2005); Picciani *et al.* (2009); Costa *et al.* (2010) e Costa *et al.* (2012) o método de eletrofiação se mostra bastante conveniente para a fabricação de diversos tipos de nanofibras a partir de uma vasta gama de polímeros, como por exemplo a polivinilpirrolidona (PVP), poliácido láctico (PLA), álcool polivinílico (PVA), entre muitos outros. Entretanto, para obtenção de bons resultados, faz-se necessário entender não somente o conjunto de etapas características do processo, mas é fundamental o esclarecimento acerca dos parâmetros essenciais para o controle do processo e manipulação das características demandadas para a morfologia das nanofibras produzidas, os quais serão apresentados e discutidos na seção seguinte.

2.1.1 Parâmetros de processamento da eletrofiação

Embora a eletrofiação seja considerada uma técnica, versátil, econômica e relativamente simples quanto a sua operacionalização, um conjunto de parâmetros de processamento precisam ser administrados rigidamente, com propósito de se controlar e manipular a morfologia e geometria das nanofibras formadas ao final do processo. Estes parâmetros estão relacionados com as propriedades da solução polimérica, com a instrumentação do processo de eletrofiação, como também das condições ambientais presentes durante o processamento das nanofibras.

Porém, é importante destacar que a determinação das características do conjunto de parâmetros será diferente para cada solução polimérica eletrofiada, ou seja, cada alteração na relação polímero-solvente exigirá diferentes

composições de parâmetros para a obtenção de resultados satisfatórios. Entretanto, segundo Sill e Recum (2008), é possível observar uma tendência na relação entre o processamento dos parâmetros e o efeito observado na morfologia da nanofibra eletrofiadas para diferentes soluções poliméricas, tabela 1.

Tabela 1: efeitos do processamento e parâmetros de soluções na morfologia da nanofibra eletrofiada.

Parâmetros do processo	Efeitos na morfologia da nanofibra
Tensão aplicada	O aumento do parâmetro resulta em: - Formação de defeitos estruturais (<i>beads</i>). - Redução do diâmetro da nanofibra.
Distância entre o capilar e o coletor	O aumento do parâmetro resulta em: - Redução do diâmetro da nanofibra.
Taxa de vazão	O aumento do parâmetro resulta em: - Aumento do diâmetro da nanofibra. - Formação de defeitos estruturais (<i>beads</i>).
Parâmetros da solução	Efeitos na morfologia da nanofibra
Massa molecular do polímero	O aumento do parâmetro resulta em: - Redução de problemas estruturais (<i>beads</i>).
Concentração do polímero (viscosidade)	O aumento do parâmetro resulta em: - Redução de problemas estruturais (<i>beads</i>). - Aumento do diâmetro da nanofibra.
Condutividade da solução	O aumento do parâmetro resulta em: - Obtenção de fibras sem defeitos. - Redução do diâmetro da nanofibra.
Volatilidade do solvente	O aumento do parâmetro resulta em: - Redução de problemas estruturais (<i>beads</i>). - Aumento no diâmetro da nanofibra.
Parâmetros ambientais	Efeito na morfologia da nanofibra
Umidade relativa do ar	O aumento do parâmetro resulta em: - Redução no diâmetro da nanofibra. - Provoca a eletropulverização.
Temperatura ambiente	O aumento do parâmetro resulta em: - Redução no diâmetro da nanofibra.

Fonte: Adaptado de Sill e Recum (2008) e Nezarati *et al.* (2013)

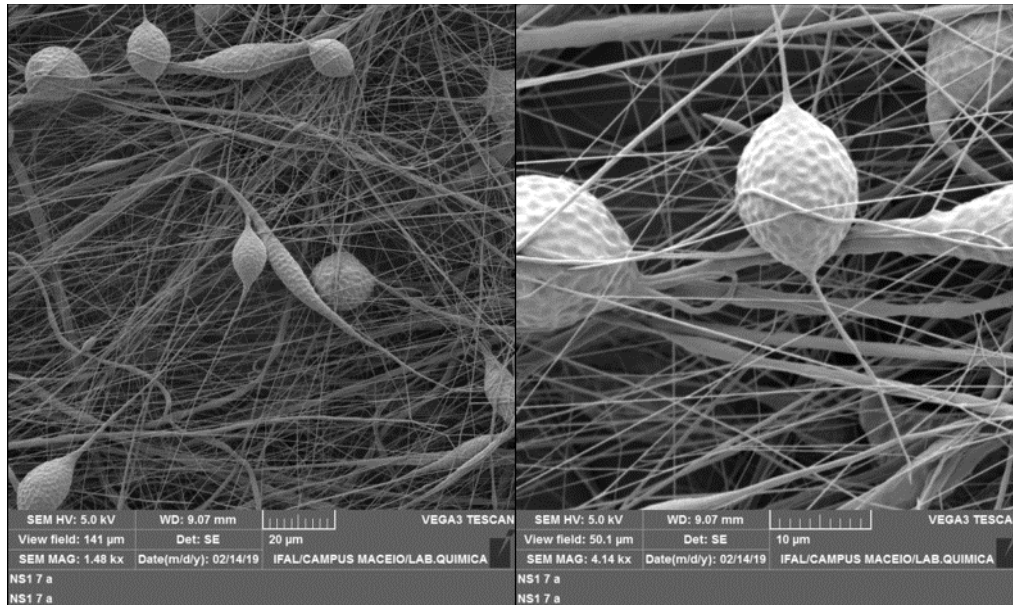
Os parâmetros de controle do processo como a tensão aplicada no sistema, taxa de vazão da solução polimérica, além da distância entre o capilar e o coletor apresentam destacada influência no processo de eletrofiação e na morfologia das nanofibras produzidas.

A tensão aplicada no sistema, quando suficientemente alta, segundo Lee *et al.* (2002), Lee *et al.* (2003) e Costa *et al.* (2012), faz com que as forças eletrostáticas geradas pelo campo elétrico superem a tensão superficial da gotícula polimérica na ponta do capilar, dando início ao processo de eletrofiação. Neste ponto, ainda de acordo com os autores, o valor da tensão aplicada, chamada de tensão crítica ou voltagem crítica, encontra-se diretamente relacionada à tensão superficial do material, ao passo que redução da mesma beneficia a formação de nanofibras.

A tensão aplicada é responsável pelas cargas elétricas que a solução polimérica transporta, quanto maior a tensão, maior o número de cargas transportadas, aumentando, desta forma, a força de repulsão eletrostática entre cargas semelhantes encontradas no jato de polímero. Como consequência tem-se o aumento da aceleração em que o campo elétrico forma as nanofibras, de tal modo a proporcionar o alongamento do filamento, ou seja, o aumento da tensão aplicada no sistema resulta em nanofibras mais longas com diâmetro reduzido (DALTON *et al.*, 2008; PATLOLLA *et al.* 2010; HENRIQUES *et al.*, 2008; SILL e RECUM, 2008). Entretanto, ainda de acordo com os autores, se o aumento da tensão for demasiado, o tempo de voo do jato polimérico entre o capilar e o coletor tende a reduzir, impedindo desta forma o adequado alongamento do filamento, gerando assim nanofibras mais curtas com a presença de defeitos estruturais, como os *beads*, ou falha de formação das nanofibras.

Os “*beads*”, também chamados de “contas” ou “pérolas”, figura 4, são defeitos estruturais que podem ocorrer em nanofibras, devido a instabilidades no jato polimérico durante o voo entre o capilar e o coletor, tabela 01, os quais levam a variação do diâmetro das nanofibras. A presença de *beads* reduz a área superficial da manta eletrofiada, além de prejudicarem significativamente as propriedades físicas das nanofibras (COSTA *et al.*, 2012).

Figura 4: micrografia de nanofibras com a formação de *beads*.



Fonte: do autor (2019)

Quanto à taxa de vazão da solução, Sill e Recum (2008) destaca que o supracitado parâmetro de processamento apresenta grande influência na geometria das nanofibras eletrofiadas. Desta maneira, o aumento da taxa de vazão proporciona a produção de nanofibras mais espessas. Porém, se a vazão for muito elevada, o jato polimérico apresentará maior volume, assim, uma maior quantidade de solvente presente na solução polimérica acarretará em um tempo maior de evaporação, podendo chegar ainda úmido ao coletor, levando a produção de nanofibras com a presença de defeitos estruturais, *beads* (RAMAKRISHNA *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2015).

Na literatura um grande número de estudos relaciona a variação do diâmetro da nanofibra eletrofiada ou o surgimento de defeitos estruturais e falhas no processo de eletrofiação à taxa de vazão da solução polimérica. Megelski *et al.* (2002), comprovaram o aumento do diâmetro da nanofibra oriunda do processo de eletrofiação, averiguando a taxa de vazão da solução constituída de poliestireno/tetra-hidrofurano (THF).

Em um estudo para verificar o efeito da taxa de vazão no diâmetro de nanofibras eletrofiadas, Tang *et al.* (2014), observaram que, a partir de uma solução constituída de poliácido láctico (PLA) em uma mistura de dimetilformamida (DMF) e clorofórmio (CHCl₃), o aumento do fluxo de vazão de

1 para 2,5 mL/h, durante o processo de eletrofiação, promoveu um aumento no diâmetro das nanofibras de 1,82 μm para 1,93 μm .

Herrero *et al.* (2018), verificaram a influência dos principais parâmetros associados ao processo de eletrofiação para determinação do diâmetro de nanofibras, com foco no desenvolvimento de sistemas para liberação de fármacos. A operacionalização do estudo explorou diferentes configurações de parâmetros para a produção de nanofibras oriundas de matriz polimérica à base de poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL) e suas misturas, dissolvidas em duas composições de solventes, clorofórmio (CHCl_3) / metanol (CH_3OH) e diclorometano (CH_2Cl_2) / dimetilformamida (DMF). Entre os resultados obtidos, os pesquisadores observaram que o aumento da taxa de vazão, proporciona um controlado aumento do diâmetro das nanofibras produzidas. O referido ganho no diâmetro ainda pode ser aumentado, segundo os pesquisadores, se a taxa de vazão for trabalhada em conjunto com os demais parâmetros envolvidos no processo.

Ainda quanto aos parâmetros de controle do processo, diversos pesquisadores têm estudado a distância entre o capilar metálico e o coletor aterrado, com intuito de aperfeiçoar o controle do processo e, por conseguinte, manipular de forma eficaz a morfologia e propriedades das nanofibras eletrofiadas. Sabe-se, de acordo com (BOGNITZKI *et al.*, 2001; RAMAKRISHNA *et al.*, 2006; HENRIQUES *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2015), que a distância entre o capilar e o coletor, atuando em conjunto com a tensão aplicada no sistema, exerce influência no tempo de voo do jato polimérico, na evaporação do solvente, afetando desta forma as características estruturais das nanofibras, como a variação do diâmetro.

Em um sistema submetido a um valor de tensão apropriado às distâncias maiores, o jato polimérico possuirá um intervalo de tempo e distância maiores para sofrer alongamento devido à ação das forças de repulsão eletrostáticas, oriundas do campo elétrico presente no sistema, promovendo a formação de nanofibras mais longas e com menor diâmetro. Porém, para um determinado valor de tensão submetido ao sistema, o aumento exagerado da distância entre o capilar e o coletor implica em uma diminuição da intensidade do campo elétrico resultante, conseqüentemente, reduzindo a amplitude das forças de repulsão eletrostática. Como conseqüência, ocorre uma redução na aceleração do jato

polimérico, fazendo, desta forma, com que o filamento sofra um menor alongamento durante o voo até o coletor, resultando em nanofibras mais curtas com valor de diâmetro superior (HENRIQUES *et al.*, 2008). A referida condição revela que o operador do sistema deve buscar um equilíbrio entre os parâmetros trabalhados.

Para situações onde o capilar encontra-se próximo do coletor, é possível observar a formação de defeitos estruturais nas nanofibras eletrofiadas, principalmente a presença de *beads*, o que pode ser explicado, segundo Megelski *et al.* (2002) e Sill e Recum (2008), pela evaporação inadequada do solvente presente na solução, fazendo com que a nanofibra seja depositada no coletor ainda úmida.

Diversos estudos descrevem a relação entre a distância do capilar ao coletor e a morfologia da nanofibra eletrofiada. Thompson *et al.* (2004) observaram que o diâmetro médio do conjunto de nanofibra oriundas de uma solução à base de Nylon-6, diminuíram de 230nm para 140nm com a distância entre o capilar e o coletor variando de 4 a 18 cm, mantendo os demais parâmetros associados ao processo constantes.

Jarusuwannapoom *et al.* (2005), a partir de uma solução polimérica à base de Poliestireno, relataram uma diminuição no diâmetro da nanofibra com aumento da distância entre o capilar e o coletor, de 7 para 15 centímetros, mantendo os demais parâmetros constantes. Os autores ainda observaram a formação de *beads* para distâncias maiores, devido, provavelmente, à instabilidade do jato polimérico proveniente do maior tempo de voo.

Em um estudo voltado para produção de membranas eletrofiadas à base de Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), usadas como camada ativa para a fabricação de dispositivos de conversão de energia de mecânica em elétrica, Shao *et al.* (2015), verificaram um decréscimo no diâmetro médio do conjunto de nanofibras, de 392nm para 284nm, quando a distância entre capilar e coletor foi aumentada de 9 para 15 centímetros, assim corroborando o comportamento padrão do referido parâmetro, como já relato na literatura.

Além dos parâmetros de controle do processo, parâmetros da solução também desempenham um papel importante na formação e estrutura das nanofibras. Estes parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-

químicas dos polímeros, dos solventes e com as interações do sistema polímero-solvente. Neste contexto, destaca-se o peso molecular do polímero utilizado para compor a solução, visto que, segundo Bognitzki *et al.*, 2001; Ramakrishna *et al.*, 2006 e Souza *et al.*, 2015, o referido parâmetro apresenta influência na formação das nanofibras devido ao efeito significativo sobre as propriedades reológicas da solução polimérica, onde viscosidade e elasticidade, em conjunto com demais parâmetros, sustentam a formação da gotícula, o jato polimérico e o alongamento sofrido pelo filamento, o qual motiva a variação de diâmetro obtido pela nanofibra (OJHA *et al.*, 2011).

Para a formulação da solução, a concentração deve ser suficientemente alta para que se possa obter o emaranhamento das cadeias poliméricas, assim, determinando a capacidade de eletrofiação do sistema (SILL e RECUM, 2008; WANG *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2012). Para soluções com concentração insuficiente, as cadeias poliméricas apresentam uma baixa taxa de emaranhamento, nesse caso, o sistema deverá eletropulverizar⁴ a solução no coletor devido a instabilidade do jato polimérico, no lugar de se obter um conjunto de nanofibras por eletrofiação. Porém, se a solução for exageradamente concentrada, a elevada viscosidade do sistema polímero-solvente impedirá a formação de nanofibras devido a dificuldade quanto a manutenção da taxa de vazão.

Assim, de acordo com Sill e Recum (2008), para cada sistema polímero-solvente, existe uma faixa ótima de concentração do polímero, a partir da qual será possível a obtenção de nanofibras oriundas do processo de eletrofiação. Dentro desta região, soluções com alta concentração, conseqüentemente maior viscosidade, apresentam a tendência de gerar nanofibras mais espessas, visto que, quanto mais viscosa a solução, menor será o alongamento sofrido pelo jato polimérico durante o voo até o coletor. Por outro lado, soluções com baixa viscosidade tendem gerar fibras mais finas, com maior probabilidade de formação de defeitos estruturais, como os *beads*, além de apresentarem

⁴ Eletropulverização (*electrospray*) é uma técnica baseada em princípios similares aos do processo de eletrofiação. Porém, a diferença entre as duas técnicas consiste em alterar as propriedades da solução como concentração e viscosidade. As alterações nos parâmetros resultam na quebra do jato em gotículas, dando origem a partículas de diferentes tamanhos e formas, diferentemente das fibras obtidas pelo processo de eletrofiação (SOARES *et al.*, 2018).

variações consideráveis de diâmetro ao longo de uma única fibra (FONG, *et al.*, 1999 – 015; WANG *et al.*, 2009 – 070).

A relação entre concentração, viscosidade e a morfologia das nanofibras eletrofiadas tem motivado o desenvolvimento de diversas pesquisas sobre o tema, como, por exemplo, o estudo elaborado por Nezarati *et al.* (2013), o qual buscou averiguar a influência dos parâmetros associados a técnica para melhorar o controle da morfologia e reprodutibilidade das nanofibras para uso na engenharia de tecidos. Para tanto, os pesquisadores, a partir da formulação de três soluções à base de policarbonato-uretano (PCU), policaprolactona (PCL) e polietilenoglicol (PEG), observaram que, de forma esperada, o aumento da concentração da solução resultou em aumento da viscosidade. O estudo ainda revelou que as nanofibras eletrofiadas a partir de soluções de baixa viscosidade (7,2 Pa.s) apresentaram a formação de *beads*. Nanofibras geradas a partir de soluções de viscosidade mediana (10,1 Pa.s) apresentaram morfologia uniforme. Nanofibras maiores foram obtidas a partir de soluções com alta viscosidade (22,5 Pa.s). Desta forma, os pesquisadores verificaram um aumento no diâmetro médio das nanofibras, de 1,2 μm para 3,5 μm , a partir do aumento da concentração/viscosidade da solução polimérica.

Kaerkitcha *et al.* (2017) investigaram o efeito da razão da viscosidade/concentração de uma solução à base de poliacrilonitrila (PAN) / poli (metacrilato de metila) (PMMA) na morfologia das nanofibras eletrofiadas, incluindo a verificação do diâmetro total, entre outros. Os resultados obtidos indicaram um acréscimo no diâmetro médio das nanofibras de PAN/PMMA com o aumento da taxa de viscosidade da solução polimérica. Alinhando-se, desta forma, com os demais resultados reportados na literatura acerca da relação entre viscosidade da solução e morfologia das nanofibras eletrofiadas, principalmente quanto ao comportamento do diâmetro obtido.

Assim como a escolha do polímero a ser empregado na composição do sistema polímero-solvente possui fundamental importância, visto a influência do peso molecular quanto à concentração, viscosidade e elasticidade do material polimérico, estudos apontam que parcelas dos parâmetros de solução também incidem diretamente na escolha do solvente apropriado para compor a solução polimérica, a ser submetida ao método de eletrofiação. Segundo Andrady, (2008) parâmetros como condutividade e volatilidade do solvente determinam a

conformação da cadeia polimérica eletrofiada, o fácil deslocamento do jato polimérico até o coletor, a coesão da solução devido a forças de tensão superficial, além da taxa de solidificação do jato durante evaporação do solvente. Ainda de acordo com o autor, é o emaranhamento das conformações das cadeias poliméricas que possibilitam sua eletrofiação. Assim, solventes que permitem tais conformações, além das soluções com alto teor de sólidos são, portanto, mais adequados para eletrofiação.

Desta forma, a condutividade da solução deverá ser considerada e avaliada, visto que o desempenho do referido parâmetro possui influência direta no diâmetro final das nanofibras eletrofiadas. Desta forma, quando maior a condutividade, maior será a mobilidade dos íons no material polimérico, onde, a partir da geração do campo elétrico no sistema, será observada uma maior aceleração do jato polimérico devido às forças de repulsão eletrostáticas, produzindo nanofibras mais longas e de menor espessura (JIN *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2012).

Lin *et al.* (2004); Zheng *et al.* (2006); Uyar e Besenbacher (2008) demonstraram a partir de soluções de poliestireno (PS) dissolvido em dimetilformamida (DMF), que a variabilidade na condutividade da solução afeta consideravelmente a morfologia da nanofibra eletrofiadas. Cramariuc *et al.* (2013), desenvolveram um estudo com vistas ao entendimento dos principais parâmetros envolvidos na técnica de eletrofiação. A partir da formulação de um conjunto de soluções poliméricas à base de Policaprolactona (PCL) dissolvido em tolueno (C₇H₈) e metanol (CH₃OH) em distintas proporções, observaram que o diâmetro da nanofibra diminui lentamente para valores de alta condutividade. Lasprilla-Botero *et al.* (2018) realizaram um estudo sobre seleção de solventes e sua influência na produção de nanofibras à base de Poliamida (PA). Os pesquisadores observaram que valores mais altos de condutividade promovem a mobilidade das cargas elétricas através do fluido, o que favorece a formação de fibras uniformes, mais finas e livres de *beads*.

Por fim, ainda quanto aos parâmetros da solução Sill e Recum (2008), Andrady (2008) e Costa *et al.* (2012) reforçam a importância da escolha do solvente utilizado na formulação da solução polimérica. A capacidade de evaporação do solvente durante o trajeto do jato polimérico até o coletor está diretamente relacionada ao grau de volatilidade do mesmo, assim, um solvente

muito volátil, ao evaporar em um curto intervalo de tempo durante o deslocamento do jato polimérico, tende a aumentar consideravelmente a viscosidade do jato, diminuindo a capacidade do sistema exercer o alongamento do filamento, resultando em nanofibras com diâmetros maiores. Para solventes pouco voláteis, a dificuldade de evaporação pode ser a diferença entre o processo de eletropulverização e a eletrofiação, visto que o jato polimérico poderá encontrar-se demasiadamente úmido para a formação do filamento.

O último grupo de parâmetros que também exercem influência na morfologia e formação das nanofibras referem-se às condições ambientais presentes durante a operacionalização da eletrofiação. Temperatura ambiente e umidade do ar podem alterar a taxa de evaporação do solvente, alterando o arranjo das cadeias macromoleculares durante a solidificação do filamento (HUANG *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2012; PELIPENKO *et al.*, 2013; PUTTI *et al.*, 2015).

A umidade tem sido reconhecida como um importante parâmetro ambiental a ser observado para que se obtenham resultados satisfatórios a partir da eletrofiação. Para Tripatanasuwan *et al.* (2007); Ahmed *et al.* (2015); Yan e Gevelber (2015), variações na faixa de 15% na umidade relativa do ar durante a operacionalização do processo já provocam efeitos consideráveis na morfologia das nanofibras. Ainda de acordo com os autores, valores de umidade elevada, a partir de 70%, podem diminuir a taxa de evaporação do solvente, favorecendo a formação de nanofibras com diâmetros inferiores. Ainda, segundo Casper e Stephens (2004), a absorção de água pelo jato polimérico durante o trajeto até o coletor, pode afetar a distribuição de carga presentes no jato, induzindo à precipitação do polímero e a separação de fases, afetando desta forma a morfologia das fibras resultantes.

Diversos pesquisadores identificaram a influência da umidade relativa do ambiente no processo de eletrofiação, todos indicando a tendência geral de que o aumento da umidade provoca uma diminuição no diâmetro da nanofibra. De Vrieze *et al.* (2008), produzindo nanofibras eletrofiadas a partir de acetato de celulose (CA) e polivinilpirrolidona (PVP) observaram que o aumento na umidade relativa do ambiente induz a absorção de água pela solução polimérica, reduzindo assim a taxa de evaporação do solvente, resultando em um maior tempo de alongamento do filamento. Htike *et al.* (2012), em um estudo sobre

efeito da umidade relativa na eletrofiação de álcool polivinílico (PVA), observaram que o diâmetro médio das nanofibras diminui para diferentes níveis de umidade relativa do ar. Sendo esta redução mais evidente em níveis mais altos de umidade.

Já a temperatura do ambiente de processamento interfere diretamente na taxa de evaporação do solvente. Para Mit-uppatham *et al.* (2004) e De Vrieze *et al.* (2008), essa taxa diminui exponencialmente com a diminuição da temperatura, assim, para temperaturas mais baixas, a lenta evaporação do solvente leva o jato polimérico a solidificar-se em um intervalo de tempo maior, proporcionando assim um maior alongamento do filamento e, portanto, gerando nanofibras mais longas e de menor espessura.

Ainda de acordo com os autores, a rigidez das cadeias poliméricas também é afetada pela temperatura, visto que, em temperaturas mais altas, tais cadeias tendem a movimentar-se livremente, diminuindo desta forma a viscosidade e tensão superficial da solução, assim, temperaturas mais altas produzirão maior taxa de alongamento e, como resultado, fibras mais finas.

Para controle do sistema Wang *et al.* (2009) e De Vrieze *et al.* (2009) destacam em seu estudo que uma variação de 10°C a partir da temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, a mais ou a menos, já é suficiente para produzir alterações no diâmetro das nanofibras.

A relação entre temperatura e morfologia das nanofibras eletrofiadas pode ser verificada a partir de diversos estudos da área, Rodoplu e Mutlu (2012) observaram que nanofibras eletrofiadas de álcool polivinílico (PVA), passam de uma morfologia com presença de *beads* para um padrão uniforme, sem defeitos estruturais e com menor espessura, quando a temperatura aplicada no sistema é aumentada de 40°C para 60°C. O mesmo comportamento foi observado nos estudos realizados por Yang *et al.* (2017), os quais verificaram o efeito da temperatura da solução na eletrofiação de poliacrilonitrila (PAN) e polivinilpirrolidona (PVP), dissolvidas em dimetilacetamida (DMCa). Tanto as nanofibras eletrofiadas de PAN, como as obtidas a partir do PVP apresentam menor diâmetro médio do conjunto com o aumento da temperatura.

Por fim, destaca-se que o entendimento do conjunto de parâmetros, tantos os de controle do processo, os referentes à solução polimérica como os

ambientais, são fundamentais para a operacionalização do método de eletrofiação. A compreensão de cada parâmetro e a sua influência na morfologia da nanofibra é o que permite a manipulação do processo, direcionando o sistema para obtenção das características e propriedades requeridas. Porém, deve-se também levar em consideração que os parâmetros agem de forma interdependente entre eles, sendo difícil isolar cada um, ou seja, a alteração de um parâmetro afetará os demais, fazendo que estes, em menor ou maior grau, também sejam alterados. Assim, o desafio do operador para operacionalização do método de eletrofiação incide na busca pelos valores ótimos para cada parâmetro, como também para se encontrar o equilíbrio entre eles.

2.1.2 Áreas de aplicação das nanofibras

As possibilidades advindas do processo de eletrofiação possibilitam aplicações em diversas áreas (COSTA *et al.* 2012). Uma análise nas publicações desenvolvidas nos últimos anos a respeito do emprego das nanofibras eletrofiadas indica um crescimento expressivo de estudos inovadores, os quais permitiram ampliar consideravelmente sua gama de aplicações. De acordo com Andrady (2008) e Xue *et al.* (2019), a grande maioria das pesquisas desenvolvidas referem-se à aplicação biológica ou médica de nanofibras, seguido por estudos referentes à aplicação em sistemas de filtração, sensores, compostos e catálise. A figura 5 ilustra a diversidade de aplicações onde as nanofibras podem ser usadas.

Figura 5: aplicações encontradas para nanofibras poliméricas.



Fonte: adaptado de Huang *et al.* (2003); Andradly (2008) e Xue *et al.* (2019).

A engenharia de tecidos permite a substituição de tecidos ou órgãos danificados a partir do cultivo de vários tipos de tecidos, como cartilagem, osso, tecido da pele, músculo, vasos sanguíneos, tecido pulmonar e tecido cardíaco (WENDORFF *et al.*, 2012). Neste contexto, o emprego de nanofibras originárias de materiais poliméricos biocompatíveis para o desenvolvimento de implantes busca proporcionar um rápido processo de recuperação a partir do aperfeiçoamento da interação tecido-implante. Entre suas propriedades mais importantes para a utilização em tecidos, podemos citar a elevada área superficial, boa elasticidade e permeação a gases (COSTA *et al.*, 2012).

Na literatura, ainda de acordo com o autor, é possível verificar pesquisas referentes à aplicação de nanofibras para o desenvolvimento de próteses, vasos sanguíneos, *scaffolds*⁵, curativos, cicatrização de feridas, liberação e controle de fármacos, terapia tumoral, entre outros.

Nanofibras eletrofiadas também estão apresentando grande eficiência em sistemas para captura de partículas em filtros de ar ou purificadores, visto a

⁵ *Scaffolds* são suportes celulares com finalidade de mimetizar aspectos e propriedades do tecido e estrutura base, buscando adesão, proliferação celular, crescimento e reconstrução do tecido lesionado, tendo como base um biomaterial (MURPHY, 2000).

possibilidade de manipulação das características morfológicas das nanofibras, como a redução do diâmetro (ANDRADY, 2008). Neste contexto, ainda de acordo com o autor, tem-se destacado o desenvolvimento de nanofibra para aplicações têxteis, visando a proteção leve, principalmente para roupas militares, devido a capacidade da manta eletrofiada filtrar partículas biológicas e ultrafinas no ar, garantindo a respirabilidade do tecido. Costa *et al.*, (2012) destaca estudos relativos ao emprego de nanofibras eletrofiadas no agronegócio, como barreiras protetoras contra pesticidas, membranas para clarificação de suco de maçã, embalagens ativas e liberação controlada de vitaminas.

Nanofibras obtidas por eletrofiação também são extremamente atrativas para o desenvolvimento de sensores, visto a possibilidade de se potencializar a sensibilidade do dispositivo a partir do aumento da área específica ou alteração da geometria da nanofibra, o que permite ao sensor reagir rapidamente ao material analisado (COSTA *et al.*, 2012 e ANDRADY, 2008).

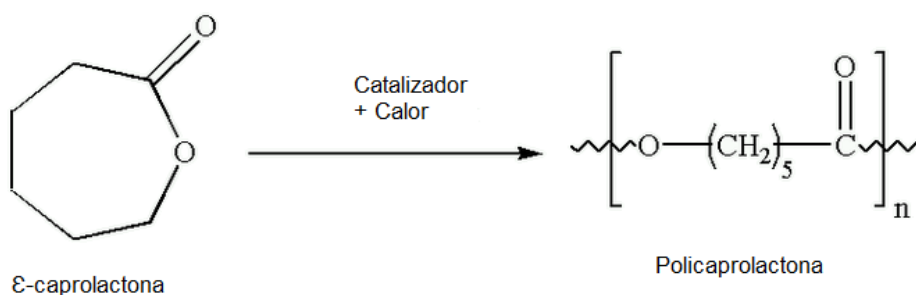
Recentemente, a eletrofiação tem recebido grande atenção na pesquisa de catálise devido à sua versatilidade na produção de nanofibras contínuas (Rezaee *et al.*, 2017), devido principalmente a sua alta área superficial, razão comprimento-diâmetro destas estruturas, além de razoável estabilidade e da alta porosidade, a qual oferece numerosos locais de reação expostos. A própria nanofibra eletrofiada pode ser utilizada como substância catalítica, ou carregada com nanopartículas ou substâncias catalíticas (COSTA *et al.* 2012).

Desta forma, percebe-se que a eletrofiação tornou-se uma importante tecnologia, que permite à comunidade científica aprender mais sobre as propriedades dos materiais na forma de nanofibras. Os avanços futuros na eletrofiação provavelmente serão impulsionados por aplicações que exigem a confecção de nanofibras com especificidades orientadas para a produção industrial.

2.2 ELETROFIAÇÃO DA POLICAPROLACTONA (PCL)

A poli (ϵ - caprolactona) ou policaprolactona (PCL) é um polímero sintético da classe dos poliésteres alifáticos, sendo obtido a partir da polimerização por abertura de anel, proveniente do monômero de ϵ - caprolactona, usando diferentes catalisadores. Sua estrutura química está representada na figura 6. Foi descoberto pelo químico americano Wallace Hume Carothers e seu grupo de pesquisa, na década de 1930, sendo um dos primeiros polímeros biodegradáveis sintetizados, tornando-se comercialmente disponível após os esforços para identificar polímeros sintéticos que poderiam ser degradados por microrganismos. (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010; CIPITRIA *et al.*, 2011; DALL'AGNOL *et al.*, 2016; KOHLI *et al.*, 2019).

Figura 6: estrutura química e reação de polimerização da policaprolactona (PCL).



Fonte: adaptado de Amaya (2019)

É um polímero amplamente estudado, devido, sobretudo, a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, características que o permite ser muito empregado em sistemas de liberação de drogas, engenharia de tecidos, suturas reabsorvíveis e reparo de ossos e cartilagens. Durante as décadas de 1970 e 1980, o PCL e seus copolímeros foram utilizados em diferentes dispositivos de liberação de fármacos, devido, principalmente, as suas vantagens em relação aos demais biopolímeros utilizados na época, como, por exemplo, a cinética de degradação, propriedades mecânicas adaptáveis, facilidade de fabricação e a possibilidade de controlar a liberação de fármacos contidos na sua matriz. Com a expansão de um novo campo de pesquisa, a engenharia de tecidos, durante as décadas de 1990 e 2000, o PCL ressurgiu devido as suas propriedades reológicas e viscoelásticas, as quais permitem a fácil fabricação de uma grande

variedade de *scaffolds*. Atualmente, o PCL é largamente empregado no campo biomédico e farmacêutico, sendo aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA), (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010; MOHAMED e YUSOH, 2015).

O PCL possui natureza semicristalina, com grau de cristalinidade na ordem de 50%, temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente $-60\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de fusão (T_m) relativamente baixa, entre $59\text{ }^\circ\text{C}$ a $64\text{ }^\circ\text{C}$, o que facilita o seu processamento. Sua cristalinidade tende a diminuir com o aumento do peso molecular. Apresenta alta hidrofobicidade devido a presença de cinco grupos metileno apolares e um grupo éster relativamente polar em cada unidade repetitiva, além de exibir grande capacidade de formar misturas miscíveis com outros tipos de polímeros, amorfos ou cristalinos, tornando-o assim em um bom auxiliar de processamento de polímeros (AMASS *et al.*, 1998; MIDDLETON *et al.*, 2000; KWEON *et al.*, 2003; GUNATILLAKE *et al.* 2003; SINHA *et al.*, 2004; CIPITRIA *et al.*, 2011; MOHAMED e YUSOH, 2015; DALL'AGNOL *et al.*, 2016).

A policaprolactona (PCL) possui uma taxa de degradação mais lenta que os demais polímeros biodegradáveis, como o poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA), cerca de 2 a 3 anos sob condições fisiológicas. Suas propriedades mecânicas e degradação podem ser alteradas através do controle da sua cristalinidade, podendo ser misturado a outros polímeros para melhorar sua resistência à trinca por tensão, capacidade de tingimento e adesão. Quanto a solubilidade, o PCL apresenta-se solúvel, à temperatura ambiente, em clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), tetracloreto de carbono (CCl_4), benzeno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8), ciclohexanona ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) e 2-nitropropano ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$). Exibe lenta solubilidade em Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), acetonitrila (CH_3CN). Sendo insolúvel em éter de petróleo (C_6H_{14}) e éter dietílico ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), (MIDDLETON *et al.*, 2000; SINHA *et al.*, 2004; WOODRUFF e HUTMACHER, 2010).

O PCL apresenta propriedades reológicas e viscoelásticas que possibilitam o seu processamento a partir de um conjunto de métodos distintos, tais como extrusão, moldagem por injeção ou por compressão, *casting* e por eletrofiação, manifestando a versatilidade do material polimérico e dos seus copolímeros, desta forma, podendo ser fabricado e manipulado por diferentes

tecnologias (CIPITRIA, 2011; WOODRUFF e HUTMACHER, 2010). As principais propriedades estão listadas na tabela 2.

Tabela 2: propriedades da policaprolactona (PCL).

Propriedades	Valor
Densidade (g/cm ³)	1,11 a 1,14
Temperatura de fusão (°C)	59 a 64
Temperatura de transição vítrea (°C)	- 60
Força (MPa)	20,7 a 42
Alongamento (%)	300 a 1000
Massa molar média (g/mol)	3000 a 80.000
Método de processamento	Extrusão; Moldagem por injeção; Moldagem por compressão; Fundição solvente (<i>casting</i>); Eletrofiação.
Solubilidade	Clorofórmio; Diclorometano; Tetracloroeto de Carbono; Benzeno; Tolueno; Cicloexanona; 2-nitropropano.

Fonte: Adaptado de Woodruff e Hutmacher, 2010; Grumezescu e Grumezescu (2019).

Pesquisas desenvolvidas durante as últimas décadas revelam uma clara ascensão da policaprolactona, principalmente quanto ao uso, indicando um reconhecimento deste polímero reabsorvível altamente versátil. Particularmente no caso da eletrofiação, o PCL tem sido empregado de forma exitosa, sendo o polímero mais comumente empregado para fabricação de mantas eletrofiadas, demonstrando grande versatilidade ao ser submetido ao processo de eletrofiação, além de proporcionar a obtenção de nanofibras com novas características para distintas aplicações, principalmente para engenharia de tecidos (RENEKER *et al.*, 2000; WOODRUFF e HUTMACHER, 2010; SCHUEREN *et al.*, 2011; CIPITRIA *et al.*, 2011; CROISIER *et al.*, 2012; XUE *et al.*, 2019).

Em geral, o PCL apresenta consideráveis vantagens, como a fácil processabilidade do material, em parte devido à baixa temperatura de fusão (T_m),

a qual, no caso da policaprolactona, encontra-se na faixa entre 59 °C a 64 °C, como da capacidade de adequação a diversas tecnologias de fabricação. Também apresenta excelentes propriedades mecânicas, as quais conferem destaque ao material quando comparado aos demais biopolímeros. Chong *et al.* (2007) e Kim *et al.* (2016) relatam que *scaffolds* eletrofiados a partir de solução polimérica à base de PCL, para engenharia de tecidos, apresentam extensibilidade e a elasticidade para nanofibras com diâmetros superiores, a partir de 800 nm. Ainda de acordo com os autores, as nanofibras de PCL com diâmetro médio superior, apresentam redução da rigidez e da resistência à tração, porém com considerável aumento da tensão de ruptura. Quando o diâmetro médio é inferior, com valores próximos a 110 nm, a nanofibra apresenta maior resistência à tração, se comparado com nanofibras de diâmetros médios superiores. O referido comportamento está relacionado ao maior emaranhamento obtido pelo conjunto de nanofibras que compõem a manta de PCL eletrofiada. (SCHUEREN *et al.*, 2011; KIM *et al.* 2016; XUE *et al.*, 2019).

Ainda quanto as propriedades mecânicas, Wong *et al.* (2008); Lim *et al.* (2008); Cipitria *et al.* (2011); Kim *et al.* (2016) destacam que as mantas eletrofiadas à base de PCL apresentam propriedades mecânicas relacionadas ao grau de cristalinidade do polímero e ao considerável aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) obtido a partir do processo de eletrofiação.

A morfologia das nanofibras de PCL pode ser manipulada a partir dos parâmetros de solução. Em um estudo desenvolvido por Kim *et al.* (2016), foi verificado que soluções poliméricas à base de PCL, com baixa concentração, ao serem submetidas ao processo de eletrofiação resultam em nanofibras com diâmetro médio reduzido, porém com maior incidência de *beads* e defeitos estruturais. Ainda de acordo com o estudo reportado, o aumento da concentração promove o aumento do diâmetro médio, porém a uniformidade da nanofibra pode sofrer redução.

Desta forma, pode-se concluir com os estudos relatados que as propriedades morfológicas e mecânicas das mantas de PCL estão intrinsecamente relacionados ao diâmetro médio do conjunto de nanofibras obtidas a partir do processo de eletrofiação (Kim *et al.* 2016).

A qualidade e a reprodutibilidade da manta oriunda do processo de eletrofiação também estão associadas ao êxito dos parâmetros referentes ao

sistema polímero-solvente, ou seja, dos parâmetros de solução. No caso da policaprolactona, estudos indicam que diferentes solventes podem compor a solução polimérica a ser eletrofiada, neste caso, originando nanofibras com morfologias e propriedades distintas devido aos diferentes valores de condutividades e volatilidade obtidos a partir da escolha do solvente (SCHUEREN *et al.*, 2011; CIPITRIA *et al.*, 2011).

Atualmente, o solvente utilizado com maior frequência para eletrofição do PCL é o Clorofórmio, ainda que o referido polímero seja solúvel e eletrofiável a partir de diferentes solventes, tabela 3. Solventes menos tóxicos, como o ácido fórmico e o ácido acético, ou considerados altamente tóxicos como dimetilformamida (DMF), tetrafluoroetileno (THF), cloreto de metileno e o dicloroetano também podem compor partes de soluções poliméricas à base de PCL. Entretanto, como reportado na literatura, nenhum dos sistemas relatados obteve a confiabilidade necessária à estabilidade e a reprodutibilidade do processo de eletrofição do PCL, como os constituídos a partir do Clorofórmio (LEE *et al.*, 2003; HSU *et al.*, 2004; TAN *et al.*, 2005; PEKTOK *et al.*, 2008; MOGHE *et al.*, 2009; KARIDURAGANAVAR *et al.*, 2010; SCHUEREN *et al.*, 2011; XUE *et al.*, 2019). Ainda de acordo com os autores, para melhorar a eletrofiabilidade, alguns estudos indicam a adição de Metanol ou Etanol ao sistema polímero-solvente.

Tabela 3: resultados de solubilidade e facilidade de processamento por eletrofição (eletrofiabilidade) para sistemas à base de PCL (concentração de PCL= 10% em peso).

Solventes	Solubilidade	Eletrofiabilidade
Clorofórmio	+	+
Clorofórmio / Metanol	+	+
Clorofórmio / Etanol	+	+
Clorofórmio / Acetona	+	+ / -
Clorofórmio / Dimetilformamida	+	+
Ácido Fórmico	+	+ / -
Ácido Fórmico / Etanol	+	-
Ácido Fórmico / Metanol	+	-
Ácido Fórmico / Clorofórmio	+	+ / -
Ácido Acético	+	-
Ácido Acético / Etanol	-	-
Ácido Acético / Metanol	-	-
Ácido Acético / Clorofórmio	+	-
Ácido Fórmico / Ácido Acético	+	+
Dimetilformamida	+	+ / -
Dimetilformamida / Tetraidrofurano	+	+ / -
Dimetilformamida / Diclorometano	+	+ / -

Fonte: adaptado de Schueren *et al.* (2011)

O crescente interesse na produção de nanofibras à base de PCL, principalmente vinculadas à engenharia de tecidos e liberação de fármacos, tem levado ao desenvolvimento de diversas pesquisas, explorando potenciais alterações nos parâmetros de processamento e da solução, tais como tensão, distância entre o capilar metálico e o coletor aterrado, polímero, concentração, solvente, morfologia da nanofibra, entre outros.

De acordo com a tabela 4, são notáveis as diversas permutações dos parâmetros associados ao processo, com propósito de assegurar a qualidade e a reprodutibilidade das mantas eletrofiadas, assim como da manipulação de suas propriedades e características morfológicas (CIPITRIA *et al.*, 2011).

Tabela 4: resolução de parâmetros associados ao processo de eletrofição e suas aplicações de acordo com a literatura da área.

Autor	Polímero Concentração	Solvente Proporção	Voltagem (kV)	Distância (cm)	Diâmetro médio das nanofibras (nm)	Aplicações
Yoshimoto <i>et al.</i> 2003	PCL 10 w/v%	Clorofórmio	13	20	400	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido ósseo.
Li <i>et al.</i> 2003	PCL 14 w/v%	DMF /THF 1:1	12	20	700	<i>Scaffold</i> para tecido de cartilagem.
Shin <i>et al.</i> 2004	PCL 10 w/v%	Clorofórmio	13	30	250	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido ósseo.
Shin <i>et al.</i> 2004	PCL 10 w/v%	Clorofórmio / Metanol 1:1	12	30	250	Manta eletrofiada para enxertos cardíacos.
Ishii <i>et al.</i> 2005	PCL 10 w/v%	Clorofórmio / Metanol 1:1	12	20	250	<i>Scaffold</i> para enxertos cardíacos.
Li <i>et al.</i> 2005	PCL 14 w/v%	DMF / THF 1:1	12	20	500 - 900	<i>Scaffold</i> para tecido de cartilagem.
Li <i>et al.</i> 2005	PCL 14 w/v%	DMF / THF 1:1	12	20	700	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecidos musculoesqueléticos.
Pham <i>et al.</i> 2006	PCL 8-15 w/v%	Clorofórmio / Metanol 5:1	19 - 27	18 - 33	Valores alternados	<i>Scaffold</i> para infiltração celular.
Li <i>et al.</i> 2007	PCL 14 w/v%	DMF / THF 1:1	15	20	438 - 519	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecidos musculoesqueléticos.
Schnell <i>et al.</i> 2007	PCL 9 w/v%	Clorofórmio / Metanol 3:1	20	20	541-559	Manta eletrofiada para implante artificial.

Prabhakaran <i>et al.</i> 2008	PCL 12 w/v%	Clorofórmio / Metanol 1:3	12	12	350	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecidos nervosos.
Pektok <i>et al.</i> 2008	PCL 15 w/v%	Clorofórmio / Etanol 7:3	20	20	1900	Manta eletrofiada para enxertos vasculares.
Nisbet <i>et al.</i> 2008	PCL 10 w/v%	Clorofórmio / Metanol 3:1	20	15	750	Manta eletrofiada para engenharia de tecidos neurais.
Nottelet <i>et al.</i> 2009	PCL 5-15 w/v%	Clorofórmio / Acetona 7:3	15-25	15-25	200-1800	Manta eletrofiada para enxertos vasculares.
Li <i>et al.</i> 2009	PCL 14 w/v%	DMF/THF 1:1	12	20	-	<i>Scaffold</i> para regeneração de tecido de cartilagem.
Piskin <i>et al.</i> 2009	PCL 40 w/v%	Clorofórmio / DMF 1:1	15	10	600-800	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido ósseo.
Chen <i>et al.</i> 2009	PCL 10-20 w/v%	Clorofórmio / Acetona 3:1	10-25	7,5-25	400-1100	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido.
Nisbet <i>et al.</i> 2009	PCL 13 w/v%	Clorofórmio / Metanol 3:1	15	12	450	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido neural.
Zhu <i>et al.</i> 2009	PCL 10-25 w/v%	Clorofórmio / DMF 2:1	15-20	10	1000-2000	Manta eletrofiada para enxertos vasculares.
Balguid <i>et al.</i> , 2009	PCL 13,7 w/v%	Clorofórmio	20	15	3400	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecidos vasculares.
Cao <i>et al.</i> 2009	PCL 14 w/v%	DCM / metanol 5:1	16-18	13-14	506	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido.
Gerardo-Nava <i>et al.</i> 2009	PCL 9 w/v%	Clorofórmio / Metanol 3:1	20	20	564	<i>Scaffold</i> para reparação do tecido nervoso.

Lowery <i>et al.</i> 2010	PCL 10 w/v%	Clorofórmio	13-37	32-48	730	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido.
Ruckh <i>et al.</i> 2010	PCL 12 w/v%	Clorofórmio / Metanol 4:1	21	10	372	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido.
Wu <i>et al.</i> 2010	PCL 10 w/v%	Clorofórmio / DMF 10:1	18	15	300-500	Manta eletrofiada para enxertos vasculares.
Cao <i>et al.</i> 2010	PCL 10 w/v%	TFE	12-15	13-14	309	Dispositivos de liberação de fármacos.
Ju <i>et al.</i> , 2010	PCL 10 w/v%	HFP	5-25	10-12	1000	<i>Scaffold</i> para engenharia de vasos sanguíneos.
Jha <i>et al.</i> 2011	PCL 12 w/v%	TFE	22	10-30	400-1500	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecidos nervosos.
Blakeney <i>et al.</i> , 2011	PCL 12 w/v%	Clorofórmio / Metanol 1:1	21	15	500	<i>Scaffold</i> para infiltração celular.
Vaquette & Cooper-White, 2011	PCL 15 w/v%	Clorofórmio / DMF 9:1	9	20	3000	<i>Scaffold</i> para para infiltração celular.
Zahedi <i>et al.</i> 2011	PCL 6-15 w/v%	Clorofórmio / DMF 9:1	15	12	159-863	Dispositivos de liberação de fármacos.
Mickova <i>et al.</i> 2012	PCL 10 w/v%	PVA	55	12	350	Dispositivos de liberação de fármacos.
Zander <i>et al.</i> , 2013	PCL 20 w/v%	DMF / DCM 1:1	18	15	130	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecidos vasculares.
Costa <i>et al.</i> , 2013	PCL 8 w/v%	Clorofórmio	20	12	210 - 1368	Manta de PCL e borracha natural.

Ye <i>et al.</i> 2014	PCL 14 w/v%	DCM	20	20	1000	Scaffold para engenharia de tecidos vasculares
Cho <i>et al.</i> 2015	PCL 15 w/v%	THF / DMF 1:1	13	13	438-476	<i>Scaffold</i> para biocompatibilidade celular aprimorada.
Yao <i>et al.</i> 2016	PCL 8 w/v%	DCM / DMF 3:2	15	25	200-1000	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido ósseo.
Heydari <i>et al.</i> 2017	PCL 8 w/v%	Clorofórmio / Metanol 3:1	15	13	1550	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido ósseo.
Miszuk <i>et al.</i> 2018	PCL 8 w/v%	DCM / DMF 3:2	15	25	200	<i>Scaffold</i> para engenharia de tecido ósseo.

Fonte: adaptado de Cipitria *et al.*, 2011 e Xue *et al.*, 2019.

Como base nas pesquisas reportadas na literatura, tabela 04, a eletrofiação do PCL vem sendo amplamente estudada para uma melhor compreensão dos parâmetros associados, além da capacitação para manipulá-los, evidenciando esforços fundamentais para a obtenção de mantas eletrofiadas com propriedades e morfologias para específicas aplicações. Estudo desenvolvidos por Shin *et al.* 2004, Ishii *et al.* 2005, Pham *et al.* 2006, Schnell *et al.* 2007, Prabhakaran *et al.* 2008, Nisbet *et al.* 2008, Nisbet *et al.* 2009, Gerardo-Nava *et al.* 2009, Ruckh *et al.* 2010, Blakeney *et al.*, 2011, Heydari *et al.* 2017, tornam-se referência para o projeto proposto, visto a proximidade com parte dos parâmetros definidos a serem trabalhados, principalmente no que concerne ao sistema polímero-solvente.

2.3 ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES

A flexibilidade do processo de eletrofiação, principalmente quanto a tipologia de materiais processáveis, permite o desenvolvimento de uma grande variedade de nanofibras com diferentes propriedades, entre elas a luminescência. Nanofibras fluorescentes obtidas por eletrofiação podem ser obtidas a partir de duas abordagens. A primeira abrange o uso de polímeros transparentes ou opticamente inertes que podem ser dopados com sistemas luminescentes, como, por exemplo, pontos quânticos inorgânicos, cromóforos e polímeros orgânicos. Já a segunda abordagem é fundamentada em polímeros conjugados, que são intrinsecamente luminescentes. A operacionalização do processo de eletrofiação requer o incremento de abordagens características para a obtenção de nanofibras com morfologia e fluorescência uniforme, visto que o conjunto de parâmetros associados ao método interfere diretamente nas propriedades da manta eletrofiada obtida (CAMPOSEO *et al.*, 2015).

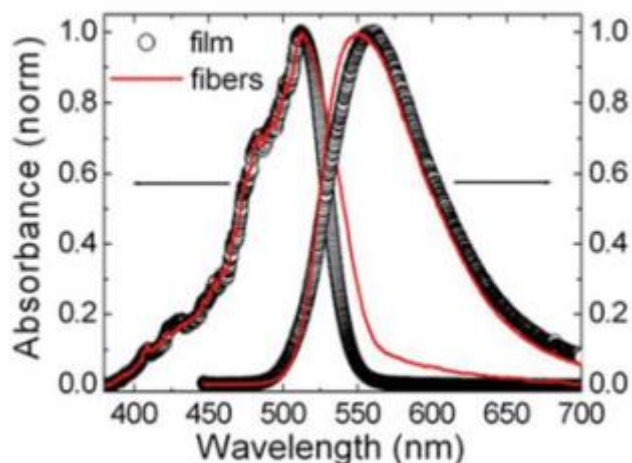
A principal desvantagem do processo de eletrofiação para obtenção de mantas uniformes, refere-se às instabilidades que caracterizam o percurso do jato polimérico, do capilar ao coletor, uma vez que, um aspecto importante à produção de mantas fluorescentes refere-se à capacidade de produzir matrizes uniformes, visto que a morfologia da nanofibra, em especial a uniformidade do diâmetro, torna-se essencial para vincular o material fluorescente da nanofibra à

fontes de excitação e detectores (LI e XIA, 2004; LI *et al.* 2005; CAMPOSEO *et al.* 2015).

Quanto à emissão de luz, estudos indicam que as nanofibras eletrofiadas em comparação com filmes finos, ambos dotados de fluorescência, revelam-se potenciais para o desenvolvimento de novas aplicações. A maioria dos compostos empregados na produção de nanofibras fluorescentes eletrofiadas apresentam propriedades de emissão muito sensíveis ao microambiente local e as condições de processamento, as quais podem induzir conformações particulares em moléculas e polímeros (BOLINGER *et al.*, 2012; CAMPOSEO *et al.*, 2015)

A figura 7 apresenta uma comparação entre os espectros de absorção e fotoluminescência de nanofibras e filmes, produzidos a partir de (9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-alt-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-tiadiazol) - (F8BT), com emissão aproximadamente de 570 nm. Verifica-se que a principal diferença entre as nanofibras e os filmes estudados refere-se a um deslocamento da emissão em 10 nm. De acordo com Li e Xia, 2004; Campoy-Quiles *et al.*, 2008; Pagliara *et al.*, 2009; Camposeo *et al.*, 2015, deslocamentos similares do ponto máximo de fotoluminescência das nanofibras em comparação com os filmes de referência também foram relatados para outros polímeros e cromóforos. Ainda de acordo com os autores, dados relatados na literatura indicam que a referida condição também é influenciada pelos efeitos de espalhamento e auto absorção, que podem causar o alargamento dos espectros de absorção e emissão (MORELLO *et al.*, 2013; CAMPOSEO *et al.*, 2015).

Figura 7: Espectro de absorbância normalizada (escala vertical esquerda) e fotoluminescência (escala vertical direita) de fibras F8BT (linhas contínuas vermelhas) e filmes (símbolos pretos abertos).



Fonte: Camposeo *et al.* (2015)

A flexibilidade do processo de eletrofiação para o desenvolvimento de gama de nanofibras fluorescentes, com propriedades de emissão aprimoradas em comparação com filmes finos, está motivando estudos para o desenvolvimento de novas aplicações. Segundo Camposeo *et al.* (2015), diversas pesquisas demonstraram o potencial das nanofibras fluorescentes, principalmente quanto ao limite de detecção, resposta temporal e baixos custos de produção associados. O desafio, no entanto, refere-se a capacidade de controle dos parâmetros associados ao processo, manipulação da morfologia e propriedades ópticas das nanofibras fluorescentes, os quais podem ser determinantes para o desenvolvimento de novos dispositivos e aplicações funcionais.

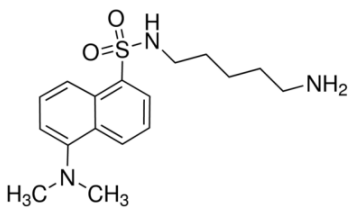
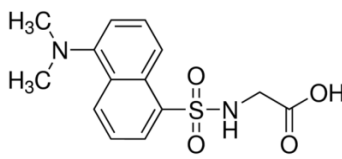
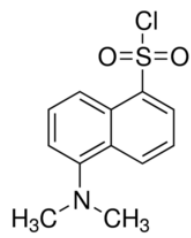
Para o estudo proposto, entre os mais variados substituintes fluorescentes relatados na literatura, volta-se atenção para os derivados de dansila, os quais referem-se aos materiais fluorescentes a serem empregados na confecção do novo material proposto no projeto em desenvolvimento. A obtenção de características ópticas fluorescentes para a manta eletrofiada se dará a partir da incorporação de fluoróforos derivados de dansila à solução polimérica em proporções determinadas durante o experimento, neste caso, Dansil Cloreto, Dansil Cadaverina e Dansil Glicina. A tomada de decisão relativa aos substituintes fluorescentes estudados fundamenta-se na expertise adquirida pelo Grupo de Pesquisa do Laboratório de Polímeros Condutores, Eletrocrômicos e

Fluorescentes – LPCEIF/UFAL, durante a preparação e desenvolvimento de diversos trabalhos científicos, onde materiais fluorescentes baseados em derivados de dansila foram sintetizados e caracterizados, assim, o resultado obtido pelo o estudo proposto buscará qualificar e promover o incremento de novos resultados para as pesquisas do referido substituinte para o Grupo.

A derivação da dansila pertence ao grupo de materiais fluorescentes arilsulfonila (ArSO_2), sendo caracterizado por um estado excitado de transferência de carga exibindo efeito solvatocrômico, além de altos rendimentos quânticos de emissão. Apresentam intensa banda de absorção na região do ultravioleta e uma forte fluorescência na região do visível. Estruturalmente, o grupo dimetilamina opera como um doador de elétrons, enquanto o grupo naftaleno sulfonila atua como um receptor. Essas características, juntamente com a flexibilidade sintética do grupo do ácido sulfônico, induziram o fluoróforo de dansila a ser uma estrutura presente em muitos sensores fluorescentes e marcadores para a detecção de proteínas e enzimas (BATRA e SHEA, 2003; TAKEUCHI, 2005; PAROLA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2011; ALMEIDA *et al.*, 2014).

Os derivados de dansila são reagentes de detecção fluorimétricos, utilizados extensivamente como marcadores fluorescentes em métodos de imunofluorescência, também são empregados na produção de aminoácidos N-terminais fluorescentes e derivados peptídicos (KARABACAK *et al.*, 2014). De acordo com Takeuchi (2005), o Dansil Cloreto (DNS-Cl), tabela 5, é o derivado mais utilizado, reagindo com grupos amino primários e secundários de aminoácidos. O valor de absorção máximo é obtido para o comprimento de onda 337nm. Os comprimentos de onda de excitação e emissão para Dansil Glicina (DNS-Gly-OH), tabela 5, são 324 e 559nm, respectivamente. Para Dansil Cadaverina (DNS-Ca), sulfonamida obtida por condensação formal do grupo sulfo do ácido 5-(dimetilamino) naftaleno-1-sulfônico com um dos grupos amino da cadaverina, tabela 5, a excitação e emissão possuem valores de comprimento de onda de 333nm e 518nm.

Tabela 5: Estrutura química dos derivados de dansila estudados.

Dansil Cadaverina	Dansil Glicina	Dansil Cloreto
		

Fonte: Sigma Aldrich (2019)

Na literatura é pouco observado a utilização dos referidos substituintes fluorescentes, Dansil Cadaverina, Dansil Glicina e Dansil Cloreto, incorporados ao processo de eletrofiação. Se adicionarmos a policaprolactona (PCL) como polímero base, os resultados são inexistentes.

O referido cenário foi observado a partir de uma prospecção patentária realizada com vistas a verificação de patentes e demais trabalhos científicos, que relacionem a obtenção de mantas eletrofiadas dotadas de fluorescência para a aplicação em novos produtos a partir de projetos de design. As pesquisas foram feitas nas bases Derwent Innovations Index (ISI) – base de dados de patentes e artigos científicos, Espacenet - Patent Search, Patentscope (WIPO), Latipat, INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Para tanto, foram utilizadas as seguintes palavras-chave: *PCL; Polycaprolactone; Electrospinning; Electrospun; Fluorescent; Fluorescence; Dansylcadaverine; Dansylglycine; Dansyl Chloride; Design; Product Design; Industrial Design.*

2.4 DESIGN E MATERIAIS

O conceito de design vem evoluindo ao longo do tempo, atualmente os designers não se preocupam apenas com aspectos morfológicos dos produtos, mas também com a promoção da qualidade de elementos estruturais e funcionais, dos processos produtivos e dos materiais empregados na fabricação, de forma a permitir a concepção de produtos inovadores, socialmente inclusos, sustentáveis e atrativos para o mercado atual (BONSIEPE, 1997).

Eguchi e Pinheiro (2008), afirmam que o design pode ser entendido como um processo industrial, ou seja, o desenvolvimento de novos produtos englobaria além de um procedimento criativo, buscando definir a solução formal e simbólica do produto, como também um procedimento técnico, baseado na definição dos requisitos referentes à engenharia do produto. Esta visão, de acordo com os autores, seria atualmente a interpretação mais aceita. Orientado por este pensamento, o *International Council of Societies of Industrial Design* (ICSID, 2019), define o design como sendo uma “atividade criativa cujo objetivo é estabelecer as qualidades multifacetadas de objetos, processos, serviços e seus sistemas em ciclos de vida completos. Portanto, design é o fator central da humanização inovadora de tecnologias e o fator crucial de intercâmbio cultural e econômico”.

Entretanto, Mozata (1998) destaca que a atuação dos profissionais em design engloba tanto o caráter lógico da abordagem científica, como dimensões intuitivas e artísticas do trabalho criativo. Revelando certa dicotomia, uma vez que o design posiciona-se tanto como ciência, quanto arte. Assim sendo, o design busca ampliar o seu escopo de atuação, de modo a englobar diferentes áreas do conhecimento, transpondo fronteiras tradicionais, de forma que o caráter complementar desses conhecimentos torna-se fundamental (MOZATA, 1998; BEST, 2012).

Ainda de acordo com os autores, o designer idealiza ideias, conceitos e projetos que são concretizados através dos materiais, sendo a substância do design, assim ditando ao longo da história as oportunidades e os limites do mesmo. Nesse contexto, a relação entre materiais e design fica evidente a partir do entendimento de diversos pesquisadores da área. Para Beylerian e Dent (2007, p. 17) “materiais podem transformar o design, e o design, portanto, tem a força para transformar nossas vidas”. Baxter (2011) afirma que uma estratégia favorável ao design refere-se ao desenvolvimento de produtos inéditos, explorando as propriedades de novos materiais. Para Bell (2011) avanços na área de materiais podem impulsionar o design de novos produtos ou mesmo novas tecnologias. Best (2012) afirma que novos materiais tem a capacidade de gerar inúmeras possibilidades para o design de produto. Segundo Ashby e Johnson (2014, p. 55), “materiais são a matéria de que é feito o design de produto”. O Manual de Olso (2018) também indica a importância dos materiais,

em uma abordagem direcionada aos benefícios do seu aprimoramento, os quais podem gerar benefícios significativos aos produtos por meio de melhorias em termos de desempenho (Manual de Olso 4ª edição).

Compreende-se desta forma a influência que os materiais exercem sobre a configuração dos produtos, ressaltando a responsabilidade do designer em equacionar as propriedades favoráveis de determinado material, tanto em aspectos tangíveis, elementos morfológicos e estruturais, quanto intangíveis, os quais estabelecem as características sensoriais dos materiais.

Quanto aos novos materiais, Dias (2009) releva que tal terminologia é aplicada para designar as novidades e lançamentos das indústrias e centros de pesquisa na área dos materiais, ou seja, materiais comerciais prontos para serem aplicados. Assim, ainda de acordo com o autor, os avanços na área de materiais conduzem os progressos no design, que podem originar novos comportamentos, novas experiências, e designs inovadores. Em relação aos avanços tecnológicos na área de materiais e processos, Xiong *et al.* (2008) e Dias (2009) afirmam que tal condição permite a qualificação das características estruturais, funcionais, ergonômicas e estético-simbólicas dos novos produtos, além de introduzir novos métodos de processamento e manufatura. Desta maneira, com o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, “novos materiais são introduzidos constantemente na indústria, e eles têm um grande papel na promoção do design de produto”. Tal afirmação representa para o design um cenário propício para a inovação, desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações, Calegari e Oliveira (2013, p. 55).

Para Beylerian e Dent (2007), estamos vivenciando a vanguarda das pesquisas e desenvolvimento de materiais. Desta maneira, para setores científicos e mercadológicos altamente competitivos, o desenvolvimento de novos materiais constitui um parâmetro tecnológico fundamental, fomentando a inovação em diversas áreas de estudo.

A partir da ótica do estudo proposto, as possibilidades oportunizadas pelo processo de eletrofiação permitem que diferentes aplicações sejam derivadas destes materiais, ora pela manipulação das características morfológicas das nanofibras obtidas, ora pela adição de diferentes aditivos à solução polimérica, resultando em nanofibras com propriedades particulares, como, por exemplo, a adição de materiais fluorescentes. Tais características são extremamente

atraentes para a indústria fundamentada no desenvolvimento de produtos, especialmente se observarmos a incessante busca pela inovação tecnológica presente em organizações que investem no design. Tal inovação, em uma perspectiva de produção de caráter industrial, segundo Porter (1989, p. 180) revela-se como o modo dominante para melhorar o desempenho do produto “[...] inovações sucessivas resultam, por fim, em um projeto dominante, onde a configuração ótima do produto é atingida.” Para Lambin (1995), a inovação tecnológica pode acontecer tanto no processo de fabricação quanto no desenvolvimento, incorporação e lançamento em escala comercial de produtos com novos componentes e novos materiais, e neste caso, os profissionais da área de design de produtos gostam de experimentar novos materiais, processos e novas soluções formais provenientes destes avanços tecnológicos (BAXTER, 2000).

2.4.1 Design e Eletrofiação

Atualmente, o processo de eletrofiação tem sido amplamente estudado, devido principalmente a simplicidade da técnica, possibilidade de modelagem da geometria da fibra produzida, versatilidade quando ao emprego de materiais, além da capacidade de obtenção de fibras contínuas. Todas essas características revelam potenciais aplicações da técnica, considerada promissora para a produção de nanofibras em massa com vistas a comercialização.

O mercado de equipamentos para eletrofiação vêm crescendo significativamente. Nos dias atuais, materiais, soluções tecnológicas e equipamentos estão rapidamente migrando dos laboratórios para indústria, possibilitando o desenvolvimento e produção de uma gama de novos produtos em escala industrial propensos a comercialização (PERSANO *et al.*, 2013; MINGJUN *et al.*, 2019; TEBYETEKERWA e RAMAKRISHNA, 2020). O aumento do desenvolvimento de produtos de nanofibras pode ser observado no desempenho do mercado mundial do segmento, passando de 927 milhões de dólares em 2018 para 4,3 bilhões de dólares até 2023, com uma estimativa anual de crescimento de 36,2% (MINGJUN *et al.*, 2019; BCC RESEARCH, 2019).

Portanto, do ponto de vista comercial, a grande variedade de equipamentos e insumos para eletrofiliação revelam crescentes perspectivas para industrialização e aplicações mercadológicas (PERSANO *et al.* 2013; MINGJUN *et al.*, 2019). Grandes empresas já fornecem produtos eletrofiados, produzidos e comercializados para diferentes campos de aplicação, como pode ser observado na tabela 6.

Tabela 6: empresas fornecedoras de produtos eletrofiados para diferentes áreas de aplicação.

EMPRESA	ATUAÇÃO / PRODUTOS
Ahlstrom Corporation <i>www.ahlstrom.com</i>	Filtragem de ar para automóveis (SAFECABIN®). Meio de filtro de turbina a gás (TRINITEX® GT).
Argonide Corporation <i>www.argonide.com</i>	Filtro de água (CoolBlue®). Filtragem de líquidos (NanoCeram®).
Donaldson <i>www.donaldson.com</i>	Soluções de filtragem.
DuPont <i>www.dupont.com</i>	Eletrônica e imagem. Segurança e construção. Transporte e polímeros avançados.
Electrospunra <i>www.electrospunra.com</i>	Produtos de filtragem de água. Produtos de filtragem de ar.
Esfil Tehno AS <i>www.esfiltehnno.ee</i>	Materiais para filtragem de não tecidos e poliméricos. Fitas analíticas e filtros. Materiais e elementos de separação.
Espin <i>www.espintechnologies.com</i>	Filtros de ar (EXCEED®). Meios de filtragem de ar (ASHRAE MERV®). Filtragem líquida. Lenços de alto desempenho (SIMWYPES®). Vestuário de alto desempenho. Medicina regenerativa.
E-Spin Nanotech <i>www.espinnanotech.com</i>	Máscaras faciais (SWASA-N95®).
Fibertrap <i>www.fibertrap.com</i>	Controle de pragas (FIBERTRAP: BEDBUG®).

<p>Finetex EnE Inc. <i>www.ftene.com</i></p>	<p>Filtro de turbina a gás (TECHNOWEB™ X SERIES). Controle de poluição do ar (TECHNOWEB™ V SERIES) Filtro de ar (TECHNOWEB™ PRO SERIES). Meio filtrante automotivo (TECHNOWEB™ R SERIES). Microfiltração de líquidos (TECHNOWEB™ FILTER). Têxteis técnicos (NEXTURE®).</p>
<p>Hemcon Medical Technologies <i>www.hemcon.com</i></p>	<p>Máscara facial (Face Mask 7400-GP®). Respiradores (KN95 Respirator 7200-GP®). Curativo de gaze hemostática (ChitoGauze® OTC). Curativos autoadesivo dentário (HemCon®).</p>
<p>Hollingsworth and Vose Co. <i>www.hollingsworthvose.com</i></p>	<p>Filtros de ar e de líquidos. Separadores de bateria. Esteiras eletrofiadas para aplicações específicas.</p>
<p>Inovenso <i>www.inovenso.com</i></p>	<p>Máscara facial N99/N95. Meios de filtração (INOFILTER® 99/95).</p>
<p>Japan Vilene Company <i>www.vilene.co.jp</i></p>	<p>Tecidos inteligentes. Máscaras faciais. Toalhetes de limpeza para eliminação estática. Bandagens com propriedades de barreira. Separadores de bateria.</p>
<p>Johns Manville <i>www.jm.com</i></p>	<p>Filtros de ar, piscina, combustível. Sistemas de isolamento.</p>
<p>Kertak Nanotechnology <i>www.kertaknanotechnology.com</i></p>	<p>Nanofibras de cerâmica. Membranas poliméricas para filtragem de água e ar.</p>
<p>Koken <i>www.koken-ltd.co.jp</i></p>	<p>Unidade de filtragem (FERENA®).</p>
<p>Nanofiber Solutions <i>www.nanofibersolutions.com</i></p>	<p>Cultura de células 3D. Medicina regenerativa. Produtos veterinários.</p>
<p>NanoSpun <i>www.nanospuntech.com</i></p>	<p>Tratamento avançado de águas residuais industriais. Geração de processos químicos sustentáveis. Tratamentos de nutrição, medicina e saúde.</p>
<p>Nask <i>www.nask.hk</i></p>	<p>Máscara facial inteligente (SMART MASK®).</p>
<p>Ortho ReBirth <i>www.orthorebirth.com</i></p>	<p>Osso sintético (ReBOSSIS®).</p>

Sigma Aldrich <i>www.sigmaaldrich.com</i>	Placas de cultura de células.
Toray <i>www.toray.com</i>	Tecnologia de fiação (NANODESIGN®).
Yflow <i>www.yflow.com</i>	Micro revestimentos. <i>Scaffolds.</i> Nanocompósitos. Fios contínuos.

Fonte: do autor (2020)

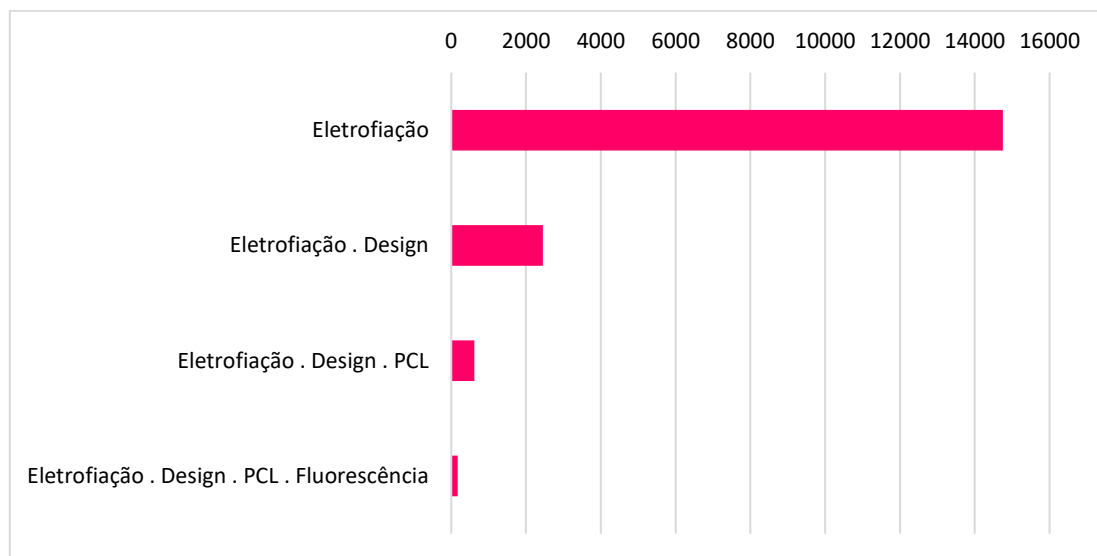
Em uma análise patentária realizada no segundo trimestre do ano de 2020, foi possível identificar as principais áreas de aplicação da eletrofiação e sua relação com o design. Para tanto, o estudo foi desenvolvido nas bases de dados da Derwent Innovations Index (ISI) – base de dados de patentes e artigos científicos, Espacenet - Patent Search, Patentscope (WIPO), Latipat, INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial, utilizando as seguintes palavras-chave e suas possíveis composições: *Nanofiber; Electrospinning; Electrospun; Polycaprolactone; Fluorescent; Fluorescence; Design; Product Design; Industrial Design.*

Inicialmente, o resultado da prospecção revelou as patentes depositadas que relacionam o processo de eletrofiação com o design, as quais representam em média 16% do universo de patentes que abordam o processo de eletrofiação como um todo, figura 8.

Também foi possível observar pela análise patentária que, em média, 5% das patentes relacionam os temas “eletrofiação”, “policaprolactona” e “design”. Enquanto 1% das patentes abordam a relação entre “eletrofiação”, “policaprolactona”, “fluorescência” e “design”, figura 8.

Não foram identificadas patentes que abordam os termos “design de produto” ou “design industrial” para qualquer composição investigada.

Figura 8: Prospecção patentária do processo de eletrofiação e sua relação com o Design (quantificação das patentes identificadas).



Fonte: do autor (2020)

O estudo ainda possibilitou a identificação das principais áreas de aplicação das patentes, verificadas dentro do contexto da eletrofiação e do design. Desta forma, destacam-se aplicações na ciência médica; processos que envolvam operações de separação, mistura e formação; área têxtil e de materiais flexíveis; química; física, no que tange ao desenvolvimento de instrumentos de medição; eletricidade entre outras áreas. Os principais resultados da prospecção de áreas e aplicações da eletrofiação podem ser observados na tabela 7.

Tabela 7: áreas e aplicações do processo de eletrofiação e sua relação com o design.

Eletrofiação - Design	
Área	Aplicações
Ciência Médica	Materiais para enxertos ou próteses; Materiais para artigos cirúrgicos; Dispositivos para liberação de droga; Circuitos para eletroterapia; Próteses dentárias; Filtros implantáveis nos vasos sanguíneos; Materiais biologicamente ativos utilizados em curativos; Materiais para regeneração tecidual; Cateteres e sondas ocas.
Têxteis	Formação de filamentos, fios ou semelhantes; Meios para o fabrico de filamentos artificiais; Filamentos artificiais de monocomponentes; Filamentos artificiais conjugados; Preparação de soluções de fiação; Aparelho para a fabricação de filamentos de carbono; Tecidos não tecidos formados por fibras descontínuas; Tecidos não tecidos formados completamente de fios.
Operações de separação Operações de mistura Operações de formação	Material filtrante para fluidos líquidos ou gasosos; Composições auxiliares de filtro; Membrana semipermeável para processo de separação; Meios para aplicação de líquidos e materiais fluentes; Aparelhos de pulverização eletrostática; Recipientes ou pratos para uso em laboratório; Produtos para moldagem por extrusão; Fabricação de produtos laminados; Meios para composição de fibras; Materiais adaptados para manufatura aditiva; Fabricação de objetos por deposição aditiva; Nanotecnologia para materiais e ciências da superfície; Fabricação ou tratamento de nanoestruturas; Nanobiotecnologia ou nanomedicina; Nanoestruturas formadas pela manipulação de átomos.
Eletricidade	Eletrodos; Células secundárias; Células de combustível; Capacitores híbridos.
Química	Tratamento de água, e fluentes ou esgoto; Compostos explosivos; Composição de substâncias macromoleculares; Composições de poliésteres; Composições de proteínas; Células humanas, animais ou vegetais (tecidos); Meios para apoiar, encerrar ou fixar os microrganismos; Aparelho para enzimologia ou microbiologia; Artigos moldados com substâncias macromoleculares; Materiais nanométricos de carbono; Suportes ou revestimentos para cultura de células; Biorreatores ou fermentadores para usos específicos.
Tecnologia	Tecnologias de adaptação à mudança climática; Tecnologias capacitadoras (armazenamento); Tecnologias para tratamento de águas residuais; Fabricação de tecido, malha ou não tecido.

Física	Meios de análise de materiais não biológicos; Meios de análise de materiais elétricos ou magnéticos.
Vestuário	Roupas de proteção profissional, industrial e esportiva; Materiais adaptados para roupas externas.
Agricultura	Aparelhos para destruição de animais e plantas nocivas; Reguladores de crescimento de plantas.

Fonte: do autor (2020)

Observa-se ainda, a partir da pesquisa patentária, que novas áreas e aplicações são identificadas quando relaciona-se a fluorescência e a policaprolactona ao processo de eletrofição e ao design. Neste caso, verifica-se patentes na área de iluminação, com aplicações como o desenvolvimento de elementos para modificar propriedades espectrais ou de refletores para fontes de luz; na área de agricultura para a concepção de reguladores de crescimento de plantas; ou para a produção de dispositivos semicondutores para emissão de luz na área de eletricidade. As demais aplicações e áreas que compreendem a relação entre o processo de eletrofição, a policaprolactona, a fluorescência e o design, podem ser encontradas na tabela 8.

Tabela 8: áreas e aplicações do processo de eletrofição e sua relação com o design, policaprolactona e fluorescência.

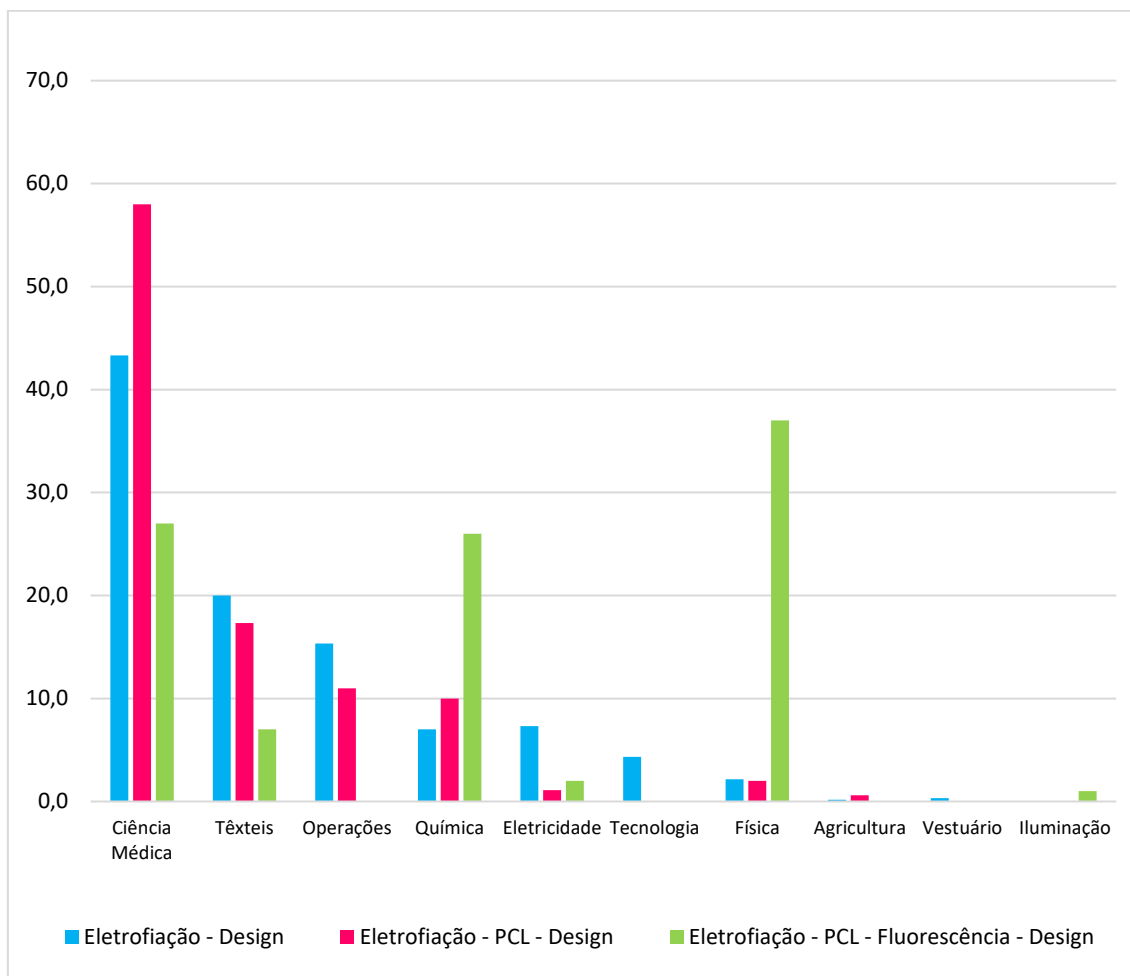
Eletrofição - Design - PCL - Fluorescência	
Área	Aplicações
Física	Meios de análise de materiais elétricos ou magnéticos; análise de materiais pelo uso de meios ópticos; Meios para análise de materiais pelo uso de onda ou radiação de partículas; Medição de cores por espectrometria; Meios para investigação da permeabilidade, volume de poro ou área de superfície de materiais porosos; Recursos para medição da temperatura com base em mudanças físicas ou químicas; Detecção ou diagnóstico de doenças; Dispositivos para fornecer ou distribuir amostras; Guias de luz adaptados para dispositivos ou sistemas de iluminação.
Ciência Médica	Detecção, medição ou registro para fins diagnósticos; Monitoramento remoto de pacientes por telemetria; Preparações medicinais caracterizadas pelos ingredientes não ativos;

	Materiais para enxertos ou próteses; Preparações de contraste de ressonância magnética nuclear ou preparações de contraste de ressonância magnética; Materiais para artigos cirúrgicos; Agentes de contraste gerais ou multifuncionais; Circuitos para eletroterapia; Materiais biologicamente ativos usados em curativos, absorventes ou dispositivos médicos.
Química	Aparelhos de medição ou teste envolvendo enzimas; Meios para apoiar, encerrar ou fixar os microrganismos; Composição de substâncias macromoleculares; Processos de preparação, ativação, inibição, separação ou purificação de enzimas; Composições de poliésteres; Corantes; Desenvolvimento de materiais eletroluminescentes, quimioluminescentes; Nanobiotecnologia ou nanomedicina.
Têxteis	Formação de filamentos, fios ou semelhantes; Meios para o fabrico de filamentos artificiais; Filamentos artificiais de monocomponentes; Tecidos não tecidos formados por fibras descontínuas; Tecidos não tecidos formados completamente de fios.
Eletricidade	Dispositivos semicondutores para emissão de luz.
Iluminação	Elementos para modificar propriedades espectrais.

Fonte: do autor (2020)

Embora a prospecção patentária tenha identificado um conjunto de áreas e aplicações as quais o processo de eletrofiliação e sua relação com design compreendem, observa-se que quase a metade das patentes encontradas concentram-se em aplicações na área de ciência médica. Esse cenário é modificado quando visualizadas as patentes que adotam materiais fluorescentes ao conjunto prospectado, revelando um crescimento percentual considerável no contexto analisado para aplicações na área da química e da física, figura 9.

Figura 9: Distribuição das áreas e aplicações para relação entre o processo de eletrofiação, policaprolactona, fluorescência e design.



Fonte: do autor (2020)

Desta forma, observa-se que a crescente demanda do mercado global de nanofibras exige novos designs do material, principalmente no que concerne aos materiais obtidos a partir do processo de eletrofiação, visto que esta é uma técnica central no campo da nanotecnologia. Desta forma o desenvolvimento contínuo de pesquisas e novas tecnologias devem prover novas aplicações para nanofibras eletrofiadas, possibilitando, conseqüentemente, novas perspectivas de comercialização (TEBYETEKERWA e RAMAKRISHNA., 2020; PERSANO *et al.*, 2013).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e caracterização de uma manta de nanofibras dotada de fluorescência, sendo constituída de policaprolactona (PCL), derivados de dansila e processada a partir do método de eletrofiação.

3.1.1 Objetivos específicos

- a) Identificar os parâmetros adequados para o processamento via eletrofiação do PCL com derivados de dansila.
- b) Produzir mantas dotadas de fluorescência a partir do processo de eletrofiação.
- c) Caracterizar o material desenvolvido a partir das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); Termogravimetria (TGA) e Espectrofluorimetria (FL).
- d) Analisar o comportamento quanto a emissão de fluorescência entre as mantas obtidas via processo de eletrofiação e filmes finos obtidos por evaporação do solvente (*casting*).
- e) Avaliar a aplicação do material desenvolvido para a revelação de impressões digitais latentes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O PCL, de massa molar ($M_w=70.000 \text{ g/mol} - 90.000\text{g/mol}$), foi adquirida da Sigma Aldrich na forma de *pellets*, sendo armazenada em temperatura ambiente. Os materiais fluorescentes Dansil Cadaverina, Dansil Glicina e Dansil Cloreto, foram fornecidos pela Sigma Aldrich, sendo estes armazenados em refrigeração (-20°C). Os solventes utilizados foram Clorofórmio (CHCl_3) fornecido pela Qhemis e o Metanol (CH_3OH) fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Ambos armazenados em refrigeração (-20°C).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação da solução polimérica

A preparação da solução está baseada nas metodologias propostas por Schnell *et al.* (2007), Ruckh *et al.* 2010 e Costa *et al.* (2013). Desta forma, para o estudo desenvolvido, o PCL na proporção de 9% em relação ao volume de solvente utilizado, foi dissolvido em uma solução de clorofórmio (CHCl_3) e metanol (CH_3OH) em proporção de 4:1, respectivamente. A seguir o fluoróforo Dansil Cadaverina (ou) Dansil Glicina (ou) Dansil Cloreto foi inserido na solução em duas proporções, 2% e 5%, em relação ao volume utilizado de PCL.

Por fim, utilizando um agitador magnético, a mistura foi deixada sob agitação constante, em temperatura ambiente, a fim de que fosse obtida a homogeneidade da solução.

Seguindo a metodologia descrita foram preparadas sete soluções para análise, conforme tabela 9:

Tabela 9: soluções preparadas para análise.

Solução	Polímero (9%)	Fluoróforo	Solvente (4:1)	
01	PCL	-----	Clorofórmio	Metanol
02	PCL	2% Dansil Cadaverina	Clorofórmio	Metanol
03	PCL	5% Dansil Cadaverina	Clorofórmio	Metanol
04	PCL	2% Dansil Glicina	Clorofórmio	Metanol
05	PCL	5% Dansil Glicina	Clorofórmio	Metanol
06	PCL	2% Dansil Cloreto	Clorofórmio	Metanol
07	PCL	5% Dansil Cloreto	Clorofórmio	Metanol

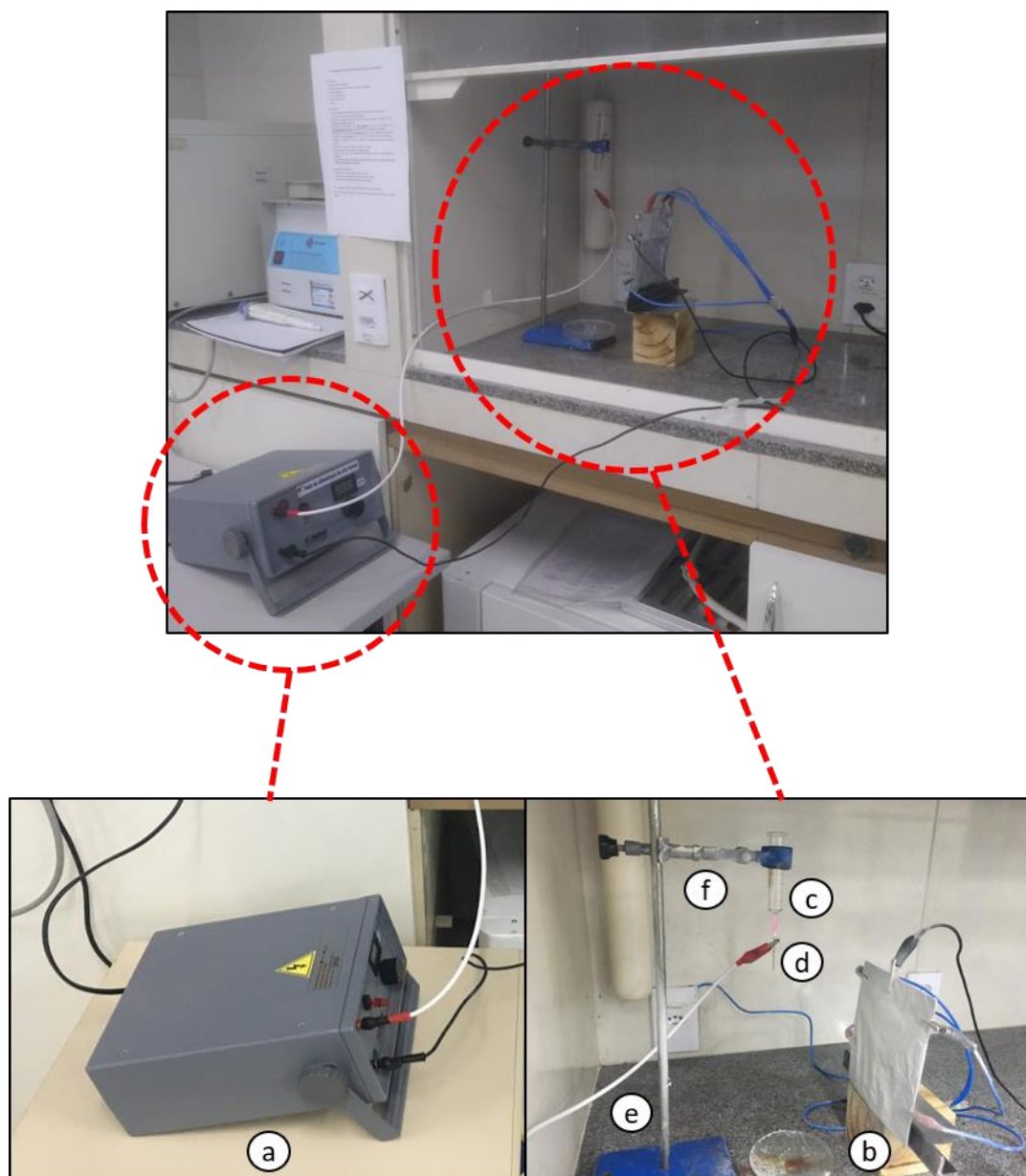
Fonte: do autor (2019)

4.2.2 Eletrofiação

4.2.2.1 Sistema de eletrofiação

O sistema de eletrofiação utilizado para obtenção das fibras, figura 10, é constituído de um gerador de alta tensão de 0 a 30 kV (Faíscas) (a), empregado para gerar o campo elétrico. Um coletor vertical de alumínio com dimensões de 90x70 mm (b), uma seringa de vidro de 10 mL (Arti Glass) (c) e agulhas de aço inox de 1,2 x 40mm (PrecisionGlide) (d).

Figura 10: sistema de eletrofiação utilizado.



Fonte: do autor (2019)

Ainda sobre o sistema de eletrofiação, a montagem partiu da ancoragem, em posição vertical, da seringa (c) em um suporte universal de 700 mm (e), a partir de uma pinça para bureta com mufa (f). Em seguida foi preparado o coletor vertical de alumínio (b), o qual foi recoberto por papel alumínio (g) tendo em vista a deposição e recolhimento das fibras, sendo o mesmo substituído a cada repetição do processo de eletrofiação.

O conector do polo positivo da fonte de tensão (a) foi fixado na ponta da agulha, já o conector do terminal de entrada do polo negativo, assim como a saída de aterramento, foi fixado sob o papel alumínio e o coletor de alumínio.

4.2.2.2 Processo de obtenção das fibras

A partir da montagem do sistema e das soluções poliméricas preparadas, deu-se início a execução do processo de eletrofiação. Para tanto, buscou-se alimentar a seringa com 1,0 mL de solução a cada repetição do procedimento de eletrofiação. A agulha utilizada possibilitou o escoamento da solução a partir da ação da gravidade. O tempo médio para cada processamento de eletrofiação foi de 10 segundos.

Para a operacionalização do experimento buscou-se variar os parâmetros referentes à tensão aplicada e a distância do coletor no decorrer de várias tentativas do processo de eletrofiação, tabela 10. Tal estratégia justifica-se pela adequação dos parâmetros utilizados para melhor produção das fibras eletrofiadas.

Tabela 10: parâmetros utilizados para o processo de eletrofiação.

Parâmetros utilizados	
Tensão aplicada (kV)	10, 12, 15, 17, 20 e 22
Distância da agulha até o coletor (mm)	80, 100, 120, 140, 160
Tempo médio de eletrofiação (s)	10
Quantidade de solução na seringa (mL)	1,0
Umidade relativa do ar (%)	62 – 69
Temperatura ambiente (°C)	25 – 29

Fonte: Do autor (2019)

4.2.2.3 Processo de preparação de filmes por evaporação do solvente (*casting*)

A partir das soluções poliméricas descritas na tabela 9, as amostras em formato *casting* foram preparadas sobre uma base de ITO com área de 100 mm², 10 x 10 mm, com volume uniforme para cada composição analisada. Para tanto, as amostras permanecerem em repouso, em temperatura ambiente, por um período de 72 horas para evaporação total do solvente.

4.2.3 Caracterização

Para caracterizar as amostras produzidas foram utilizadas as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e a Espectrofluorimetria (FL).

A preparação das soluções foi realizada no Laboratório de Polímeros Condutores, Eletrocromicos e Fluorescentes – LPCEIF/UFAL. A técnica de eletrofiação, assim como a identificação das características estruturais das amostras obtidas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Aditavas – TecNano/UFAL. A caracterização quanto à morfologia da superfície, variação de massa e energia em função da temperatura, foram desenvolvidas no Instituto Federal de Alagoas – IFAL, sob a orientação do Prof. Dr. Johnnatan Duarte de Freitas. A análise de fluorescência foi realizada no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais – LCMMAT/UFAL.

4.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é uma tecnologia versátil a qual fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (DEDAVID et. al., 2007). Ainda de acordo com os autores, a principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas, na faixa entre 2 a 5nm (20 - 50Å), podem chegar atualmente até 1nm (10Å), além da aparência tridimensional das imagens.

As morfologias das amostras obtidas a partir do processo de eletrofiação foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Para este fim, foi utilizado um equipamento da marca Tescan. Todas as amostras utilizaram recobrimento de ouro por meio de um Metalizador da marca Quorum, modelo Q150R ES, com corrente de 45 mA durante 240 segundos, com tensão de operação em 5 kV.

Além da observação da morfologia superficial foi realizada a medição dos diâmetros das fibras, onde foram feitas 100 medições de cada amostra, a fim de se obter maior precisão dos resultados.

4.2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com a finalidade de caracterizar os grupos funcionais presentes nas amostras obtidas, foi empregada a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), sendo realizada a partir de um equipamento FT-IR Nicolet iS 10, da Thermo Scientific. Os espectros foram coletados pela técnica ATR, reflexão total atenuada, na faixa do infravermelho médio, sendo feitas 16 varreduras de comprimento de onda entre 400cm^{-1} e 4000cm^{-1} .

4.2.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As fibras à base de PCL obtidas a partir da tecnologia de eletrofição foram submetidas à análise de DSC. Para tanto, foi utilizado o equipamento Differential Scanning Calorimeter DSC-60 da fabricante Shimadzu, em um intervalo de 30°C a 180°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para cada amostra pesando entre 0,01 e 0,03 gramas. Sendo a análise para o método dinâmico realizada sob atmosfera de nitrogênio a 50 mL/min.

4.2.4.4 Termogravimetria (TGA)

Para a TGA foi utilizando um equipamento TGA-50 Thermogravimetric Analyzers da Shimadzu, as amostras pesando entre 0,01 e 0,03 gramas foram submetidas à análise de TGA. A partir do método dinâmico foram aquecidas na faixa de 30°C a 900°C com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de 50 mL/min sob atmosfera de nitrogênio.

4.2.4.5 Espectrofluorimetria (FL)

Os espectros de fluorescência das amostras foram obtidos em um espectrofluorímetro Fluorolog - 3 (FL3-22-iHR320) da fabricante Horiba Scientific, com monocromadores duplos de excitação e de emissão, equipado com lâmpada de xenônio de 450 W.

Os espectros de emissão foram adquiridos na faixa espectral de 350 a 600 nm em relação a radiação incidente frontal (*front face*). Os gráficos referentes aos espectros de fluorescência caracterizados foram gerados com auxílio do software *Origin 9.0*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELETROFIAÇÃO

As amostras obtidas a partir das soluções poliméricas desenvolvidas, em consequência do conjunto de parâmetros utilizados no processo de eletrofiação, foram analisadas primeiramente macroscopicamente, considerando a produção e formação da fibra no coletor. Desta forma foram identificadas três situações:

- Amostra assentada no coletor em forma de gotículas (eletropulverização);
- Amostra depositada no coletor com pequena formação de fibras, porém com considerável presença de gotículas;
- Amostras colhidas com formação de fibras.

Desta forma foi possível verificar a diferença macroscópica das amostras com relação à variação da tensão aplicada como também da distância do coletor, conforme quadro 1.

Quadro 1: parâmetros utilizados e resultados obtidos para o processo de eletrofiação.

		<i>Distância do coletor (mm)</i>				
		80	100	120	140	160
<i>Tensão aplicada (KV)</i>	10	Gotículas	Gotículas	Gotículas + Fibras	Gotículas + Fibras	Gotículas + Fibras
	12	Gotículas	Gotículas	Fibras	Gotículas + Fibras	Gotículas + Fibras
	15	Gotículas	Gotículas + Fibras	Fibras	Gotículas + Fibras	Gotículas + Fibras
	17	Gotículas	Gotículas + Fibras	Fibras	Gotículas + Fibras	Gotículas + Fibras
	20	Gotículas	Gotículas + Fibras	Fibras	Gotículas + Fibras	Gotículas
	22	Gotículas	Gotículas	Gotículas + Fibras	Gotículas	Gotículas

Fonte: do autor (2019)

A partir dos resultados presentes no quadro 1, é possível apontar que, para uma análise macroscópica do material, a faixa de tensão aplicada entre 12 e 20 kV assim como a distância do coletor à 120 mm em relação a ponta da agulha, destacam-se como parâmetros onde são encontrados os melhores resultados no que tange a formação das fibras a partir do processo de eletrofiação, figura 11.

Figura 11: amostra com formação de fibras.



Fonte: do autor (2019)

Ainda é possível verificar que os fluoróforos utilizados na formulação das soluções poliméricas, assim como as suas devidas concentrações, neste caso especificamente a Dansil Cadaverina e a Dansil Glicina, em 2% e 5%, não apresentaram variação significativa nos resultados da análise. Tal afirmação é possível, pois as soluções dos diferentes fluoróforos e concentrações apresentaram rendimento similar quanto à formação da fibra no coletor. As soluções desenvolvidas utilizando como fluoróforo o Dansil Cloreto, também em 2% e 5%, mesmo nos parâmetros de melhor desempenho para obtenção das fibras, apresentaram baixa formação de fibras para uma análise macroscópica, se comparada aos resultados das mantas obtidas a partir das soluções com Dansil Cadaverina e Dansil Glicina. Porém a validação efetiva da análise só será possível a partir da caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), das amostras obtidas.

Com relação ao tempo médio de eletrofiação (10 segundos) e a quantidade de solução utilizada em cada tentativa (1,0 mL), é possível relatar que a manta obtida, embora consistente, apresenta-se como uma fina camada superficial, o que torna o material frágil para manipulação, embora tenha sido

possível retirar a totalidade da manta do papel alumínio para posteriores análises.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada no estudo para caracterização morfológica, possibilitando, desta forma, a verificação e análise das amostras a partir dos seguintes critérios:

- Formação e dispersão das fibras oriundas do processo de eletrofiação;
- Variação de diâmetros das fibras a partir do conjunto de parâmetros utilizados;
- Identificação de possíveis defeitos estruturais.

Para a operacionalização do estudo, partiu-se dos resultados obtidos do processo de eletrofiação assim como da análise macroscópica desenvolvida, quadro 01, os quais direcionaram para a caracterização via MEV as amostras desenvolvidas a partir dos seguintes parâmetros, tabela 11:

Tabela 11: parâmetros utilizados para amostras selecionadas.

Parâmetros utilizados	
Tensão aplicada (kV)	12, 15, 17 e 20
Distância da agulha até o coletor (mm)	120
Tempo médio de eletrofiação (s)	10
Quantidade de solução na seringa (mL)	1,0
Umidade relativa do ar (%)	62 – 69
Temperatura ambiente (°C)	25 – 29

Fonte: do autor (2019)

Observa-se, a partir da tabela 8, que as amostras selecionadas para o estudo apresentam como parâmetro de valor quantitativo fixo a distância da agulha até o coletor, o tempo médio de eletrofiação e a quantidade de solução

na seringa. A tensão aplicada refere-se ao único parâmetro de valor variável definido no estudo.

Desta forma, foi selecionado para a referida caracterização um total de 28 amostras, divididas em 07 grupos, tabela 12, as quais, depois de separadas e destacadas do papel alumínio, foram submetidas à mencionada análise, conduzidas conforme metodologia descrita na seção - (4.2.4.1) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Tabela 12: composição das amostras selecionadas para a caracterização (MEV).

Amostras	Parâmetro variável	Composição da amostra
M-PCL	12kV	9% PCL
	15kV	9% PCL
	17kV	9% PCL
	20kV	9% PCL
M-DNSCad-2	12kV	9% PCL + 2% Dansil Cadaverina
	15kV	9% PCL + 2% Dansil Cadaverina
	17kV	9% PCL + 2% Dansil Cadaverina
	20kV	9% PCL + 2% Dansil Cadaverina
M-DnsCad-5	12kV	9% PCL + 5% Dansil Cadaverina
	15kV	9% PCL + 5% Dansil Cadaverina
	17kV	9% PCL + 5% Dansil Cadaverina
	20kV	9% PCL + 5% Dansil Cadaverina
M-DnsGly-2	12kV	9% PCL + 2% Dansil Glicina
	15kV	9% PCL + 2% Dansil Glicina
	17kV	9% PCL + 2% Dansil Glicina
	20kV	9% PCL + 2% Dansil Glicina
M-DnsGly-5	12kV	9% PCL + 5% Dansil Glicina
	15kV	9% PCL + 5% Dansil Glicina
	17kV	9% PCL + 5% Dansil Glicina
	20kV	9% PCL + 5% Dansil Glicina
M-DnsClo-2	12kV	9% PCL + 2% Dansil Cloreto
	15kV	9% PCL + 2% Dansil Cloreto
	17kV	9% PCL + 2% Dansil Cloreto
	20kV	9% PCL + 2% Dansil Cloreto
M-DnsClo-5	12kV	9% PCL + 5% Dansil Cloreto
	15kV	9% PCL + 5% Dansil Cloreto
	17kV	9% PCL + 5% Dansil Cloreto
	20kV	9% PCL + 5% Dansil Cloreto

Fonte: do autor (2019)

5.2.1 Microscopia das amostras à base de PCL (M-PCL)

O quadro 2 apresenta a microscopia das amostras de referência (M-PCL), eletrofiadas a partir do PCL na proporção de 9% em relação ao volume de solvente utilizado, dissolvido em uma solução de Clorofórmio e Metanol em proporção de 4:1 respectivamente. Conforme descrito na seção – (4.2.1) Preparação da solução polimérica.

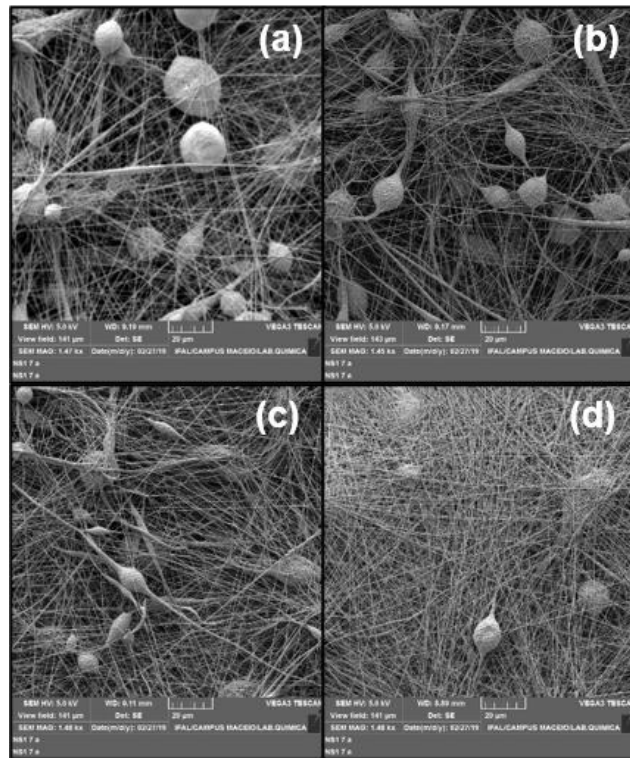
As amostras presentes no quadro, embora de mesma formulação polimérica, foram eletrofiadas a partir de diferentes valores de tensão aplicada no procedimento, sendo estes 12, 15, 17 e 20kV. Os quais resultaram em apreciável alteração da morfologia presente nas amostras derivadas exclusivamente do polímero PCL.

A microscopia realizada na escala (*view field*) de 50 μm , revela a formação de fios emaranhados, aleatoriamente sobrepostos. É possível verificar profundidade na imagem, a qual indica formação volumétrica suficiente para cobrir a superfície do coletor/papel alumínio, para os parâmetros de tempo do processo de eletrofiação (10 segundos) e quantidade de solução na seringa (01 mL).

A microscopia também revela a formação de *beads* para todos os valores de tensão aplicados, figura 12, onde, de acordo com Costa *et al.* (2012), a formação de defeitos tipo *beads* pode ocorrer devido a instabilidades no jato durante o processo de eletrofiação gerando modificação nas propriedades físicas da solução, tais como, viscosidade e tensão superficial.

Porém, ainda quanto à formação dos *beads*, é possível afirmar a partir da análise das imagens que, quando maior o valor da tensão aplicado, menor o seu volume. Neste caso, observa-se *beads* de volume superior na tensão aplicada de valor 12kV, decrescendo volumetricamente à medida que a tensão aplicada aumenta de valor.

Figura 12: microscopia das mantas eletrofiadas à base de PCL (M-PCL), em escala de 141 μm , revelando a formação de *beads* para a tensão aplicada de 12kV (a), 15kV (b), 17kV (c) e 20kV (d).



Fonte: do autor (2019)

Quadro 2: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras à base de PCL (M-PCL).

AMOSTRA DE REFERÊNCIA: PCL (9%)		
Parâmetro	MEV - 50 µm	Histograma
12kV		
15kV		
17kV		
20kV		

Fonte: do autor (2019)

A microscopia ainda revela uma variação no diâmetro das fibras poliméricas eletrofiadas à base de PCL, em relação aos valores de tensão aplicados, quadro 2. Para a amostra eletrofiada à 12kV, as fibras formadas apresentam diâmetro médio e desvio padrão de $(346,3 \pm 157,8)$ nm chegando à $(207,1 \pm 85,5)$ nm para a amostra eletrofiada à 20kV.

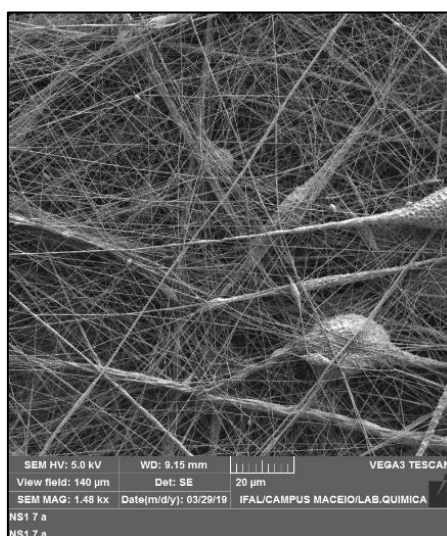
Quanto à frequência do diâmetro das fibras, quadro 2, é admissível descrever aparente homogeneidade das fibras produzidas pelo processo de eletrofiação, pois a maior quantidade destas está distribuída próxima ao ponto médio da gaussiana.

5.2.2 Microscopia das amostras à base de PCL e Dansil Cadaverina 2 e 5% (M-DnsCad-2 e M-DnsCad-5)

Para as amostras eletrofiadas a partir da solução polimérica à base de PCL com a adição de Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2 e M-DnsCad-5), a microscopia presente nos quadros 3 e 4 revelam que a proporção do fluoróforo utilizado pode interferir no parâmetro relativo à viscosidade da solução, assim como o valor de tensão aplicada no processo, resultando em características morfológicas distintas para o material avaliado.

As amostras eletrofiadas a partir da solução formulada com a adição de Dansil Cadaverina na proporção de 2% em relação ao volume do polímero utilizado (M-DnsCad-2), para as tensões de valores 12, 15, 17 e 20 kV, apresentam formação homogênea, com fibras emaranhadas e sobrepostas. Sem a presença de defeitos (*beads* ou fibras em formato de balões), com exceção da amostra eletrofiada à 20kV, a qual é possível identificar a formação de *beads* com variada característica volumétrica, figura 13.

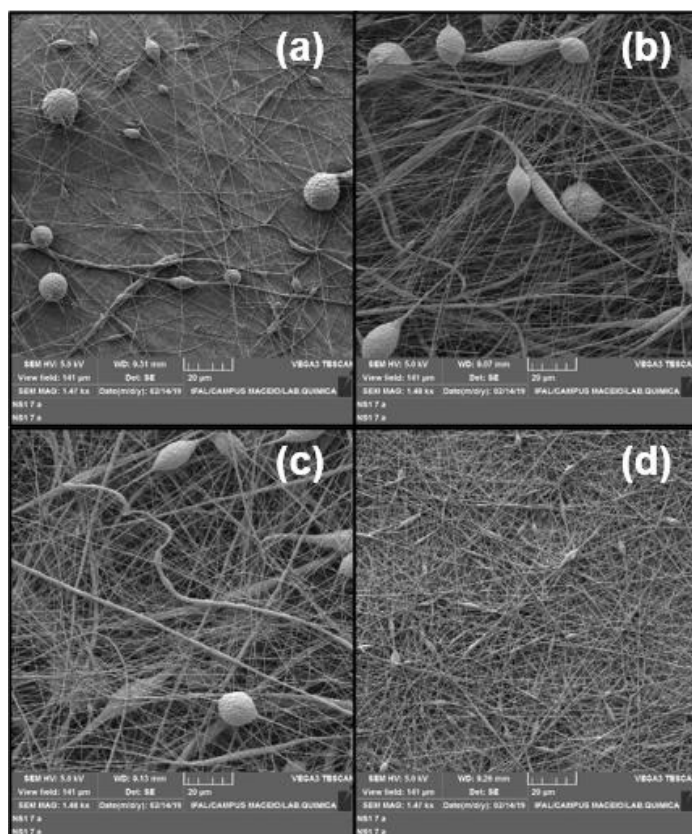
Figura 13: microscopia da manta eletrofiada com a presença de Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2), em escala de 141 μm , revelando a formação de *beads* para a tensão aplicada de 20kV.



Fonte: do autor (2019)

As amostras eletrofiadas a partir da solução formulada com a adição de Dansil Cadaverina na proporção de 5% em relação ao volume do polímero utilizado (M-DnsCad-5), quadro 4, apresentam escassa formação de fibras para as voltagens de menor valor. Também é possível identificar a formação de uma grande quantidade de *beads* para todos os valores de tensão aplicados, figura 14. Desta forma, pode-se constatar que o aumento da proporção do fluoróforo utilizado (5%), se comparada às amostras obtidas com a utilização de valores inferiores do fluoróforo (2%), proporciona uma alteração na viscosidade da solução suficiente para gerar a instabilidade no jato durante o processo de eletrofiação.

Figura 14: microscopia das mantas eletrofiadas à base de PCL e Dansil Cadaverina (5%) (M-DnsCad-5), em escala de 141 μm , revelando a formação de *beads* para a tensão aplicada de 12kV (a), 15kV (b), 17kV (c) e 20kV (d).



Fonte: do autor (2019)

Quadro 3: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2).

9% PCL + 2% DANSIL CADAVERINA		
Parâmetro	MEV - 50 µm	Histograma
12kV		
15kV		
17kV		
20kV		

Fonte: do autor (2019)

Quadro 4: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cadaverina (M-DnsCad-5).

9% PCL + 5% DANSIL CADAVERINA		
Parâmetro	MEV - 50 µm	Histograma
12kV		
15kV		
17kV		
20kV		

Fonte: do autor (2019)

Quanto à avaliação do diâmetro das fibras obtidas, o quadro 3 revela que as amostras eletrofiadas com adição de 2% de Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2) apresentam um decréscimo no diâmetro médio das fibras com o aumento da tensão aplicada. Tal condição, já reportada na literatura, é similar ao resultado verificado nas amostras eletrofiadas apenas com o PCL.

Ainda de acordo com o quadro 3, percebe-se também um decréscimo no desvio padrão do conjunto de fibras formadas a partir da solução com 2% de fluoróforo, o que revela, concomitantemente com a redução do diâmetro médio das fibras, a formação de um conjunto de fibras mais homogêneas para tensões mais altas.

Para a amostra eletrofiada a partir da solução polimérica com adição de Dansil Cadaverina na proporção de 5% (M-DnsCad-5), verifica-se um comportamento distinto quanto a relação entre diâmetro da fibra e a tensão aplicada. Observa-se a formação de fibras com maior espessura para valores de voltagem intermediários, quadro 4, como também um acréscimo no desvio padrão para essa condição. Tal informação revela que, para as voltagens de valor 15 e 17 kV, a composição da manta é formada por um conjunto de fibras com morfologia mais heterogênea, ou seja, com uma frequência de distribuição do diâmetro das fibras maior se comparado as amostras eletrofiadas com voltagem de 12 e 20 kV.

Ainda quanto a frequência de distribuição do diâmetro das fibras eletrofiadas, o quadro 3 revela que para as amostras à base de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2), processadas com valores inferiores de tensão, 12 e 15 kV, observa-se uma maior distribuição volumétrica das fibras, ou seja, obtém-se uma maior variação de diâmetro do conjunto de fibras formadas. Em contrapartida, a amostra eletrofiada com a aplicação de tensão na casa de 17kV, apresenta maior homogeneidade quanto aos valores de diâmetro obtidos. Para a referida condição, quase 90% das fibras eletrofiadas encontram-se na faixa entre 200 e 600 nm, com diâmetro médio e desvio padrão de $(431,3 \pm 188,9)\text{nm}$.

A amostra eletrofiada com voltagem à 20kV, o quadro 3 apresenta que, para o conjunto de fibras obtidas a partir da solução de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2), a variação volumétrica caracteriza-se pela homogeneidade para os valores referentes ao diâmetro das fibras, além da

formação de fibras de menor espessura. Apresentando para a referida condição diâmetro médio e desvio padrão de $(252,0 \pm 96,9)$ nm.

Para as amostras eletrofiadas a partir da solução à base de PCL e Dansil Cadaverina na proporção de 5% em relação ao volume do polímero utilizado (M-DnsCad-5), os resultados para a frequência de distribuição do diâmetro das fibras formadas, quadro 4, indicam uma concentração nos valores de diâmetro das fibras eletrofiadas com tensão à 20kV. Aproximadamente 70% do conjunto das fibras presentes na amostra encontraram-se na faixa entre 200 e 400nm, com diâmetro médio e desvio padrão $(209,9 \pm 149,1)$ nm.

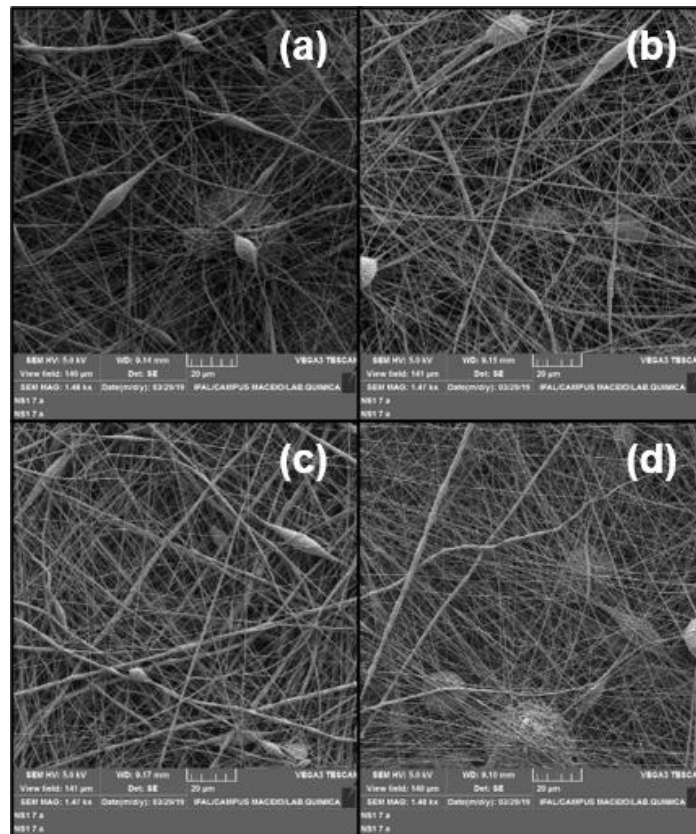
Para as amostras processadas com voltagem a 15 e 17kV, o conjunto de fibras obtidas apresenta maior distribuição para os valores de diâmetro, se comparada as amostras eletrofiadas a 12 e 20kV.

5.2.3 Microscopia das amostras à base de PCL e Dansil Glicina 2 e 5% (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5)

O quarto e quinto conjunto de amostras eletrofiadas foram obtidas a partir da solução polimérica à base de PCL e Dansil Glicina, com o fluoróforo nas proporções de 2 e 5% (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5 respectivamente), para os valores de tensão aplicada de 12, 15, 17 e 20kV.

As microscopias presentes nos quadros 05 e 06 revela um conjunto heterogêneo de fibras, com entrelaçamento e sobreposição característicos das amostras verificadas no estudo. Apresentam formação volumétrica suficiente para cobrir a superfície do coletor/papel alumínio, porém com considerável formação de *beads* para os parâmetros definidos no experimento. A presença de defeitos na formação das fibras revela que a proporção utilizada do fluoróforo Dansil Glicina, no caso 5% (M-DnsGly-5), figura 15, modificou as propriedades físicas da solução, similar ao resultado encontrado nas amostras eletrofiadas a partir do fluoróforo Dansil Cadaverina (5%) (M-DnsCad-5).

Figura 15: microscopia das mantas eletrofiadas à base de PCL e Dansil Glicina (5%) (M-DnsGly-5), em escala de 141 μm , revelando a formação de *beads* para a tensão aplicada de 12kV (a), 15kV (b), 17kV (c) e 20kV (d).



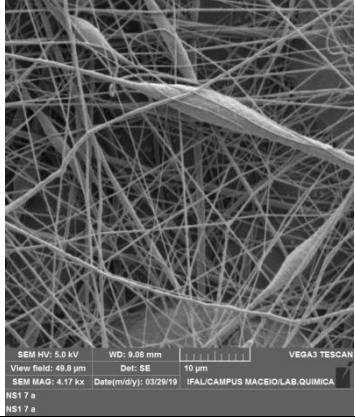
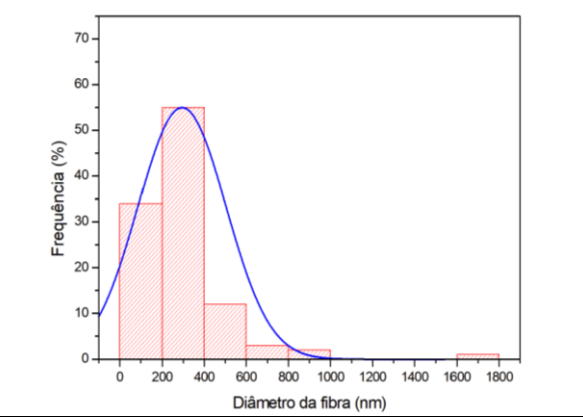
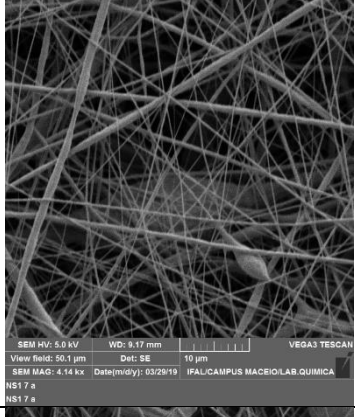
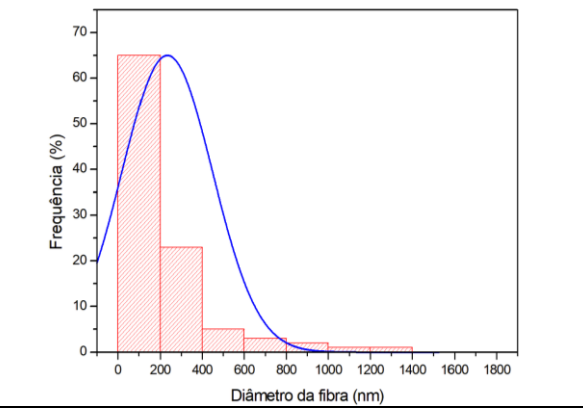
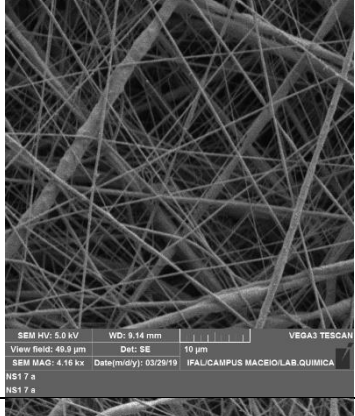
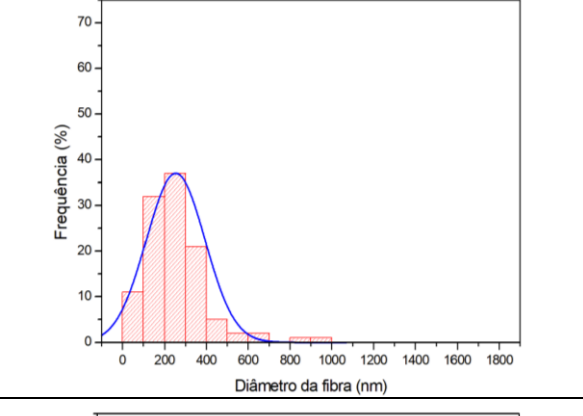
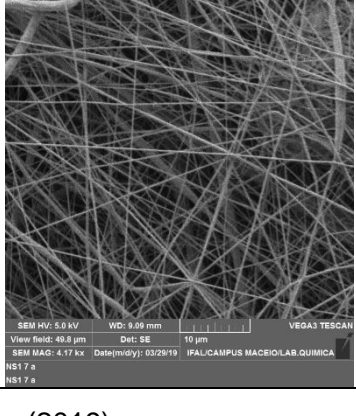
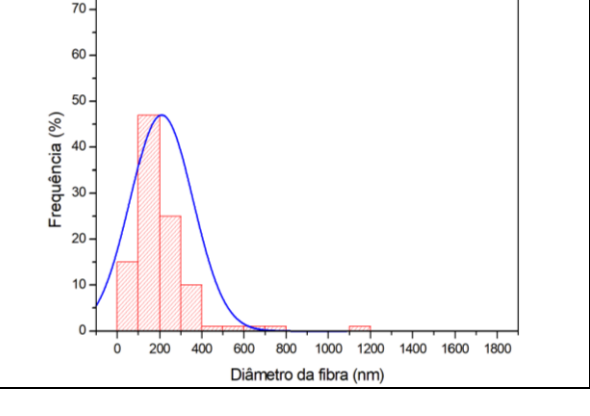
Fonte: do autor (2019)

Quadro 5: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Glicina (M-DnsGly-2).

9% PCL + 2% DANSIL GLICINA		
Parâmetro	MEV - 50 µm	Histograma
12kV		
15kV		
17kV		
20kV		

Fonte: do autor (2019)

Quadro 6: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Glicina (M-DnsGly-5).

9% PCL + 5% DANSIL GLICINA		
Parâmetro	MEV - 50 µm	Histograma
12kV	 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 8.68 mm VEGA3 TESCAN View field: 49.9 µm Det: SE 10 µm SEM MAG: 4.17 kx Date(m/d/y): 03/28/19 IFALCAMPUS IMACIO-LAB QUIMICA NS17.a</p>	 <p>Frequency (%) vs. Fiber Diameter (nm)</p>
15kV	 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 8.17 mm VEGA3 TESCAN View field: 50.3 µm Det: SE 10 µm SEM MAG: 4.14 kx Date(m/d/y): 03/28/19 IFALCAMPUS IMACIO-LAB QUIMICA NS17.a</p>	 <p>Frequency (%) vs. Fiber Diameter (nm)</p>
17kV	 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 8.14 mm VEGA3 TESCAN View field: 49.9 µm Det: SE 10 µm SEM MAG: 4.16 kx Date(m/d/y): 03/28/19 IFALCAMPUS IMACIO-LAB QUIMICA NS17.a</p>	 <p>Frequency (%) vs. Fiber Diameter (nm)</p>
20kV	 <p>SEM HV: 5.0 kV WD: 8.69 mm VEGA3 TESCAN View field: 49.9 µm Det: SE 10 µm SEM MAG: 4.17 kx Date(m/d/y): 03/28/19 IFALCAMPUS IMACIO-LAB QUIMICA NS17.a</p>	 <p>Frequency (%) vs. Fiber Diameter (nm)</p>

Fonte: do autor (2019)

Quanto à avaliação do diâmetro das fibras obtidas, o quadro 05 revela que as amostras eletrofiadas com adição de 2% de Dansil Glicina (M-DnsGly-2) apresentam uma redução no diâmetro das fibras do conjunto para o valor superior de tensão aplicada, 20kV. O referido conjunto ainda apresenta maior homogeneidade, ou seja, aproximadamente 92% das fibras formadas apresenta variação de diâmetro até 400 nm. Para as demais amostras eletrofiadas à 12, 15 e 17kV, percebe-se a formação de fibras mais espessas e de maior frequência de distribuição do diâmetro para o conjunto eletrofiado, se comparadas ao resultado obtido à 20kV.

Porém, se comparadas as amostras obtidas com a adição de Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2), as fibras constituídas com Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2) apresentam uma redução de diâmetro para todos os valores de voltagem utilizados, constatou-se uma redução no valor do diâmetro média de até 65%.

As amostras obtidas a partir da solução polimérica à base de PCL com adição de Dansil Glicina na proporção de 5% (M-DnsGly-5), quadro 06, apresentam redução no diâmetro das fibras a medida que a tensão aplicada aumenta, condição verificada nas amostras eletrofiadas exclusivamente com PCL, como também nas amostras com PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2).

Observa-se também que o diâmetro médio das amostras obtidas com maior proporção do fluoróforo Dansil Glicina, no caso 5% (M-DnsGly-5) em relação ao volume do PCL utilizado na solução polimérica, apresenta valores inferiores se comparados ao resultado do diâmetro médio obtido pelas amostras eletrofiadas com o fluoróforo em menor proporção, 2%. O resultado alinha-se aos obtidos pelas amostras eletrofiadas a partir da adição do fluoróforo Dansil Cadaverina.

5.2.4 Microscopia das amostras à base de PCL e Dansil Cloreto 2 e 5% (M-DnsClo-2 e M-DnsClo-5)

Por fim, as amostras eletrofiadas a partir da solução polimérica à base de PCL com adição de Dansil Cloreto, nas proporções de 2 e 5% (M-DnsClo-2 e M-DnsClo-5 respectivamente), quadros 07 e 08, apresentam destacadas

irregularidades morfológicas para todos os valores de voltagem trabalhados, assim como para as proporções utilizadas do fluoróforo. As mantas obtidas apresentam ínfima formação de fibras; *beads* com variação volumétrica; incapacidade de recobrimento do coletor/papel alumínio para os parâmetros de tempo do processo e quantidade de solução na seringa; partículas poliméricas resultantes de eletropulverização, revelando que a gota formada na ponta da agulha, durante o processo de eletrofiação, não apresentou quantidade de polímero suficiente para formar uma fibra durante a evaporação do solvente, indicando uma baixa concentração para a solução polimérica utilizada.

O conjunto de fibras obtidas, embora quantitativamente inferior ao conjunto obtido nas amostras já verificadas, indica a formação de fibras com menor diâmetro médio já encontrado no experimento, tanto para as amostras oriundas do fluoróforo na proporção de 2 ou 5% em relação ao volume do PCL utilizado, quadros 07 e 08.

Para as amostras com 2% de Dansil Cloreto (M-DnsClo-2), a frequência de distribuição do diâmetro das fibras revela uma formação homogênea para os valores de maior tensão, com diâmetro médio e desvio padrão de $(136,1 \pm 55,2)$ nm e $(132,9 \pm 55,3)$ nm para os valores de voltagem de 17 e 20kV respectivamente.

As amostras obtidas a partir da adição de 5% de Dansil Cloreto (M-DnsClo-5) apresentam uma distribuição do diâmetro das fibras mais heterogênea se comparados aos resultados obtidos pelas amostras de menor concentração do fluoróforo.

Quadro 7: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cloreto (M-DnsClo-2).

9% PCL + 2% DANSIL CLORETO		
Parâmetro	MEV - 50 µm	Histograma
12kV		
15kV		
17kV		
20kV		

Fonte: do autor (2019)

Quadro 8: MEV e histogramas de distribuição do diâmetro médio das fibras presentes nas amostras de PCL e Dansil Cloreto (M-DnsClo-5).

9% PCL + 5% DANSIL CLORETO		
Parâmetro	MEV - 50 µm	Histograma
12kV		
15kV		
17kV		
20kV		

Fonte: do autor (2019)

Desta forma, a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura realizada, é possível destacar os seguintes resultados:

Quanto a formação das fibras e a ausência de defeitos estruturais, as amostras obtidas a partir das soluções poliméricas constituídas de PCL e Dansil Cadaverina, assim como das amostras obtidas com a adição de Dansil Glicina, ambas na proporção de 2% (M-DnsCad-2 e M-DnsGly-2), apresentaram os melhores resultados para este fim. De acordo com a análise morfológica realizada, as fibras encontram-se emaranhadas, sobrepostas, com boa formação volumétrica para o tempo e volume da solução polimérica utilizadas no processo, além da ausência de defeitos, *beads*, para valores de voltagem aplicada no processo de 12, 15 e 17kV. Diferentemente dos resultados obtidos à 20kV, o qual foi detectado a presença de defeitos estruturais para as amostras derivadas das respectivas soluções poliméricas. A referida situação pode ser atribuída, segundo Jarusuwannapoom *et al.* (2005), a aplicação de voltagem mais alta no processo, a qual pode reduzir a duração do voo do jato de eletrofição, resultando em uma redução do tempo para a extensão da solução de fição. Assim sendo, o jato de eletrofição não obtém tempo necessário para ser esticado, impossibilitando a formação de fibras lisas.

Quando a proporção do fluoróforo Dansil Cadaverina é aumentada de 2% para 5% (M-DnsCad-5), foi possível detectar que as amostras as quais foram aplicadas as voltagens de menor valor, 12 e 15kV, apresentaram baixo desempenho na formação de fibras, sendo possível visualizar o coletor/papel alumino ao fundo da imagem.

As amostras eletrofiadas a partir da solução polimérica constituída de PCL e Dansil Glicina, na proporção de 5% (M-DnsGly-5), embora apresentem satisfatória formação e dispersão do conjunto de fibras formadas, como é possível observar na microscopia, apresentam a formação de defeitos estruturais, *beads*, para todas as voltagens definidas no estudo, resultado similar ao encontrado nas amostras produzidas com fluoróforo Dansil Cadaverina à 5% (M-DnsCad-5). Tal imperfeição estrutural, segundo Bhardwaj e Kundu (2010), Badrossamay *et al.* (2010) e Schueren *et al.* (2011), está relacionada ao cone de Taylor quando instável, condição influenciada pela viscosidade da solução definida a partir da concentração utilizada. Outro aspecto que poderia contribuir para a formação de *beads*, ainda segundo os autores, refere-se a taxa de

evaporação do solvente, a qual, para o referido estudo não se aplica. O experimento utiliza os mesmos solventes, Clorofórmio e Metanol, em iguais proporções para todas as amostras, tendo o processo de eletrofiação operacionalizado com parâmetros ambientais similares.

Ainda quando a avaliação da formação das fibras e da identificação de possíveis defeitos estruturais, destacam-se as amostras obtidas a partir da solução polimérica de PCL e Dansil Cloreto na proporção 2 e 5% (M-DnsClo-2 e M-DnsClo-5). As referidas amostras despontam como os resultados que apresentam o maior conjunto de imperfeições, tanto de formação das fibras quanto estruturais.

Para todos os valores de voltagem utilizados, como para as proporções do fluoróforo adicionado na solução polimérica à base de PCL, é possível observar que as amostras com Dansil Cloreto apresentam resultado inferior, quantitativamente e qualitativamente, no que se refere a formação das fibras, sendo razoável afirmar que para o tempo do processo e volume da solução utilizada não foi detectada a formação de nanofibras sobre o coletor/papel alumínio.

Ainda, quanto aos defeitos estruturais, as amostras com Dansil Cloreto, 2 e 5% (M-DnsClo-2 e M-DnsClo-5), apresentam formação de *beads*, além de ser possível identificar na microscopia a presença de partículas depositadas no papel alumínio, característico do processo por eletropulverização. Condição relacionada na literatura as soluções poliméricas com viscosidade demasiadamente baixa (RAMAKRISHNA, 2005; RIETVELD *et al.*, 2007).

Quanto a variação de diâmetros das fibras a partir do conjunto de parâmetros utilizados, os resultados encontrados nas amostras eletrofiadas encontram-se alinhados com os estudos desenvolvidos por Baumgarten (1971), Fridrikh (2003), Ishii (2008), Heikkilä e Harlin (2008), Bhardwaj e Kundu (2010) e Schueren *et al.*, (2011), os quais indicam que a variação dos valores de voltagem do sistema permite um controle do diâmetro das fibras, pois, ainda de acordo com os autores, a aplicação de voltagem com valores elevados durante o processo de eletrofiação tendem a gerar fibras de diâmetros reduzidos em consequência ao alongamentos das mesmas. Em contrapartida, para voltagem com valores inferiores, observa-se a formação de fibras com diâmetros maiores devido a produção de fibras mais curtas.

Neste caso, ao considerar a variação de diâmetro do conjunto de fibras obtidas em relação ao valor de tensão aplicada durante o processo de eletrofição, observa-se um decréscimo no diâmetro médio à medida que a voltagem aumenta, quadro 09. Tal condição é mais acentuada, dentro do conjunto de valores obtidos, nas amostras produzidas a partir da solução polimérica à base de PCL com adição de Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2), a qual apresenta uma diferença de 450,1nm entre o diâmetro médio das fibras eletrofiadas à 12kV (702,3nm) e o valor encontrado nas fibras obtidas à 20kV (252,2nm).

Para as amostras eletrofiadas a partir da solução polimérica à base de Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2), a variação do diâmetro médio para o conjunto de fibras geradas, ainda que de acordo com decréscimo reportado na literatura, apresenta uma variação mais discreta se comparada aos resultados encontrados pelas amostras com Dansil Cadaverina (2%). A diferença entre o valor do diâmetro médio da amostra à 12kV (363,1nm) e à 20kV (224,2nm) é de aproximadamente 139nm.

As amostras processadas com Dansil Cadaverina, como também para as que utilizaram Dansil Glicina, ambas na proporção de 5% (M-DnsCad-5 e M-DnsGly-5), apresentaram uma inconsistente variação para os valores de diâmetro médio das fibras em relação à voltagem aplicada, quadro 09. Tal condição distancia-se do comportamento relatado na literatura, evidenciado nas amostras eletrofiadas com os mesmos fluoróforos, porém com menor concentração (2%). Neste caso, a impossibilidade de verificar o decréscimo do diâmetro médio para voltagens mais elevadas, deve-se aos problemas de formação e dispersão das fibras, como também da presença de defeitos estruturais, *beads*. O baixo desempenho qualitativo das amostras de maior concentração de fluoróforos incide sobre a viscosidade da solução polimérica utilizadas.

De acordo com Son *et al.* (2004), Ramakrishna (2005), Heikkilä e Harlin (2008), a viscosidade da solução polimérica pode afetar a capacidade de formação de fibras pelo processo de eletrofição. Sendo esta viscosidade mais elevada, ainda segundo os autores, capaz de gerar uma instabilidade no cone de Taylor, provocando a rápida evaporação do solvente, dificultando assim o

estiramento da fibra, além da possibilidade de formação de defeitos estruturais, *beads*.

Quadro 9: comparativo do diâmetro médio das nanofibras estudadas.

DIÂMETRO MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS NANOFIBRAS (nm)				
Solução / Tensão	12kV	15kV	17kV	20kV
PCL	346,3 ± 157,8	359,9 ± 152,0	317,6 ± 135,1	207,1 ± 85,5
PCL+2%Dansil Cadaverina	702,3 ± 335,9	648,7 ± 336,8	431,3 ± 188,9	252,2 ± 97,0
PCL+5%Dansil Cadaverina	293,7 ± 122,3	432,1 ± 311,2	368,3 ± 331,0	209,9 ± 149,2
PCL+2%Dansil Glicina	363,1 ± 306,9	340,3 ± 312,9	228,6 ± 185,3	224,2 ± 224,8
PCL+5%Dansil Glicina	294,8 ± 209,2	234,1 ± 215,4	253,7 ± 140,4	209,9 ± 149,2
PCL+2%Dansil Cloreto	109,3 ± 109,5	201,1 ± 99,3	136,1 ± 55,3	132,9 ± 53,3
PCL+5%Dansil Cloreto	178,1 ± 137,4	236,2 ± 110,7	164,1 ± 65,8	252,8 ± 160,5

Fonte: do autor (2019)

Outro ponto que merece destaque acerca da alteração do diâmetro das fibras, refere-se a umidade relativa do ar. De acordo com os trabalhos propostos por Kim *et al.* (2005), Tang *et al.* (2009), Huang *et al.* (2011), Putti *et al.* (2015) o aumento da umidade relativa tende a influenciar o processo de eletrofição para a produção de fibras mais espessas, porém, para o referido estudo, todas amostras analisadas foram resultado de processos operacionalizados em condições ambientais similares. Sendo assim plausível afirmar que a alteração no diâmetro das fibras obtidas recai apenas sobre os parâmetros referente a tensão aplicada e a viscosidade da solução.

Conclui-se com a realização da Microscopia Eletrônica de Varredura que as amostras eletrofiadas com solução polimérica à base de PCL com Dansil Cadaverina e Dansil Glicina, para a proporção de 2% em relação ao volume do polímero (M-DnsCad-2 e M-DnsGly-2), utilizando voltagem aplicada ao processo nos valores de 12, 15 e 17kV, apresentaram fibras mais homogêneas e sem a presença de defeitos estruturais. Dentre os referidos resultados, destacam-se as mantas eletrofiadas à 17kV pela maior uniformidade do conjunto de nanofibras obtidas, pois apresentaram menor desvio padrão para os valores referentes ao

diâmetro médio das fibras, o que revela o conjunto de parâmetros adequados para a produção de mantas eletrofiadas.

Em contrapartida foi verificado que concentrações maiores do fluoróforo influenciam a viscosidade da solução, revelando produção irregular de fibras além da presença de defeitos estruturais, como observado nas amostras obtidas a partir da utilização dos fluoróforos na proporção de 5% em relação ao volume do PCL utilizado.

Por fim, a solução polimérica à base de PCL e Dansil Cloreto, em 2 e 5%, não apresentou resultados qualitativamente aceitáveis, ao ponto que não foi verificada a formação de fibras de forma a constituir uma manta destacável do coletor/papel alumínio. Isso se deve pela presença de defeitos estruturais como *beads*, além da deposição de partículas no coletor característico do processo de eletropulverização.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As medições de FTIR foram realizadas nas amostras que apresentaram os melhores resultados a partir das análises de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV). Sendo, neste caso, operacionalizada nas amostras que obtiveram resultados qualitativamente aceitáveis quanto à análise morfológica, tabela 13. Estrategicamente para complemento do estudo e obtenção de dados sob a perspectiva de formatação de uma base de conhecimento, filmes finos (*casting*) de amostras preparadas a partir da solução polimérica à base de PCL e Dansil Cloreto, foram incluídos no estudo. Visto que a referida solução polimérica não proporcionou formação de nanofibras pelo processo de eletrofiação dentro dos parâmetros trabalhados.

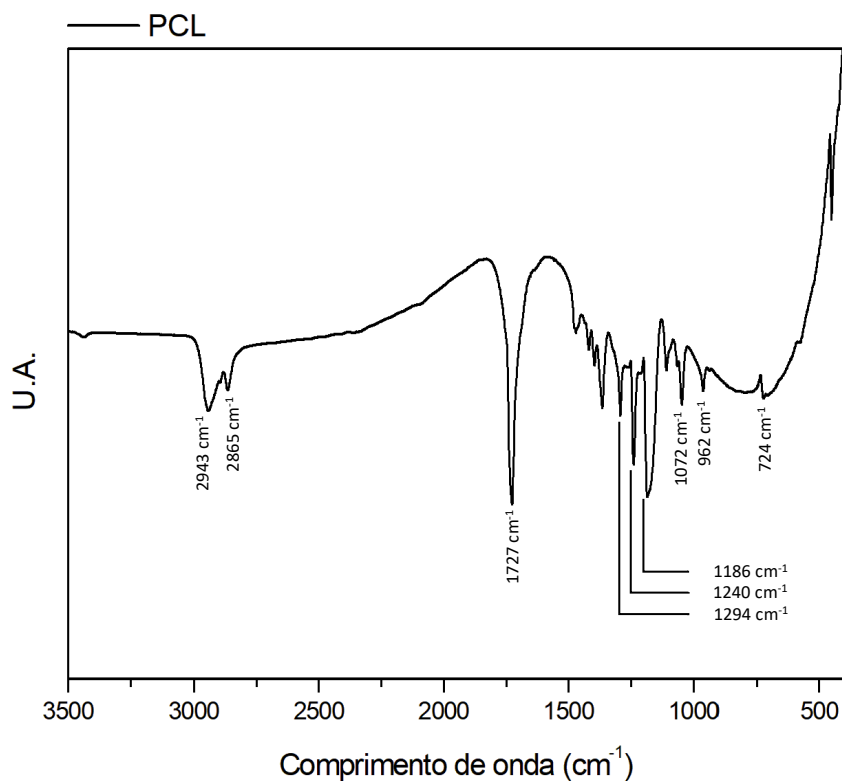
Tabela 13: amostras submetidas à medição de FTIR.

AMOSTRA	FORMATO	COMPOSIÇÃO
M-PCL	Manta	9% PCL
M-DnsCad-2	Manta	9% PCL + 2% Dansil Cadaverina
M-DnsCad-5	Manta	9% PCL + 5% Dansil Cadaverina
M-DnsGly-2	Manta	9% PCL + 2% Dansil Glicina
M-DnsGly-5	Manta	9% PCL + 5% Dansil Glicina
C-DnsClo-2	<i>Casting</i>	9% PCL + 2% Dansil Cloreto
C-DnsClo-5	<i>Casting</i>	9% PCL + 5% Dansil Cloreto

Fonte: do autor (2019)

Na figura 16, são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho da manta eletrofiada de PCL (M-PCL), identificados no experimento.

Figura 16: espectros de FTIR para amostras de PCL (M-PCL).



Fonte: do autor (2019)

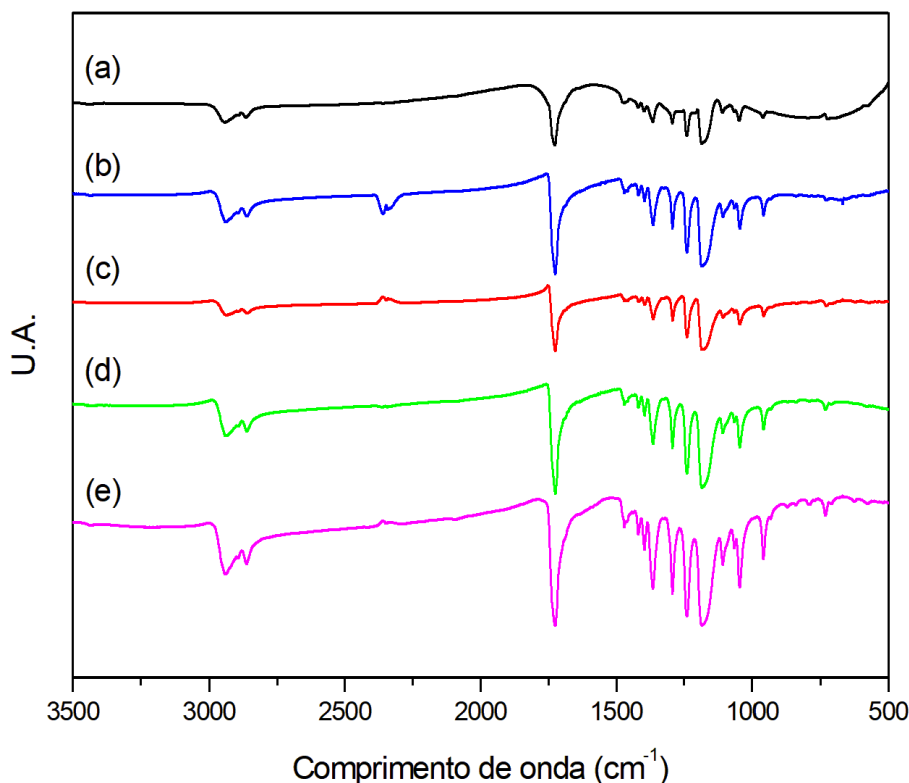
Nota: U.A. = unidade arbitrária

O espectro de FTIR da região de 4000 a 400 cm^{-1} , para a amostra à base de PCL (M-PCL), figura 16, é possível identificar bandas típicas do referido

polímero, (MISRA *et al.*, 2004; POLINI *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2013). Na região em 2943 e 2865 cm^{-1} , encontram-se as bandas correspondentes ao estiramento e alongamento dos grupos hidroxila (O-H), respectivamente. Em 1727 cm^{-1} e 1294 cm^{-1} , observa-se as bandas fortes associadas as vibrações de alongamento (C=O) do grupo éster carbonilo e ao estiramento assimétrico (C–O) e (C–C) na fase cristalina. O estiramento assimétrico de (C-O-C), assim como o estiramento (OC – O), podem ser visualizados em 1240 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} , respectivamente. As bandas correspondentes ao estiramento simétrico de (C-O-C) e estiramento (C–O) e (C–C) na fase amorfa, 1170 cm^{-1} e 1157 cm^{-1} , não foram identificadas, figura 16.

Na figura 17, são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das mantas eletrofiadas de PCL, (a); PCL e Dansil Cadaverina (2%), (b); PCL e Dansil Cadaverina (5%), (c); PCL e Dansil Glicina (2%), (d); PCL e Dansil Glicina (5%), (e).

Figura 17: espectros de absorção na região do infravermelho da manta eletrofiada de PCL (M-PCL) - (a); manta de PCL e 2% Dansil Cadaverina (M-DnsCad-2) – (b); manta PCL e 5% Dansil Cadaverina (M-DnsCad-5) – (c); manta de PCL e 2% Dansil Glicina (M-DnsGly-2) – (d); manta de PCL e 5% Dansil Glicina (M-DnsGly-5) – (e).

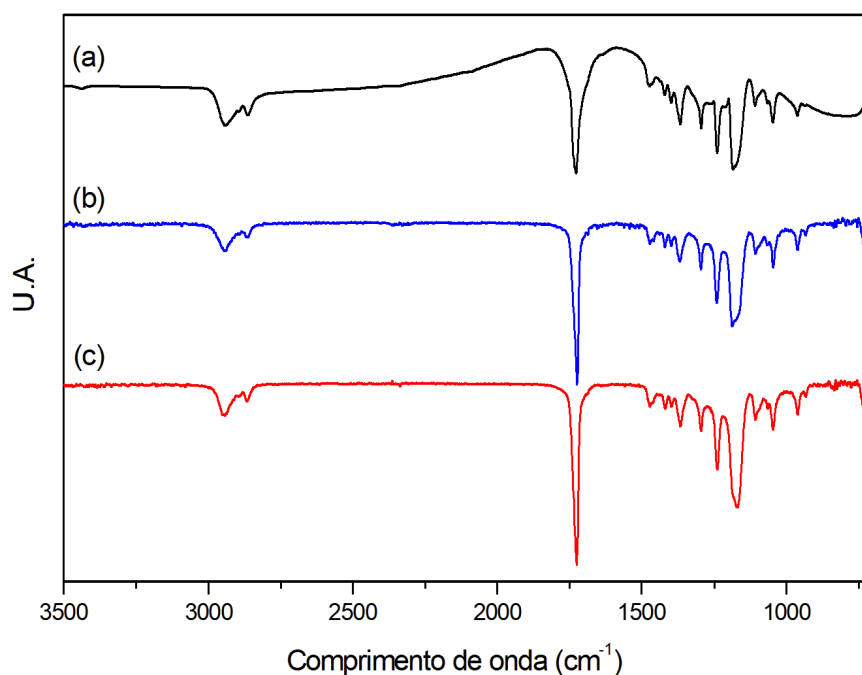


Fonte: do autor (2019)

Nota: U.A. = unidade arbitrária

Por fim, a figura 18 revela os espectros de absorção na região do infravermelho das mantas eletrofiadas de PCL, (a); dos filmes finos (*casting*) de PCL e Dansil Cloreto (2%), (b); e do *casting* de PCL e Dansil Cloreto (5%), (c).

Figura 18: espectros de absorção na região do infravermelho da manta eletrofiada de PCL (M-PCL) – (a); do *casting* de PCL e 2% Dansil Cloreto (C-DnsClo-2) – (b); e do *casting* de PCL e 5% Dansil Cloreto (C-DnsClo-5) – (c).



Fonte: do autor (2019)

Nota: U.A. = unidade arbitrária

Analisando as figuras 17 e 18, observa-se que a região em 2943 e 2865 cm^{-1} , referente ao estiramento e alongamento dos grupos hidroxila (O-H), respectivamente, apresentam picos evidentes, uma vez que a amostra encontra-se com sua região amorfa bastante dispersa, possibilitando desta forma que sucedam estiramentos vibracionais resultantes destas ligações mais fracas.

Para a faixa de comprimento de onda referente à banda de vibração de alongamento (C = O) do grupo éster carbonila, situado em 1727 cm^{-1} , observa-se que a mesma não apresenta alterações para todas as amostras. Ainda, na faixa de 1600 a 1000 cm^{-1} , a qual representa as bandas de estiramento C-O. É possível observar um aumento da intensidade dos espectros nas amostras que possuem derivados de dansila em sua constituição, se comparados ao espectro visualizado na amostra à base de PCL puro.

Por fim, é possível destacar que as figuras 17 e 18 não apresentam deslocamentos de frequência significativos, como também é possível constatar que não houve a presença de novas bandas de absorção, revelando que as amostras formatadas com PCL e derivados de dansila apresentam comportamento semelhante à amostra constituída de PCL puro. Os espectros verificados para todas as amostras apresentam comportamento similar, visto que a concentração utilizada de derivados de dansila na constituição das mantas eletrofiadas é muito baixa, 2 e 5% em relação ao volume total do PCL. Desta forma, o instrumento provavelmente não teria sensibilidade suficiente para detectar as bandas referentes aos materiais fluorescentes que constituem as amostras estudadas.

5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As amostras foram submetidas a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde foi possível observar o comportamento do material desenvolvido a partir do aumento da temperatura. A tabela 14, apresenta os valores reportados na literatura para a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de ebulição (T_e) do conjunto de materiais utilizados para compor o sistema polímero-solvente.

A tabela 15 contém a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), a variação de entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (X_c (%)) obtidos a partir dos resultados do DSC, para as mantas eletrofiadas de PCL; PCL e Dansil Cadaverina (2 e 5%); PCL e Dansil Glicina (2 e 5%), além do *casting* produzido a partir de PCL e Dansil Cloreto (2 e 5%).

O cálculo do grau de cristalinidade, X_c (%), foi realizado utilizando-se a equação (1), Amash e Zugenmaier (1997). Onde, ΔH_f , corresponde a variação de entalpia de fusão para o PCL com 100% de cristalinidade, sendo no caso, 136J/g (Qiu *et al.*, 2005).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_o}$$

(1)

Tabela 14: temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de ebulição (T_e) dos materiais que constituem o sistema polímero-solvente, conforme reportados na literatura da área.

Material	T_m (°C)	T_c (°C)	T_e (°C)	Fonte
PCL	59 – 64	31 – 34	-	Cipitria <i>et al.</i> (2011)
Dansil Cadaverina	137 – 140	-	-	Sigma Aldrich (2019)
Dansil Glicina	159	-	-	Sigma Aldrich (2019)
Dansil Cloreto	69 – 73	-	-	Sigma Aldrich (2019)
Clorofórmio	-	-	61	Andrady (2008)
Metanol	-	-	65	Andrady (2008)

Fonte: do autor (2019)

Tabela 15: temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), variação de entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (X_c (%)) obtidos a partir do material desenvolvido para análise.

Amostra	Composição	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
M-PCL	PCL - Branco (fibra)	58,98	33,91	30,95	22,75
C-PCL	PCL - Branco (<i>casting</i>)	56,78	32,62	46,26	34,01
-	Dansil Cadaverina	138,16	-	159,34	-
-	Dansil Glicina	156,63	-	113,87	-
-	Dansil Cloreto	71,8	-	86,42	-
M-DnsCad-2	PCL+2% Dansil Cadaverina (fibra)	57,08	34,98	54,13	39,80
M-DnsCad-5	PCL+5% Dansil Cadaverina (fibra)	56,97	34,51	47,60	35,00
M-DnsGly-2	PCL+2% Dansil Glicina (fibra)	57,09	34,46	38,82	28,54
M-DnsGly-5	PCL+5% Dansil Glicina (fibra)	57,55	35,13	76,60	56,32
C-DnsCad-2	PCL+2% Dansil Cadaverina (<i>casting</i>)	57,97	32,92	29,12	21,41
C-DnsCad-5	PCL+5% Dansil Cadaverina (<i>casting</i>)	56,60	32,57	58,96	43,35
C-DnsGly-2	PCL+2% Dansil Glicina (<i>casting</i>)	56,46	33,21	48,13	35,38
C-DnsGly-5	PCL+5% Dansil Glicina (<i>casting</i>)	56,52	32,52	65,76	48,35
C-DnsClo-2	PCL+2% Dansil Cloreto (<i>casting</i>)	57,18	32,45	54,43	40,02
C-DnsClo-5	PCL+5% Dansil Cloreto (<i>casting</i>)	60,03	35,60	83,69	61,53

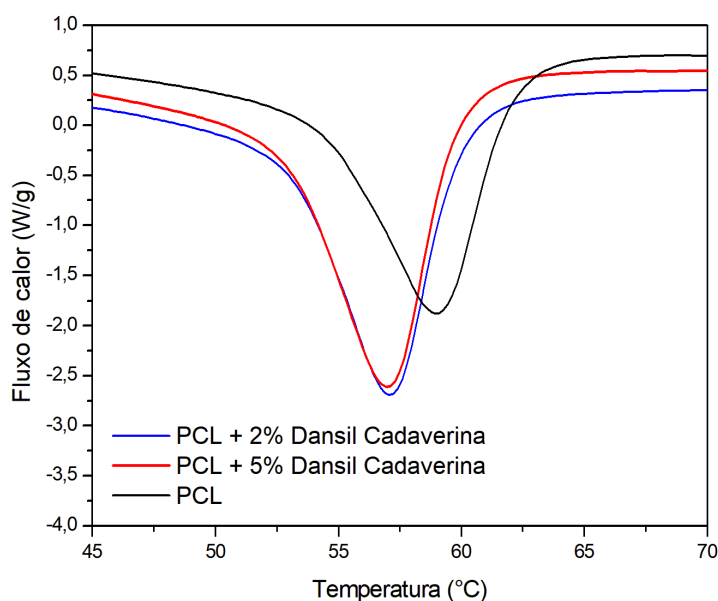
Fonte: do autor (2019)

A DSC é uma técnica que permite identificar zonas de transições e reações dos polímeros (GHOSH, 2002). Desta forma, verificando a área do pico obtida a partir do gráfico, figuras 19 e 20, a qual relaciona-se com a quantidade

de energia necessária para que o material mude de fase, observa-se que a amostra constituída de PCL (preto) (M-PCL), sem adição dos fluoróforos trabalhados no estudo apresenta resultados característicos já reportados na literatura, como (T_m) 58,98°C e (T_c) 33,91°C, Vogel & Siesler (2008) e Costa *et al.* (2013).

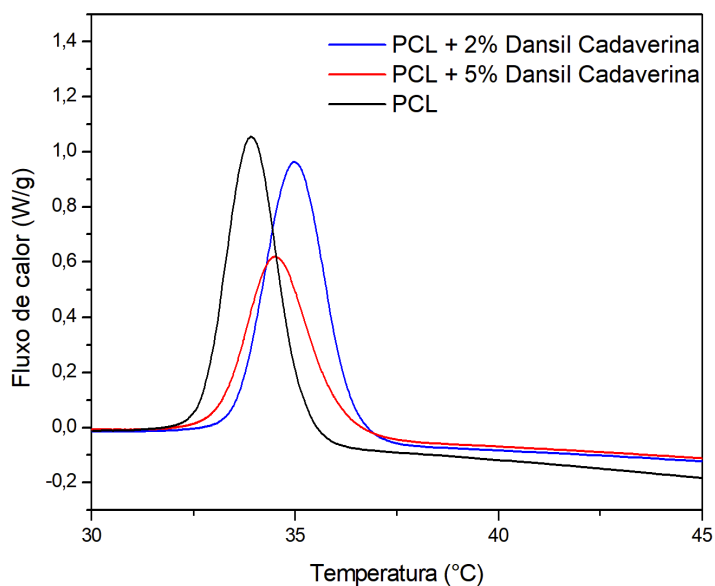
Ainda quanto as figuras 19 e 20, é possível verificar os resultados das análises de DSC para fusão e cristalização das amostras à base de PCL e Dansil Cadaverina, 2 e 5% (M-DnsCad-2 e M-DnsCad-5). Constata-se, a partir dos resultados obtidos, que a temperatura de fusão e cristalização de ambas amostras apresenta elevada similaridade, 57,08°C - 56,97°C (aquecimento) e 34,98°C – 34,51°C (resfriamento), respectivamente para 2 e 5%. Tal cenário indica que o fluoróforo utilizado não interferiu na cristalinidade do PCL, proporcionando a formação de cristais com volume equivalente. Ainda quanto a formação de cristais, percebe-se que as amostras com Dansil Cadaverina apresentam formação de cristais com menor volume se comparadas a amostra formulada apenas com PCL, visto que, a referida amostra necessita de maior temperatura para a obtenção do pico da curva DSC.

Figura 19: curva de DSC da temperatura de fusão para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2); PCL e Dansil Cadaverina (5%) (M-DnsCad-5).



Fonte: do autor (2019)

Figura 20: curva de DSC da temperatura de cristalização para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2); PCL e Dansil Cadaverina (5%) (M-DnsCad-5).

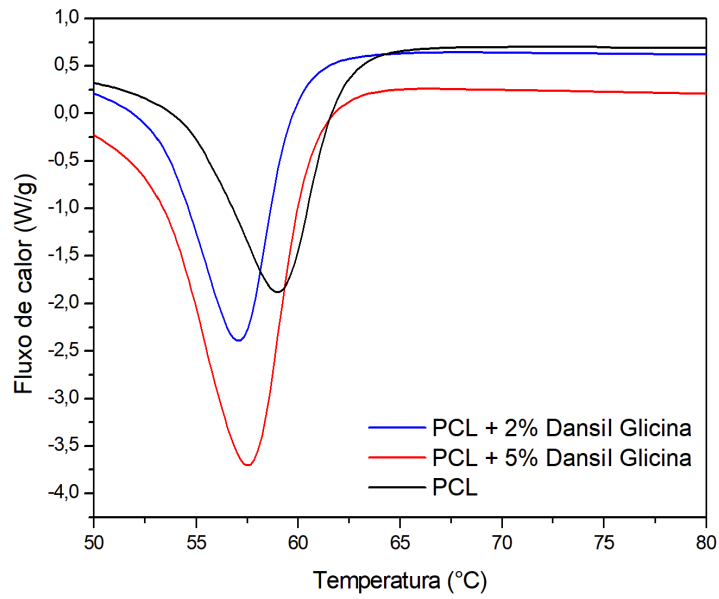


Fonte: do autor (2019)

As figuras 21 e 22, apresentam as curvas de DSC da amostra constituída de PCL e Dansil Glicina, 2 e 5% (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5). Averigua-se que as temperaturas de fusão e cristalização para as amostras apresentam valores próximos, 57,09°C – 57,55°C (aquecimento) e 34,46°C – 35,13°C (resfriamento), respectivamente para 2 e 5%, com variação inferior à 1°C. Nota-se comportamento similar ao observado nas amostras à base de PCL e Dansil Cadaverina.

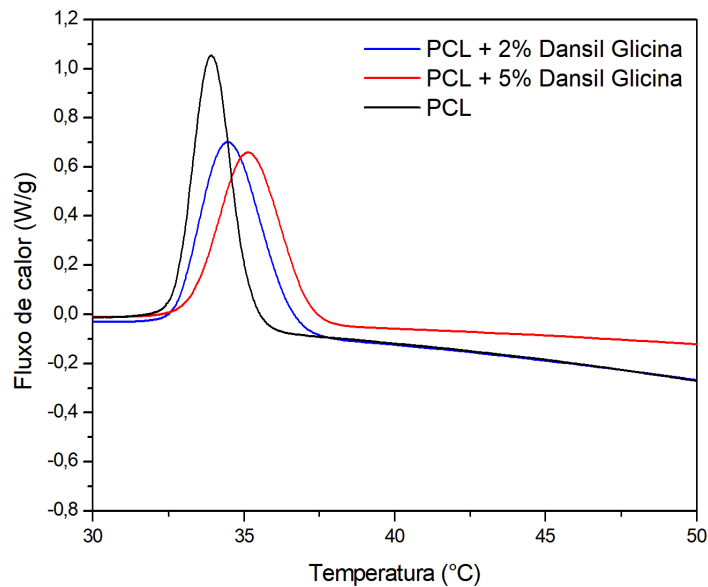
Porém, ao analisar-se as curvas dos gráficos, figura 21 e 22, conclui-se que a amostra formulada com maior proporção do fluoróforo (5%) (M-DnsGly-5), apresenta formação de cristais em maior quantidade, com grau de cristalinidade aproximadamente 50% superior se comparada a amostra com 2% de Dansil Glicina (M-DnsGly-2), ou até mesmo aos resultados obtidos com o fluoróforo Dansil Cadaverina.

Figura 21: curva de DSC da temperatura de fusão para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2); PCL e Dansil Glicina (5%) (M-DnsGly-5).



Fonte: do autor (2019)

Figura 22: curva de DSC da temperatura de cristalização para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2); PCL e Dansil Glicina (5%) (M-DnsGly-5).

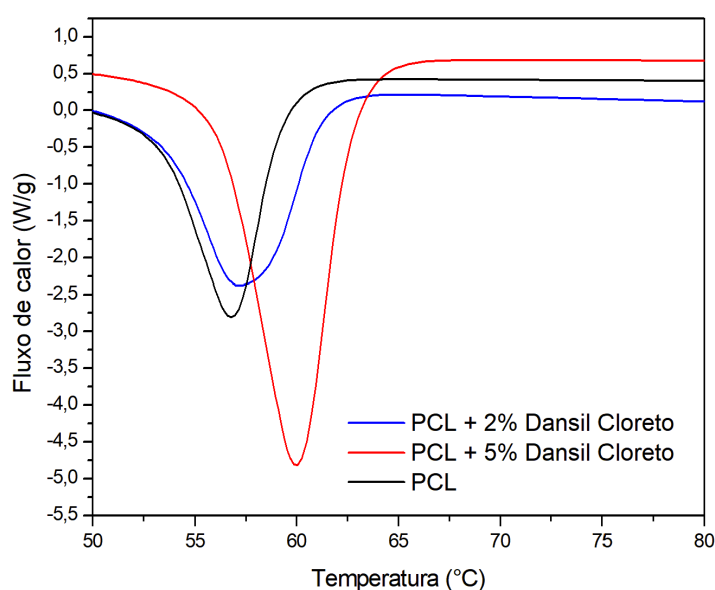


Fonte: do autor (2019)

Por fim, as curvas de DSC para a amostra de PCL e Dansil Cloreto (2%) (C-DnsClo-2), em formato *casting*, apresentam desempenho análogo quanto a temperatura de fusão e cristalização já verificados nas demais amostras para os fluoróforos utilizados à 2%. Apresentando, neste caso, 57,18°C (aquecimento) e 32,45°C (resfriamento). Para a amostra com utilização de Dansil Cloreto à 5%, os resultados das curvas DSC indicam ponto de fusão e cristalização superiores aos encontrados no estudo com o fluoróforo à 2%, com variação de aproximadamente 3°C. Assim, a amostra com Dansil Cloreto (5%) (C-DnsClo-5) apresenta ponto de fusão em 60,03°C (aquecimento) e ponto de cristalização em 35,60°C (resfriamento).

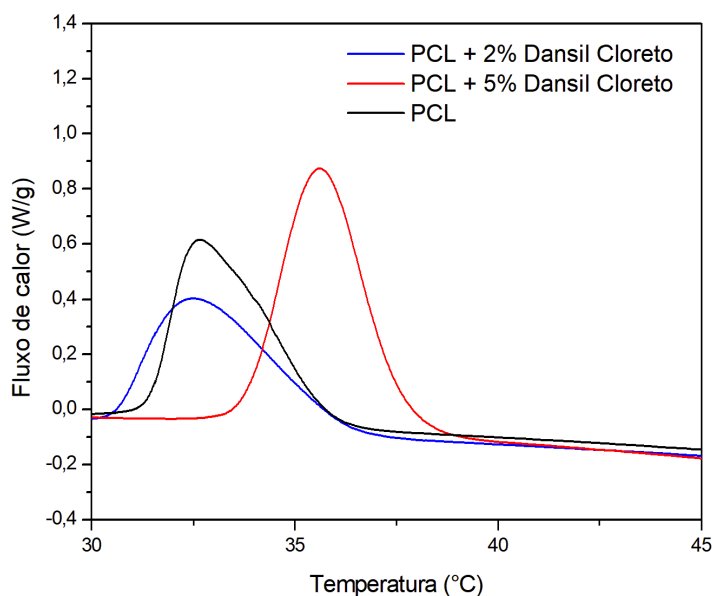
A amostra de PCL e Dansil Cloreto (5%) destaca-se também por apresentar maior formação de cristais, se comparados a todas as amostras verificadas, com grau de cristalinidade de 61,53%. Porém, diferentemente das amostras constituídas de Dansil Cadaverina e Dansil Glicina, as amostras com Dansil Cloreto, de 2% e 5%, apresentam formação de cristais de maior volume que a amostra formulada exclusivamente de PCL. O que explica o aumento da temperatura de fusão para a referida amostra, pois a formação de cristais de maior tamanho induz a uma elevação da temperatura para que o cristal maior sofra fusão.

Figura 23: curva de DSC da temperatura de fusão para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cloreto (2%) (C-DnsClo-2); PCL e Dansil Cloreto (5%) (C-DnsClo-5).



Fonte: do autor (2019)

Figura 24: curva de DSC da temperatura de cristalização para as amostras à base de PCL; PCL e Dansil Cloreto (2%) (C-DnsClo-2); PCL e Dansil Cloreto (5%) (C-DnsClo-5).



Fonte: do autor (2019)

Outra característica que pode ser observada a partir dos resultados obtidos com a análise de calorimetria diferencial de varredura, para todas as amostras analisadas, refere-se a presença dos solventes utilizados para compor o sistema polímero-solvente. Possuindo o Clorofórmio e o Metanol pontos de evaporação de 61°C e 65°C, respectivamente, é possível concluir ao analisar-se as curvas DSC, que ocorreu a eliminação total de ambos durante o processo de eletrofição, pois não se verifica variações referentes à saída do solvente nas curvas analisadas.

5.5 TERMOGRAVIMETRIA (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica derivada (DTG) foi realizada nas mantas eletrofiadas a base de PCL; PCL e Dansil Cadaverina, 2 e 5%; PCL e Dansil Glicina, 2 e 5%; além do casting a base de PCL e Dansil Cloreto, 2 e 5%. Foram verificados os valores da temperatura inicial da degradação térmica (T_i), valores de temperatura de degradação térmica extrapolada (T_{ei} - Tonset), também foi verificada a perda de massa em cada evento térmico (Δm), além dos valores da temperatura final de degradação (T_f). Os resultados da análise DTG das amostras analisadas encontram-se na tabela 16.

Tabela 16: (T_i) temperatura inicial de degradação; ($T_{ei(1)}$) temperatura de degradação extrapolada para primeira etapa do evento térmico; ($T_{ei(2)}$) temperatura de degradação extrapolada para segunda etapa do evento térmico; ($\Delta m_{(1)}$) perda de massa para primeira etapa do evento térmico; ($\Delta m_{(2)}$) perda de massa para segunda etapa do evento térmico; (T_f) temperatura final de degradação, das amostras analisadas a partir da análise TGA/DTG.

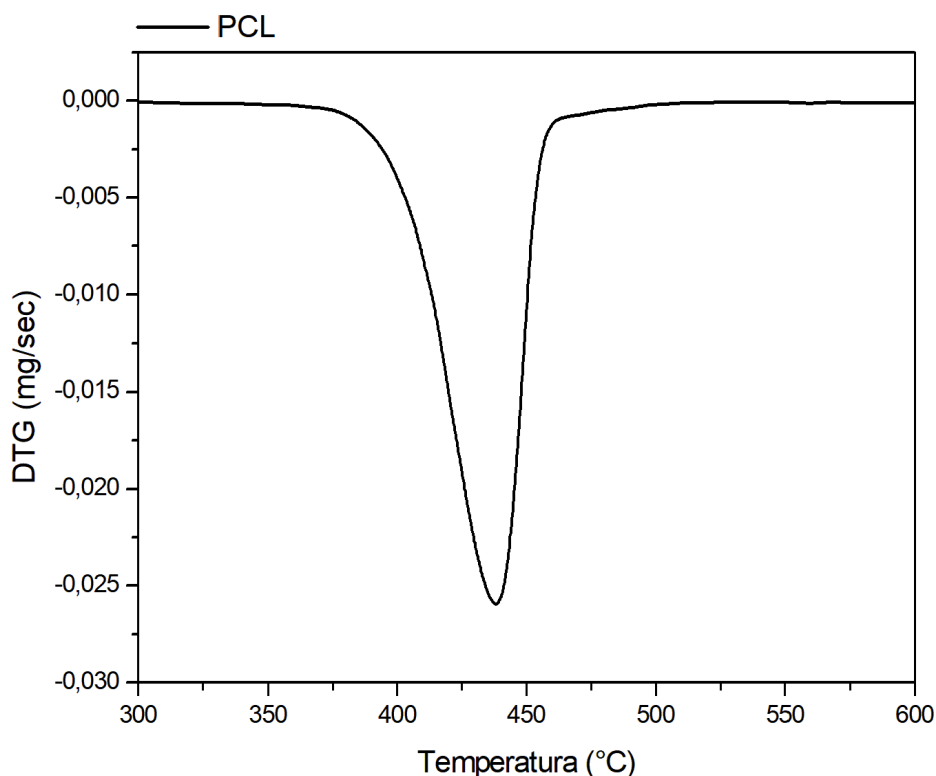
Amostras	T_i (°C)	$T_{ei(1)}$ (°C)	$T_{ei(2)}$ (°C)	$\Delta m_{(1)}$ (%)	$\Delta m_{(2)}$ (%)	T_f (°C)
PCL - Branco (manta)	258,20	438,16	-	96,68	-	636,86
PCL - Branco (<i>casting</i>)	255,33	413,64	-	96,58	-	651,31
Dansil Cadaverina	224,84	342,11	-	96,89	-	824,87
Dansil Glicina	228,35	296,37	-	100	-	900,00
Dansil Cloreto	297,34	369,34	-	97,03	-	842,23
PCL + 2% Dansil Cadaverina (manta)	237,14	324,63	398,52	4,24	99,40	711,71
PCL + 5% Dansil Cadaverina (manta)	222,14	324,52	393,59	1,95	98,87	781,42
PCL + 2% Dansil Glicina (manta)	234,37	312,60	413,46	0,17	97,55	778,97
PCL + 5% Dansil Glicina (manta)	223,67	299,46	409,48	0,84	98,29	782,94
PCL + 2% Dansil Cadaverina (<i>casting</i>)	208,03	320,22	394,88	0,17	98,71	714,25
PCL + 5% Dansil Cadaverina (<i>casting</i>)	98,96	328,42	401,52	4,48	97,21	729,49
PCL + 2% Dansil Glicina (<i>casting</i>)	243,60	301,45	406,60	0,72	99,27	749,82
PCL + 5% Dansil Glicina (<i>casting</i>)	179,10	296,37	411,69	1,18	98,63	797,51
PCL + 2% Dansil Cloreto (<i>casting</i>)	203,80	323,30	404,29	2,22	99,30	857,21
PCL + 5% Dansil Cloreto (<i>casting</i>)	174,47	262,18	335,22	2,88	99,40	893,27

Fonte: do autor (2019)

A partir dos resultados obtidos com as análises operacionalizadas, é possível observar que a manta eletrofiada a base de PCL sem a incorporação de fluoróforos apresenta temperatura inicial de degradação extrapolada (T_{ei}) de 438°C, com 96% de perda de massa (Δm) para um evento térmico ocorrido em apenas uma etapa, conforme figura 25. Tal condição é corroborada por pesquisas disponíveis na literatura da área, como, por exemplo, os estudos promovidos por Vogel & Siesler (2008) e Costa et al. (2013), os quais identificam temperatura de degradação extrapolada similar para mantas de PCL. Costa et al. (2013) ainda observa um aumento da temperatura (T_{ei}) para mantas de PCL em solução a base de Clorofórmio se comparadas à trabalhos onde o PCL foi dissolvido em Acetona, onde T_{ei} foi obtida em 378°C (Tammaro et al., 2009). Ainda de acordo com Costa et al. (2013), o aumento observado da temperatura de degradação extrapolada (T_{ei}) deve-se às diferenças entre as taxas de

evaporação dos solventes, os quais poderiam afetar o processo de formação de fibras de PCL puro, neste caso, proporcionando maior resistência ao calor para mantas processadas com Clorofórmio do que para as amostras processadas com Acetona.

Figura 25: termograma DTG da manta eletrofiada à base de PCL.



Fonte: do autor (2019)

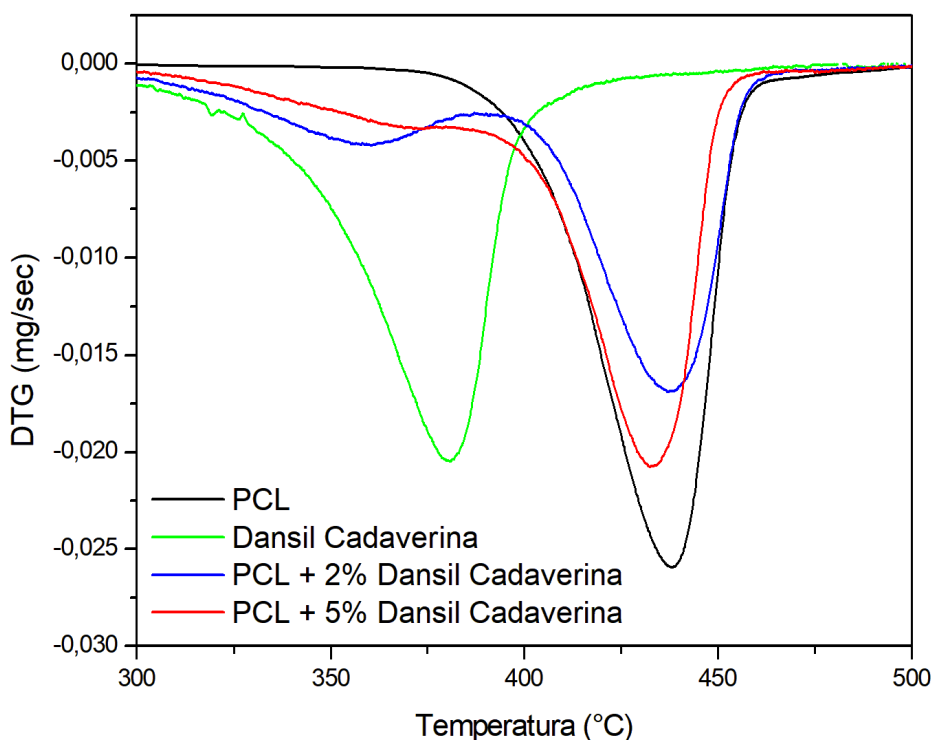
As figuras 26 e 27 mostram os resultados das curvas DTG para as mantas eletrofiadas com Dansil Cadaverina, 2 e 5%, e Dansil Glicina, 2 e 5%, respectivamente. Já a figura 28 apresenta os resultados das amostras em formato *casting* à base de Dansil Cloreto, 2 e 5%. Ao analisar-se o comportamento das curvas DTG para as amostras com incorporação de fluoróforos, é possível observar características particulares se comparadas as curvas obtidas com a amostra produzida a partir de PCL puro.

Primeiramente, observa-se que as amostras com incorporação dos fluoróforos trabalhados apresentam eventos térmicos organizados em duas etapas, em menor ou maior intensidade, diferentemente do comportamento observado para a amostra produzida exclusivamente com PCL. A seguir, observa-se também maior variação de temperatura para a reação térmica total

($T_i - T_f$), iniciando a degradação do material em temperatura inferior à constatada para a amostra que não utiliza fluoróforos na sua constituição, assim como temperatura final de degradação superior. Tal condição indica que a adição dos fluoróforos alterou a estabilidade térmica das amostras produzidas.

Analisando-se tão somente os resultados obtidos com as mantas eletrofiadas com adição de derivados de dansila, observa-se um comportamento semelhante para o comportamento térmico, apenas apresentando pequenas variações de T_i , T_{ei} , Δm e T_f , tanto para Dansil Cadaverina e Dansil Glicina, quanto para as proporções empregadas. Diferentemente do observado nas amostras em formato *casting* com adição de Dansil Cloreto, as quais apresentam valores inferiores para a temperatura inicial de degradação (T_i) e valores superiores para temperatura inicial de degradação extrapolada (T_{ei}) e temperatura final de degradação (T_f), quando comparadas aos resultados obtidos com as mantas eletrofiadas.

Figura 26: termograma DTG das mantas eletrofiadas a base de PCL e Dansil Cadaverina (2% e 5%) - (M-DnsCad-2 e M-DnsCad-5).



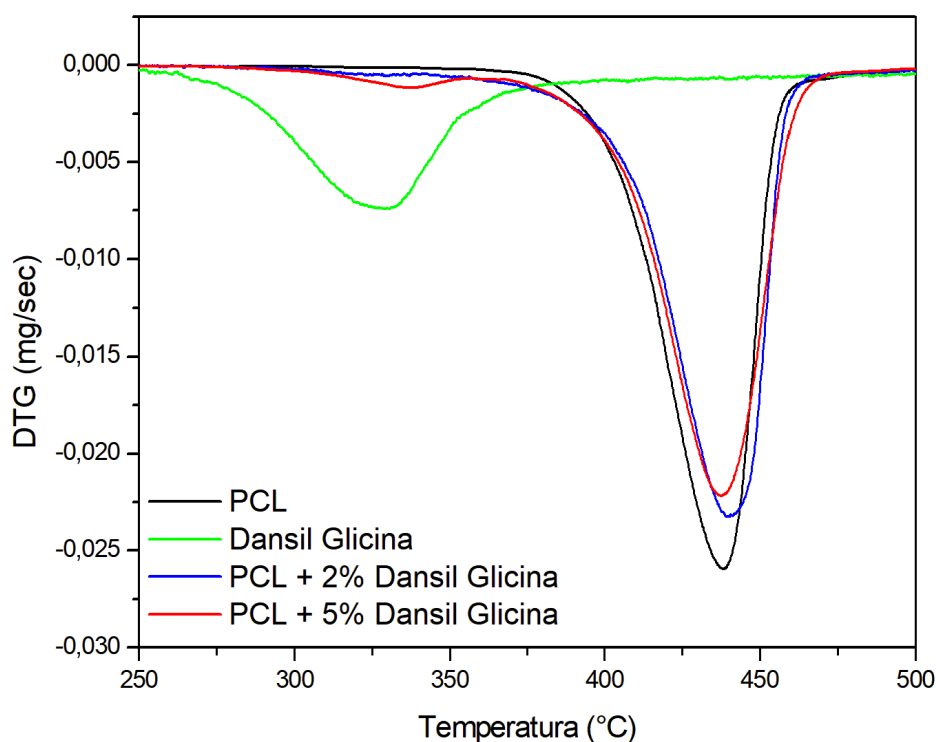
Fonte: do autor (2019)

Verificando os resultados obtidos com as amostras a base de PCL e Dansil Cadaverina, 2 e 5%, figura 26, constata-se que para a menor proporção

do fluoróforo, 2%, a primeira reação térmica ocorre de maneira discreta, com menor variação de temperatura. Porém com maior perda de massa (Δm), 4,24%, em comparação a apresentada pela amostra com 5% de Dansil Cadaverina, 1,95%.

As curvas DTG mostraram melhor da estabilidade térmica para a amostra com menor quantidade do fluoróforo utilizado para compor o material.

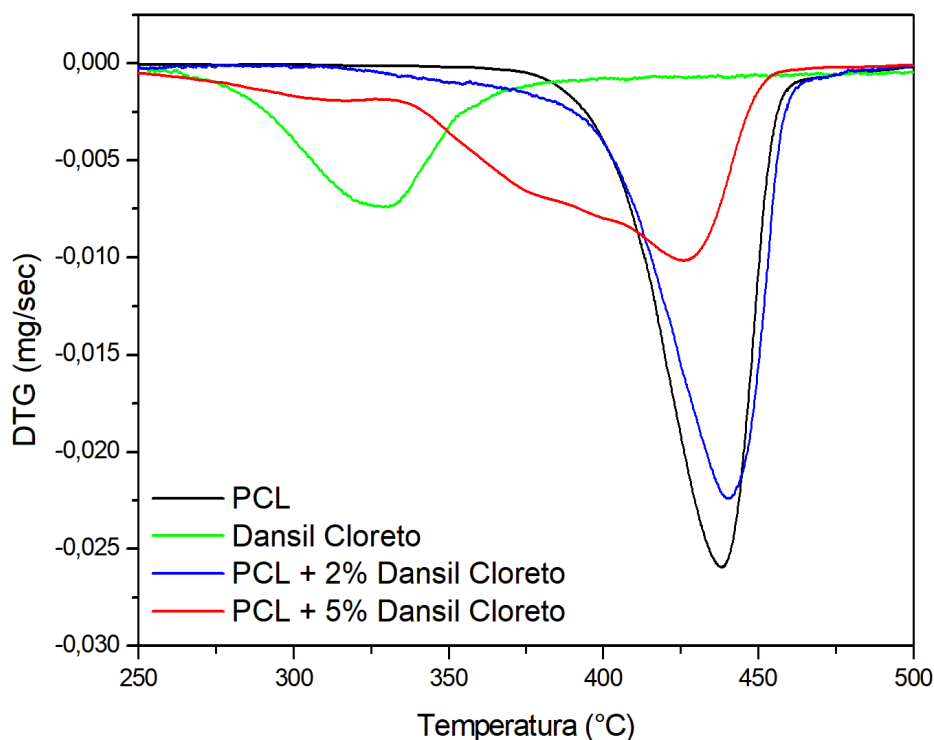
Figura 27: termograma DTG da manta eletrofiada à base de PCL e Dansil Glicina (2% e 5%) - (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5).



Fonte: do autor (2019)

Os resultados das curvas DTG para as amostras à base de PCL e Dansil Glicina, 2 e 5%, figura 27, indicam comportamento térmico similar aos resultados obtidos com as amostras formuladas com Dansil Cadaverina para T_i , T_{ei} e T_f . Entretanto, observa-se a partir das curvas uma perda de massa (Δm) percentualmente menor à verificada na figura 26. A curva TGA ainda indica melhor estabilidade térmica para a amostra com a menor proporção de fluoróforo utilizado para compor a manta.

Figura 28: termograma DTG do *casting* à base de PCL e Dansil Cloreto (2% e 5%) - (C-DnsClo-2 e C-DnsClo-5).



Fonte: do autor (2019)

Por fim, as curvas DTG para as amostras de PCL e Dansil Cloreto, 2 e 5%, em formato *casting*, figura 28, apresentam maior variação de temperatura para o evento térmico observado, de 203°C à 857°C, para a amostra com 2% de fluoróforo e 174°C à 893°C, para a amostra com 5% de fluoróforo. Também, as amostras em formato *casting* analisadas, apresentam menor estabilidade térmica, se comparadas aos resultados obtidos a partir das curvas DTG das mantas eletrofiadas, figuras 26 e 27.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA (FL)

Os valores para os comprimentos de onda referentes à máxima excitação (λ_{ex}) foram definidos a partir das informações fornecidas pelo fabricante dos fluoróforos, tabela 17, não sendo, neste caso, objeto do estudo desenvolvido. Os comprimentos de onda referentes à máxima emissão (λ_{em}), foram identificados a partir da referida caracterização e analisados a partir das informações obtidas do fabricante, tabelas 17 e 18.

Tabela 17: valores para máxima excitação e emissão dos derivados de dansila.

Fluoróforos	Máxima excitação (λ_{ex})	Máxima emissão (λ_{em})
Dansil Cadaverina	333 nm	518 nm
Dansil Glicina	372 nm	559 nm
Dansil Cloreto	324 nm	-

Fonte: Sigma Aldrich (2019)

Para qualificar os resultados da caracterização operacionalizada, e promover maior capacidade de compreensão acerca do comportamento dos fluoróforos admitidos no estudo, foram verificados, além das mantas eletrofiadas com adição de Dansil Cadaverina e Dansil Glicina, na proporção de 2 e 5%, e do Dansil Cloreto também em proporções de 2 e 5%, formato *casting*, foram acrescentados ao estudo amostras de PCL, com adição de Dansil Cadaverina e Dansila Glicina, respeitando as proporções de 2 e 5%, também em formato *casting*. Desta forma, além de identificar e promover a análise da intensidade relativa (I_r) dos espectros de fluorescência e do comprimento de onda referente a máxima emissão (λ_{em}) verificada para cada amostra, foi possível identificar as particularidades quanto a emissão de fluorescência para as diferentes geometrias e formas de processamento trabalhadas no estudo, manta e *casting*.

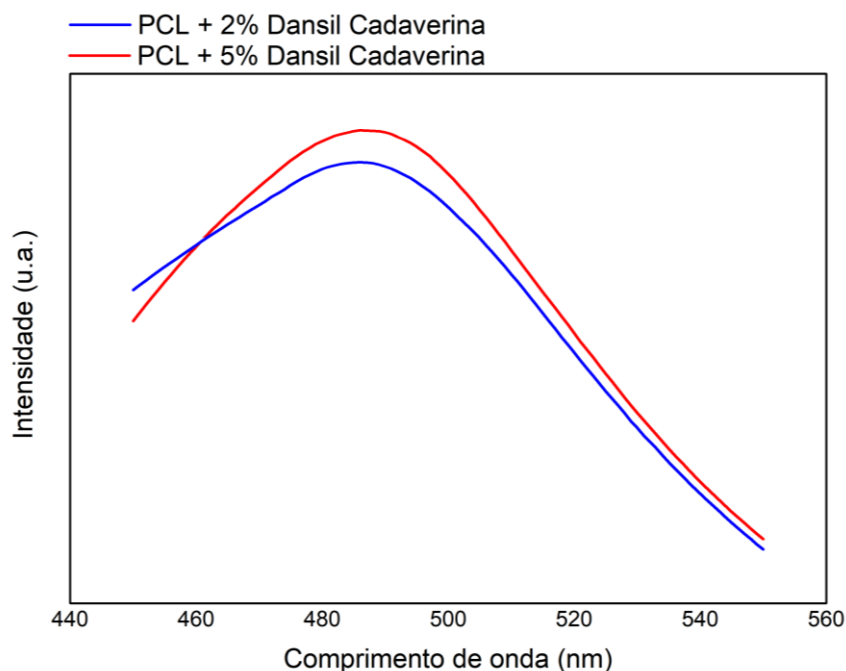
Tabela 18: comprimento de onda para máxima emissão (λ_{em}) das amostras submetidas a espectrofluorimetria.

Amostra	Composição	λ_{em} (nm)
M-DnsCad-2	PCL + 2% Dansil Cadaverina (manta)	485
M-DnsCad-5	PCL + 5% Dansil Cadaverina (manta)	486
M-DnsGly-2	PCL + 2% Dansil Glicina (manta)	415
M-DnsGly-5	PCL + 5% Dansil Glicina (manta)	416
C-DnsCad-2	PCL + 2% Dansil Cadaverina (<i>casting</i>)	416
C-DnsCad-5	PCL + 5% Dansil Cadaverina (<i>casting</i>)	417
C-DnsGly-2	PCL + 2% Dansil Glicina (<i>casting</i>)	415
C-DnsGly-5	PCL + 5% Dansil Glicina (<i>casting</i>)	417
C-DnsClo-2	PCL + 2% Dansil Cloreto (<i>casting</i>)	-
C-DnsClo-5	PCL + 5% Dansil Cloreto (<i>casting</i>)	-

Fonte: do autor (2019)

A figura 29 apresenta o espectro de fluorescência das mantas eletrofiadas à base de PCL e Dansil Cadaverina, 2% (azul) e 5% (vermelho) (M-DnsCad-2 e M-DnsCad-5). É possível constatar que os comprimentos de onda de máxima intensidade de emissão (λ_{em}) 485 e 486 nm, encontram-se abaixo do valor disponibilizado pelo fabricante do fluoróforo ($\lambda_{em} = 518$ nm), tabela 17, em uma única banda entre 450 e 550 nm.

Figura 29: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (M-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (vermelho) (M-DnsCad-5).

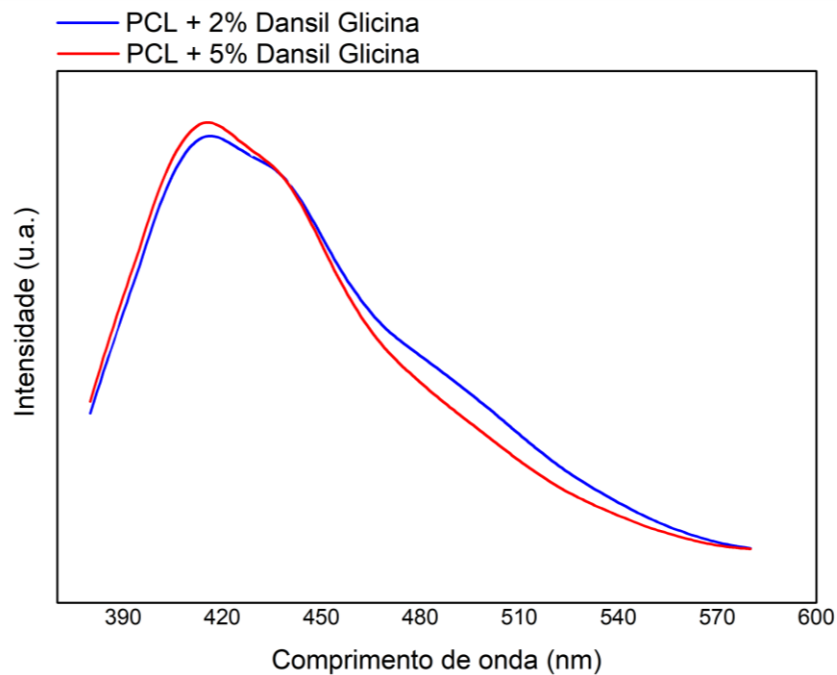


Fonte: do autor (2019)

Nota: U.A. = unidade arbitrária

O espectro de fluorescência das mantas eletrofiadas à base de PCL e Dansil Glicina, 2% (azul) e 5% (vermelho) (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5), encontram-se na figura 30, respectivamente. Constata-se que os comprimentos de onda para máxima intensidade de emissão (λ_{em}) apresentam valores de 415 e 416 nm, assim, observa-se um deslocamento do pico de emissão visto o valor apresentado pelo fluoróforo puro, 559 nm, de acordo com Sigma Aldrich (2019).

Figura 30: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Glicina (azul) (M-DnsGly-2); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (M-DnsGly-5).

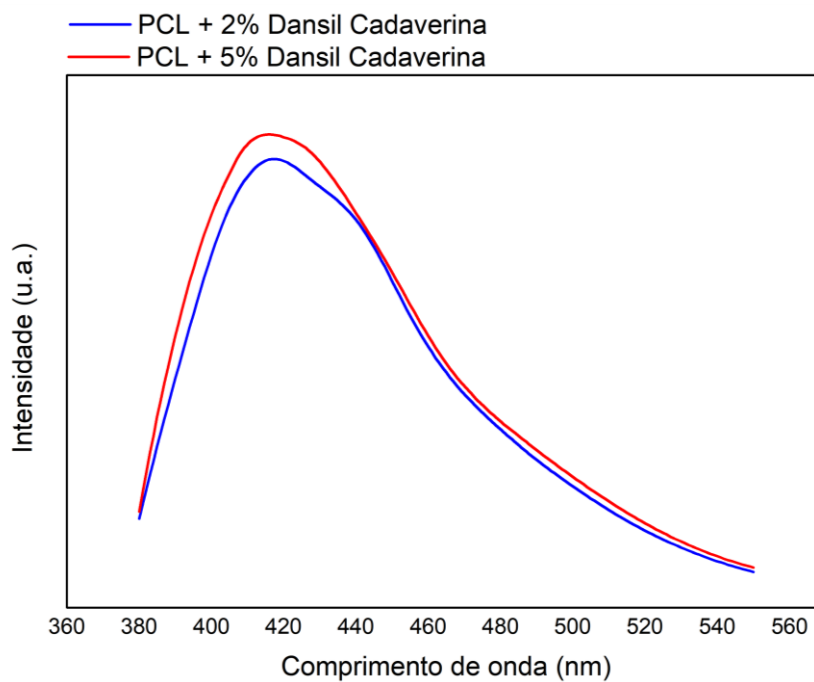


Fonte: do autor (2019)

Nota: U.A. = unidade arbitrária

A figura 31 apresenta o espectro de fluorescência das amostras de PCL e Dansil Cadaverina, 2% (azul) e 5% (vermelho), respectivamente, em formato *casting*, (C-DnsCad-2 e C-DnsCad-5). Verifica-se um deslocamento dos comprimentos de onda para máxima emissão (λ_{em}), tanto em comparação ao fluoróforo puro, 518 nm, quanto para as amostras de mesmo fluoróforo processadas por eletrofiação, 485 e 486 nm, tabela 18.

Figura 31: espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (C-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (vermelho) (C-DnsCad-5).

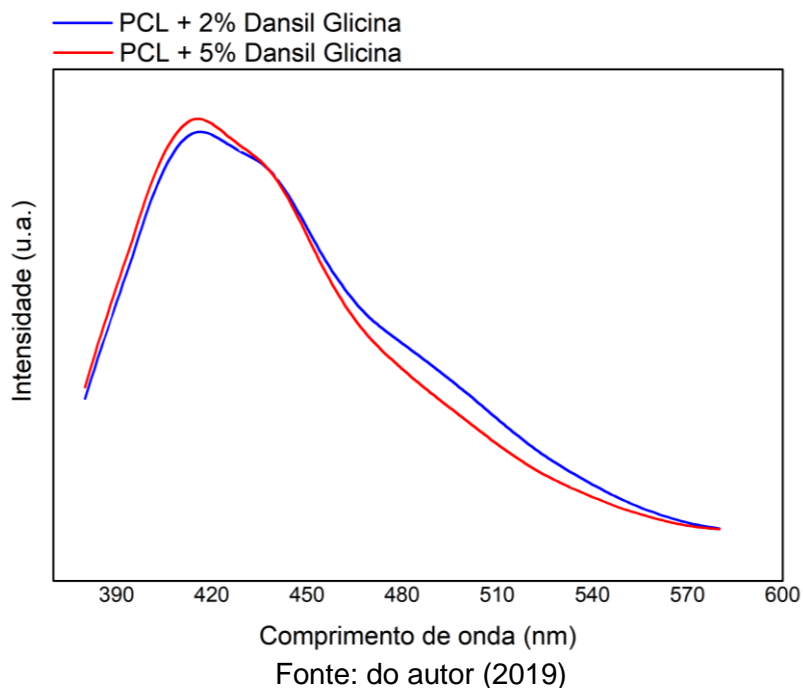


Fonte: do autor (2019)

Nota: U.A. = unidade arbitrária

As amostras em formato *casting*, produzidas a partir de PCL e Dansil Glicina, 2 e 5% (C-DnsGly-2 e C-DnsGly-5 respectivamente), figura 32, mantém o padrão verificado nas demais análises, apresentando comprimentos de onda para a máxima emissão (λ_{em}) com valores próximos a 415 e 417 nm, tabela 18.

Figura 32: espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 2% de Dansil Glicina (azul) (C-DnsGly-2); espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (C-DnsGly-5).



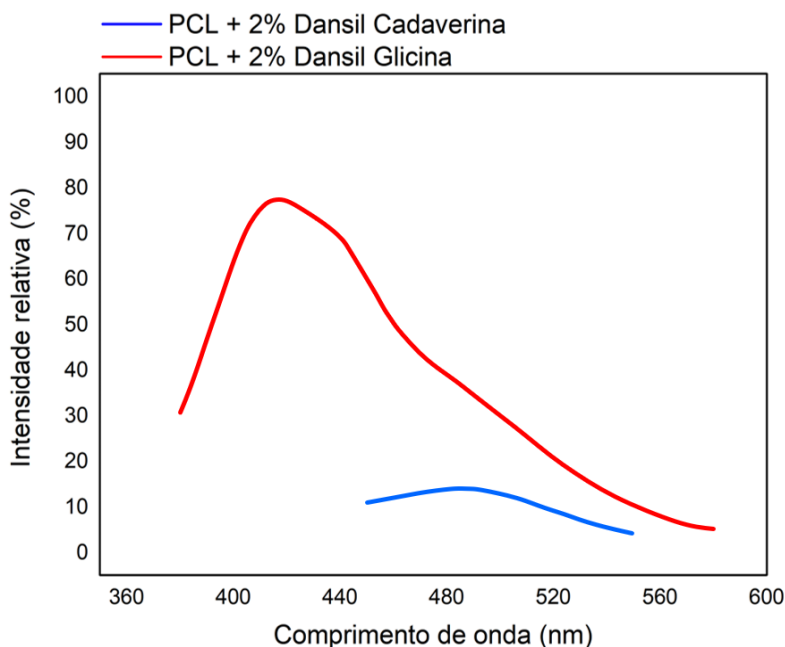
Não foi verificada a emissão de fluorescência para as amostras preparadas a partir de PCL e Dansil Cloreto (C-DnsClo-2 e C-DnsClo-5), o referido resultado encontra-se de acordo com as informações disponibilizadas por Sigma Aldrich (2019), tabela 17.

Após a identificação dos comprimentos de onda para a máxima emissão (λ_{em}), buscou-se determinar quantitativamente a intensidade relativa (I_r) dos espectros de fluorescência das amostras analisadas. Assim foi realizado um estudo comparativo de modo a observar, percentualmente (%), a emissão máxima de cada amostra, com intuito de averiguar a maior eficiência referente a emissão de fluorescência. Para tanto, foi identificado a partir da espectroscopia de fluorescência realizada o maior valor para emissão de fluorescência do conjunto de amostras processadas, neste caso referente a amostra de PCL e Dansil Glicina na proporção de 5% (M-DnsGly-5). Sendo assim admitido para o desenvolvimento do estudo como valor de referência, 100%. Os demais valores para emissão de fluorescência obtidos com as amostras restantes foram adequados percentualmente em relação ao referido valor de referência, 100% (PCL e Dansil Glicina na proporção de 5% (M-DnsGly-5)).

A figura 33 apresenta o comparativo entre os espectros de fluorescência das mantas eletrofiadas à base de PCL com a utilização dos fluoróforos Dansil Cadaverina e Dansil Glicina na proporção de 2% (M-DnsCad-2 e M-DnsGly-2). A seguir, a figura 34, exibe os espectros de fluorescência das mantas eletrofiadas com a utilização dos fluoróforos Dansil Cadaverina e Dansil Glicina, porém na proporção de 5% (M-DnsCad-5 e M-DnsGly-5).

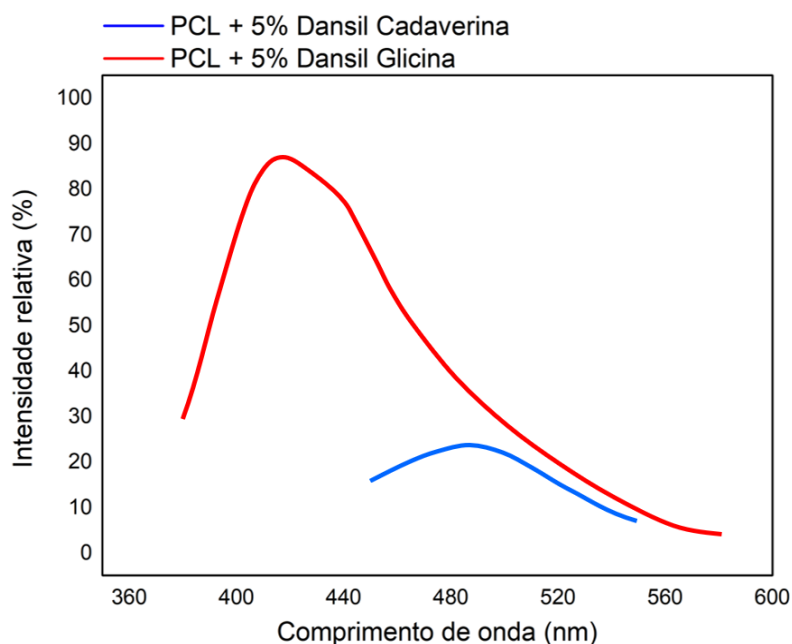
Analisando o espectro obtido, observa-se que em relação a intensidade relativa, as mantas eletrofiadas com Dansil Cadaverina apresentam baixo desempenho, com 14 e 23% para as proporções de 2 e 5% do fluoróforo, respectivamente. Em contrapartida, constata-se que as mantas eletrofiadas com Dansil Glicina, para as proporções trabalhadas, apresentam desempenho consideravelmente superior no que diz respeito a intensidade relativa da fluorescência (I_r), 78 e 87%, tabela 15, se comparados aos resultados obtidos com as mantas de Dansil Cadaverina, 14 e 23%.

Figura 33: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (M-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 2% de Dansil Glicina (vermelho) (M-DnsGly-2).



Fonte: do autor (2019)

Figura 34: espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (azul) (M-DnsCad-5); espectro de emissão (λ_{em}) da manta eletrofiada de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (M-DnsGly-5).



Fonte: do autor (2019)

A figura 35 retrata os espectros de fluorescência das amostras em formato *casting* com a utilização dos fluoróforos Dansil Cadaverina e Dansil Glicina na proporção de 2% (C-DnsCad-2 e C-DnsGly-2). A figura 36, apresenta os espectros de fluorescência das amostras em formato *casting* com a utilização dos fluoróforos Dansil Cadaverina e Dansil Glicina, contudo na proporção de 5% (C-DnsCad-5 e C-DnsGly-5).

Observa-se, em consonância com as amostras processadas via eletrofiação de mesmo fluoróforo, que a intensidade relativa da emissão de fluorescência (I_r) também apresenta baixo desempenho, 7 e 22%. Porém para o formato *casting*, constata-se em decaimento de 50% na intensidade relativa para a amostra processada com 2% de Dansil Cadaverina (C-DnsCad-2), e 7% para a amostra com 5% do fluoróforo (C-DnsCad-5), em comparação aos valores observados nas amostras processadas via eletrofiação, figuras 33 e 34. Tal condição pode ser explicada a partir de dois aspectos, de acordo com Nguyen *et al.* (2006), Costa *et al.* (2013) e Camposeo *et al.* (2015).

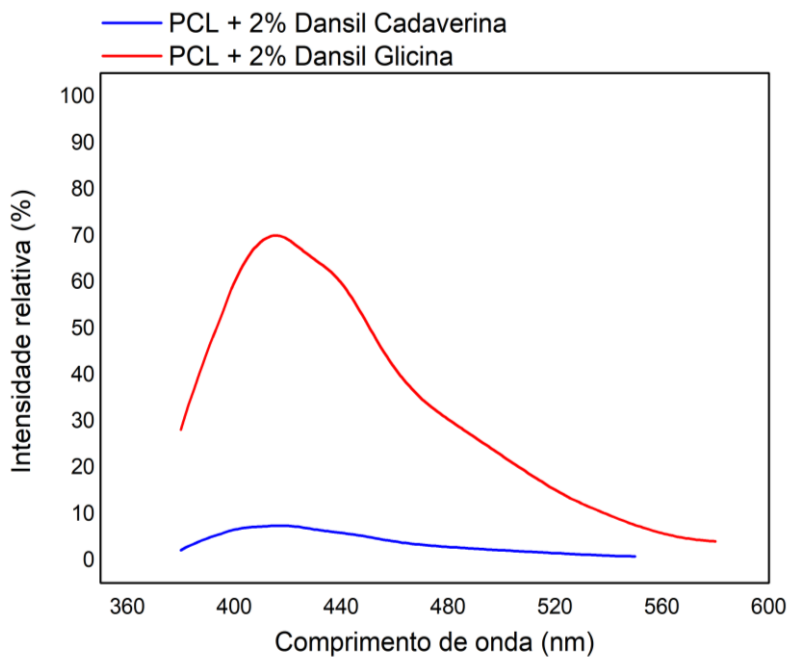
Primeiramente, devido a peculiar conformação de macromoléculas das nanofibras que formatam a manta, consequência da alta taxa de alongamento

do jato de polímeros obtido via eletrofiação, o qual induz o alinhamento das moléculas do polímero ao longo do eixo da nanofibra. Assim, podendo aumentar ou diminuir os níveis de transferência eletrônica de energia em direção a subunidades emissivas de energia mais baixa, Camposeo *et al.* (2015).

Ainda de acordo com Nguyen *et al.* (2006), Costa *et al.* (2013) e Camposeo *et al.* (2015), o segundo aspecto que pode ser considerado para o incremento da intensidade relativa da emissão de fluorescência (I_r) das mantas eletrofiadas em comparação as amostras em formato *casting* analisadas, diz respeito a geometria da manta, a qual apresenta alta área superficial em relação ao seu volume, se comparado a geometria apresentada pelo *casting*.

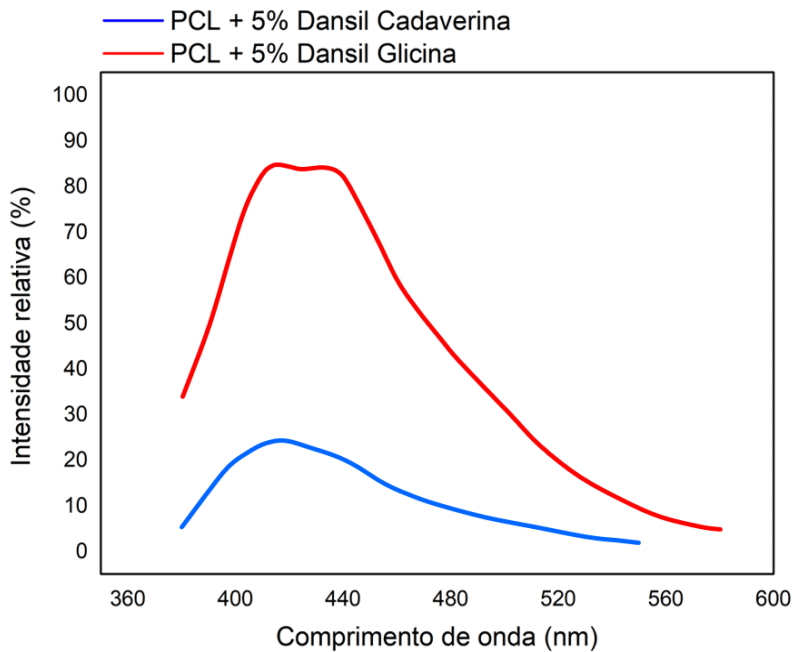
Para as amostras produzidas com a utilização de Dansil Glicina, em formato *casting*, observa-se maior intensidade relativa (I_r) se comparados aos resultados obtidos com o material produzido com Dansil Cadaverina, figuras 35 e 36. Averigua-se ainda um decaimento de 10% no valor referente a I_r da amostra com 2% de Dansil Glicina (C-DnsGly-2), e 4% para a amostra com 5% do referido fluoróforo (C-DnsGly-5), em comparação com os valores obtidos para as mantas eletrofiadas com Dansil Glicina (M-DnsGly-2 e M-DnsGly-5), figuras 33 e 34, desempenho semelhante ao encontrado na comparação entre manta e *casting* formulados com Dansil Cadaverina.

Figura 35: espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 2% de Dansil Cadaverina (azul) (C-DnsCad-2); espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 2% de Dansil Glicina (vermelho) (C-DnsGly-2).



Fonte: do autor (2019)

Figura 36: espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 5% de Dansil Cadaverina (azul) (C-DnsCad-5); espectro de emissão (λ_{em}) do *casting* de PCL e 5% de Dansil Glicina (vermelho) (C-DnsGly-5).

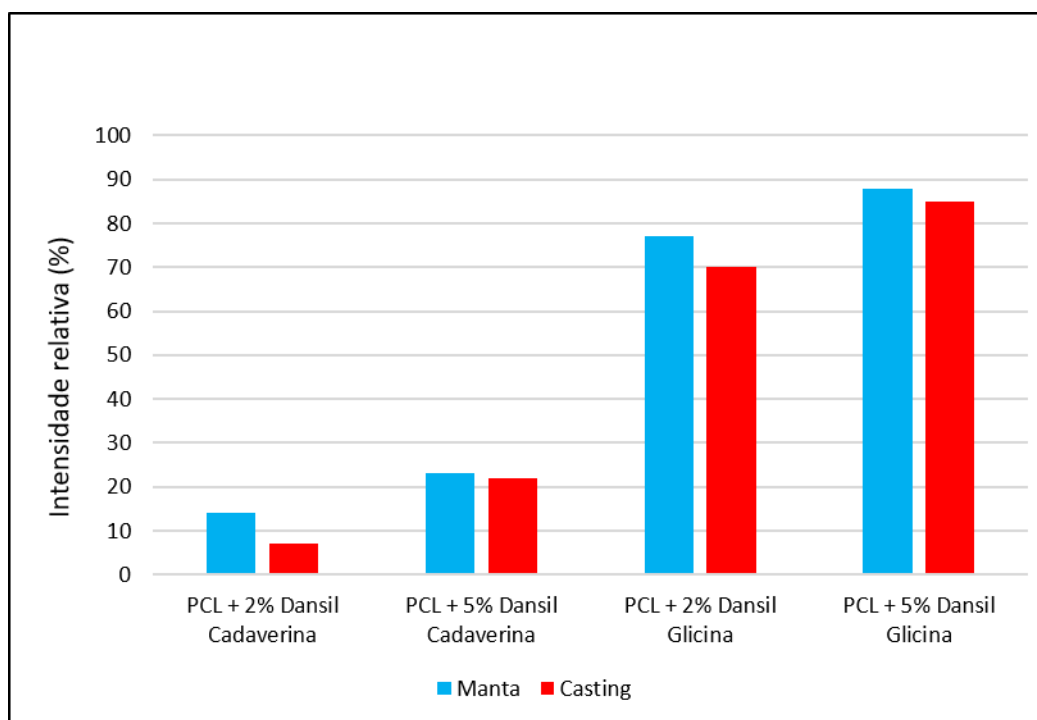


Fonte: do autor (2019)

Ao final da caracterização operacionalizada, é possível elaborar as seguintes considerações:

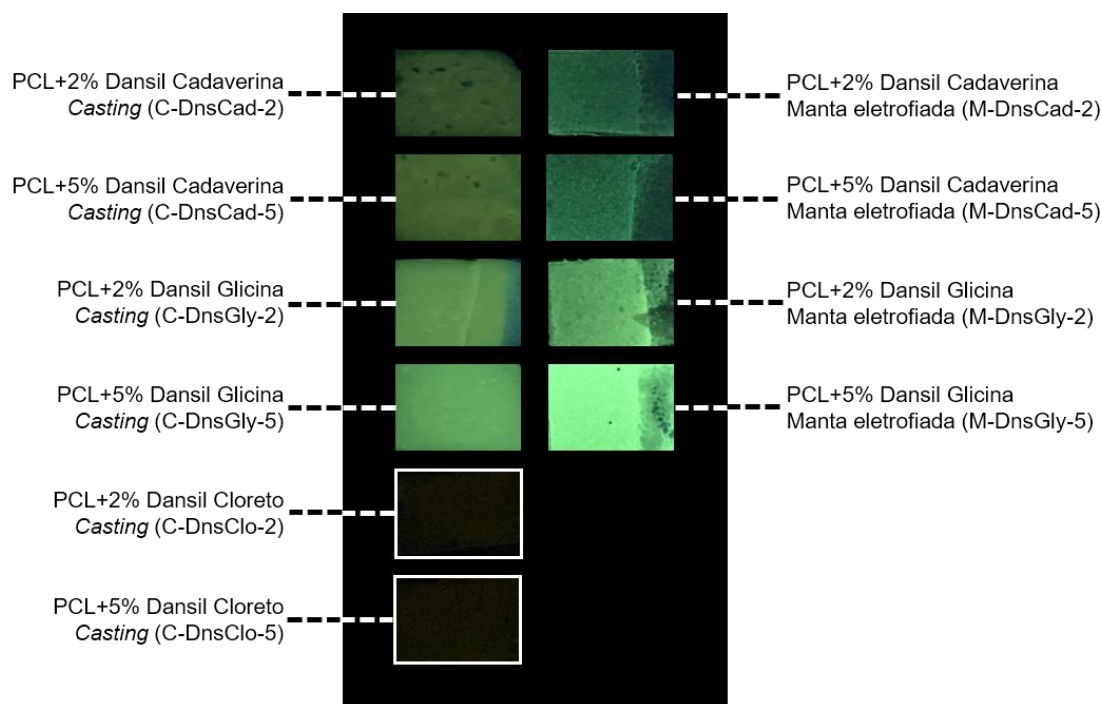
As amostras com a adição de Dansil Glicina, apresentam considerável aumento da intensidade relativa (I_r) em comparação as leituras realizadas a partir das amostras formuladas com Dansil Cadaverina, para ambos os formatos, manta eletrofiada e *casting*. As mantas eletrofiadas com 2% de Dansil Glicina, apresentam valores aproximadamente 80% superiores de intensidade relativa (I_r) em relação as mantas com 2% de Dansil Cadaverina, e de 90% para as amostras em formato *casting*. Para as mantas com utilização de 5% do fluoróforo em sua composição, a intensidade relativa (I_r) é de aproximadamente 70% superior para as amostras de Dansil Glicina em comparação as amostras de Dansil Cadaverina, e de aproximadamente 75% para as amostras em formato *casting*, figuras 37 e 38.

Figura 37: estudo comparativo sobre a intensidade relativa entre manta e *casting*.



Fonte: do autor (2019)

Figura 38: imagens das amostras em formato *casting* e manta eletrofiada sob irradiação UV em 366 nm.



Fonte: do autor (2019)

A proporção de fluoróforo utilizada para a composição do material processado impacta consideravelmente o valor da intensidade relativa (I_r) verificada. Tendo o estudo utilizado os fluoróforos em proporções de 2 e 5% em relação ao volume de PCL empregado para compor o sistema polímero-solvente, os resultados da Espectrofluorimetria realizada indicam que para cada unidade percentual (1%) do fluoróforo utilizado, há uma variação percentual da intensidade relativa (ΔI_r) até a saturação do sistema.

Por fim, observou-se um grande deslocamento nos comprimentos de onda referentes à máxima emissão (λ_{em}) das amostras analisadas, quando comparadas aos resultados do fluoróforo puro disponibilizados pelo fabricante, tabela 14. Ainda constatou-se que, com exceção das mantas eletrofiadas com a adição de 2% e 5% de Dansil Cadaverina, as quais apresentaram valores para (λ_{em}) em aproximadamente 485 nm, as demais amostras obtiveram valores uniformes para (λ_{em}), sendo aproximadamente 416 nm.

5.7 DESIGN ORIENTADO PELO MATERIAL

Com os dados obtidos a partir da caracterização das amostras produzidas, o estudo encaminhou-se para proposição de novos cenários de aplicação para a manta eletrofiada. Para tanto, foi necessário adotar uma abordagem que incluísse o material desenvolvido no início do processo de design, com foco no desenvolvimento de soluções inovadoras. Barati *et al.* (2019) e Van Bezooeyen (2013) define tal estratégia como “design orientado pelo material”, onde, segundo os autores, o desafio projetual versa sobre o desenvolvimento criativo de novas ideias e novas possibilidades para o material, e não para a concepção de um produto final acabado.

Ainda de acordo com Barati *et al.* (2019), o design orientado pelo material destaca-se ao admitir o processo criativo fundamentado no material, subvertendo o ato projetivo de “fabricar” para a ação de “revelar” ou “explorar” novos recursos de materiais, tanto convencionais como inovadores.

Sobre a criatividade direcionada para relação design e materiais, Barati *et al.* (2019) e Glaveanu (2012) observam que as possibilidades potenciais dos materiais se enquadram em três situações: as possibilidades não percebidas; as possibilidades não inventadas; e as possibilidades inexploradas.

As “possibilidades não percebidas” referem-se as potencialidades dos materiais possivelmente alcançáveis, porém desconhecidas pelos designers ou projetistas. A experimentação do material, até mesmo acidentes ou erros podem manifestar tais potencias e revelar novas aplicações e funcionalidades. As “possibilidades não inventadas” referem-se as potencialidades dos materiais reveladas a partir do desenvolvimento de uma nova técnica ou tecnologia, ou seja, novas invenções que permitem novas possibilidades para os materiais, as quais poderiam ser exploradas por designers ou projetistas. Por fim, as “possibilidades não exploradas”, referem-se as potencialidades dos materiais inexploradas devido a padrões ou convenções normativas estabelecidas para o trabalho com determinado material. Neste caso, segundo Barati *et al.* (2019), romper com os padrões a partir de transgressões criativas pode revelar novas possibilidades de aplicações.

O design orientado pelo material baseia-se em novas descobertas, pois seus princípios estão fundamentados na exploração de alternativas para os

materiais, na promoção da criatividade através do limite de recursos potenciais dos materiais verificados, além de oferecer novas soluções para materiais já estabelecidos ou em desenvolvimento (BARATI *et al.* 2019).

A operacionalização do processo está centrada na observação e identificação das características do material, além do contexto que o cerca. Assim sendo, o referido processo buscou promover a compreensão da identidade do material além dos seus atributos técnicos, proporcionando uma visão mais abrangente das suas qualidades potenciais.

Desta forma, o estudo empreendido para proposição de novas áreas e aplicações para a manta eletrofiada desenvolvida no presente projeto, foi dirigido em relação ao escopo de trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa do Laboratório de Polímeros Condutores, Eletrocromicos e Fluorescentes – LPCEIF/UFAL, com base na utilização de materiais fluorescentes. A referida estratégia justifica-se por promover a qualificação e o incremento de novos resultados e novas possibilidades de pesquisas para Grupo.

Neste contexto, observando os estudos desenvolvidos na área da ciência forense pelo LPCEIF/UFAL, e relacionando-os com as propriedades da manta eletrofiada identificadas durante a caracterização das amostras, além das informações encontradas na literatura da área e análise patentária desenvolvida durante o estudo, foram reveladas perspectivas potenciais para o desenvolvimento de soluções as quais produzam novos resultados para a datiloscopia, promovendo a inovação em métodos ou produtos.

As informações essenciais que fundamentaram a proposta de aplicação para o material incidem sobre as propriedades dos derivados de dansila, sendo estes conhecidos como sondas fluorescentes para determinação de certas proteínas humanas, as quais contenham aminoácidos livres e aminas, como também para compostos halogenados gerados biologicamente, uma vez que são capazes de reagir prontamente com tais compostos com depleção de sua fluorescência intrínseca (WANG *et al.*, 2019; GRACIANI e XIMENES, 2013). Tal característica relaciona-se com a composição química dos resíduos da impressão digital, os quais apresentam água (ca. 99,0%) e uma mistura variável de água, ácidos graxos, sais, proteínas e aminoácidos livres, que podem interagir com um grande número de substâncias (FRIENSEN, 2015; CHAMPOD *et al.*, 2004).

Desta forma, a premissa do experimento baseia-se na interação do fluoróforo com os compostos presentes nos resíduos da impressão digital, a fim de proporcionar realce do contraste entre a superfície e os sulcos da impressão digital e, assim, uma imagem detalhada da impressão digital.

A abordagem proposta enquadra-se na especialidade de design conhecida como *Design Against Crime* (DAC) – Design Contra o Crime, área da disciplina de design que busca desenvolver soluções em produtos, métodos ou serviços os quais previnam e combatam a criminalidade.

5.7.1 Preparação e coleta das impressões digitais

Inicialmente, para a preparação e coleta das impressões digitais, os doadores lavaram as mãos com sabão e as secaram pressionando suavemente a ponta dos dedos contra toalhas de papel absorvente (BERESFORD *et al.*, 2012). A seguir, para garantir a deposição de uma impressão digital sebácea, os doadores friccionaram a ponta dos dedos em partes oleosas do corpo, como testa, nariz e região retroauricular.

A deposição das impressões digitais foi realizada por contato em superfícies diferentes, como papel alumínio, lâmina de faca de aço inoxidável e cartuchos de munição, por um período de tempo de 1 a 2 segundos, com aplicação de pressão mínima para evitar distorções significativas da crista ou mesmo obliteração completa da impressão digital devido a aplicação de pressão excessiva (ALMOG *et al.*, 2014; SEARS *et al.*, 2012).

Para execução do processo de eletrofiação, foram selecionadas as soluções poliméricas à base de PCL e derivados de dansila na proporção de 2% (M-DnsCad-2 e M-DnsGly-2). A escolha das soluções está de acordo com os resultados das análises morfológicas das amostras, obtidas no decorrer do estudo, os quais indicam que as referidas soluções possibilitam a eletrofiação de mantas sem a presença de defeitos estruturais (*beads*), boa formação volumétrica e maior uniformidade em relação a espessura das nanofibras do conjunto. O processo foi operacionalizado respeitando os parâmetros ótimos identificados no trabalho, sendo a distância entre o coletor e o capilar metálico de 120 milímetros e a tensão aplicada de 17 kV. As superfícies metálicas

preparadas com a deposição das impressões digitais (lâmina de faca de aço inoxidável, cartucho de munição e papel alumínio), foram fixadas no coletor.

Para o desenvolvimento de impressões digitais latentes, foi necessário considerar que os parâmetros de processamento utilizados para eletrofição poderiam influenciar as propriedades morfológicas das nanofibras, especificamente em relação a espessuras das mantas obtidas, característica a qual encontra-se diretamente relacionada ao tempo utilizado para fiação.

Desta forma, observou-se que, para o tempo de eletrofição de 10 segundos, a manta obtida acabava por cobrir inteiramente os vales entre as cristas das impressões digitais, impossibilitando a visualização dos detalhes das digitais. Conseqüentemente, para garantir uma visualização detalhada das impressões digitais depositadas nas superfícies metálicas trabalhadas, o tempo de eletrofição foi reduzido para 5 segundos, a fim de se obter uma espessura da manta mais fina que os resíduos da impressão digital, evitando a cobertura completa dos padrões de crista.

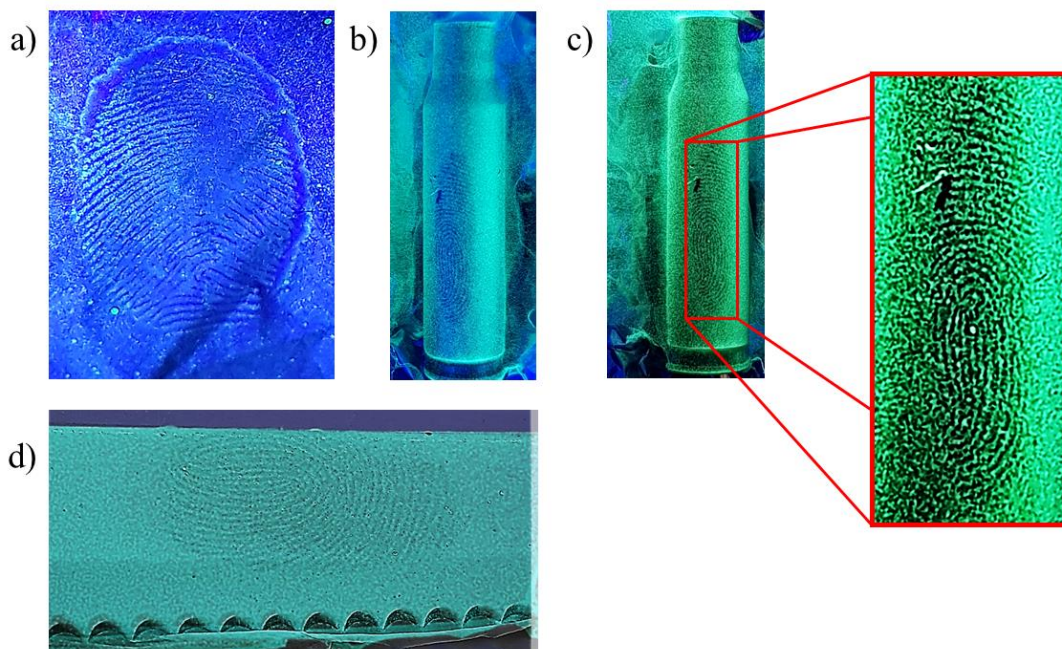
As impressões digitais desenvolvidas com o recobrimento da manta eletrofiada, foram fotografadas em alta resolução sob diferentes fontes de luz e analisadas segundo protocolos internacionais pelo software Griaule® Forensic Fingerprint 2011, por meio de colaboração científica com o Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal do Brasil (HUTCHINS, 2012; OLSEN e LEE, 2001).

5.7.2 Análise das impressões digitais latentes

A partir das impressões digitais latentes reveladas com a manta eletrofiada, figura 39, foi possível observar regiões fluorescentes brilhantes e padrões mais escuros, indicando que os fluoróforos utilizados na composição da manta são capazes de interagir com os componentes do resíduo da impressão digital. Portanto, a referida interação entre os materiais que constituem a manta eletrofiada e os resíduos da impressão digital gera uma imagem negativa da digital por extinção de fluorescência nas regiões em que os resíduos estão

presentes, permitindo um reconhecimento claro dos detalhes da impressão digital.

Figura 39: Imagens de impressões digitais reveladas por eletrofiação a) M-DnsCad-2 em folha de alumínio, b) M-DnsCad-2 no estojo do cartucho, c) M-DnsGly-2 no estojo do cartucho e sua imagem ampliada, e d) M-DnsCad-2 na lâmina da faca de aço inoxidável sob luz ultravioleta (366 nm).



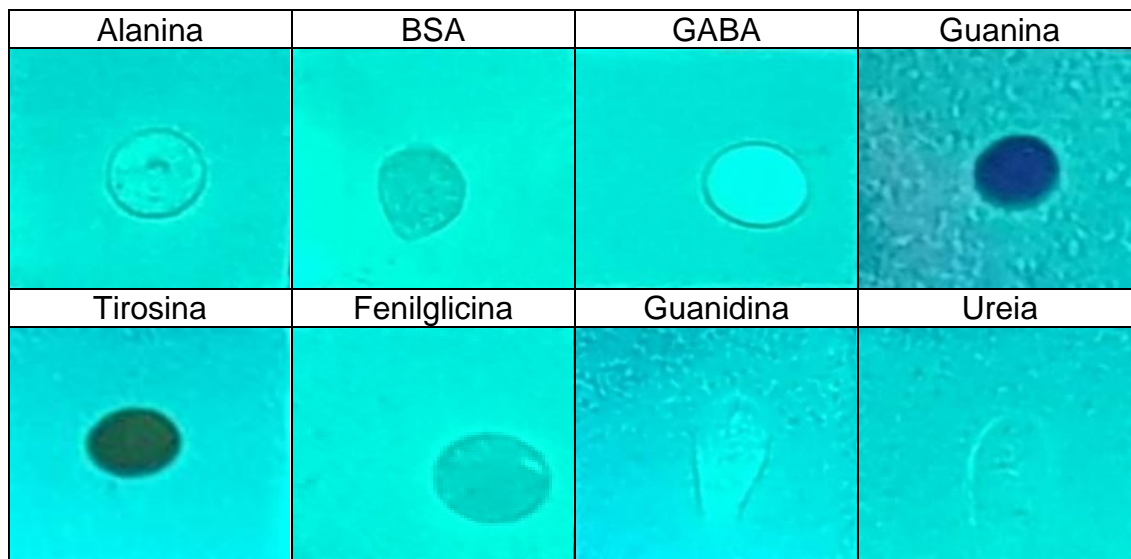
Fonte: Mazzini Junior *et al.* (2020).

A interação entre as mantas eletrofiadas de PCL e derivados de dansila com os compostos presentes nos resíduos de impressão digital foi investigada com base no método desenvolvido por Spindler *et al.* (2011), o qual consiste em gotejar determinadas proteínas e soluções aquosas de aminoácidos nas amostras verificadas. Esse tipo teste é particularmente útil quando o substrato é fluorescente e seus produtos de reação não são fluorescentes, uma vez que os substratos reagidos podem ser visualizados sob luz ultravioleta.

Soluções aquosas de alanina, albumina de soro bovino (BSA), ácido gama-aminobutírico (GABA), guanina, tirosina, fenilglicina, guanidina e ureia foram gotejadas nas mantas eletrofiadas de PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2) e PCL e Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2). Os quadros 10 e 11 mostram manchas escuras nas mantas após contato com alguns dos compostos

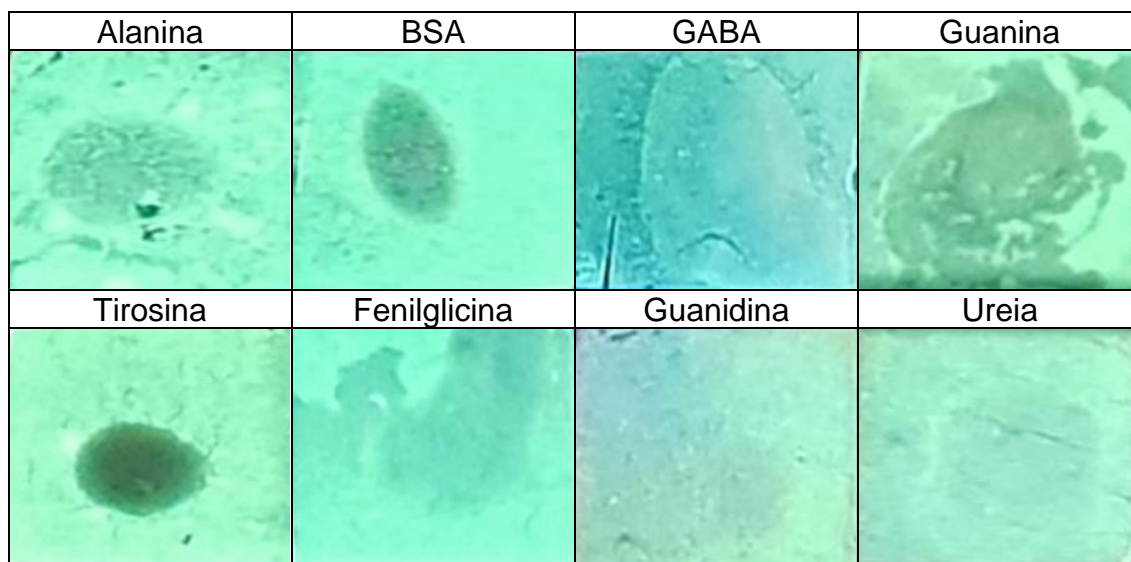
testados, principalmente tirosina e guanina, indicando que ocorre uma interação efetiva entre os derivados de dansila e os resíduos da impressão digital.

Quadro 10: Mantas de PCL e Dansil Cadaverina (2%) (M-DnsCad-2) sob luz ultravioleta (366 nm) após o contato com proteínas e aminoácidos usados para simular os constituintes dos resíduos da impressão digital.



Fonte: do autor (2020)

Quadro 11: Mantas de PCL e Dansil Glicina (2%) (M-DnsGly-2) sob luz ultravioleta (366 nm) após o contato com proteínas e aminoácidos usados para simular os constituintes dos resíduos da impressão digital.

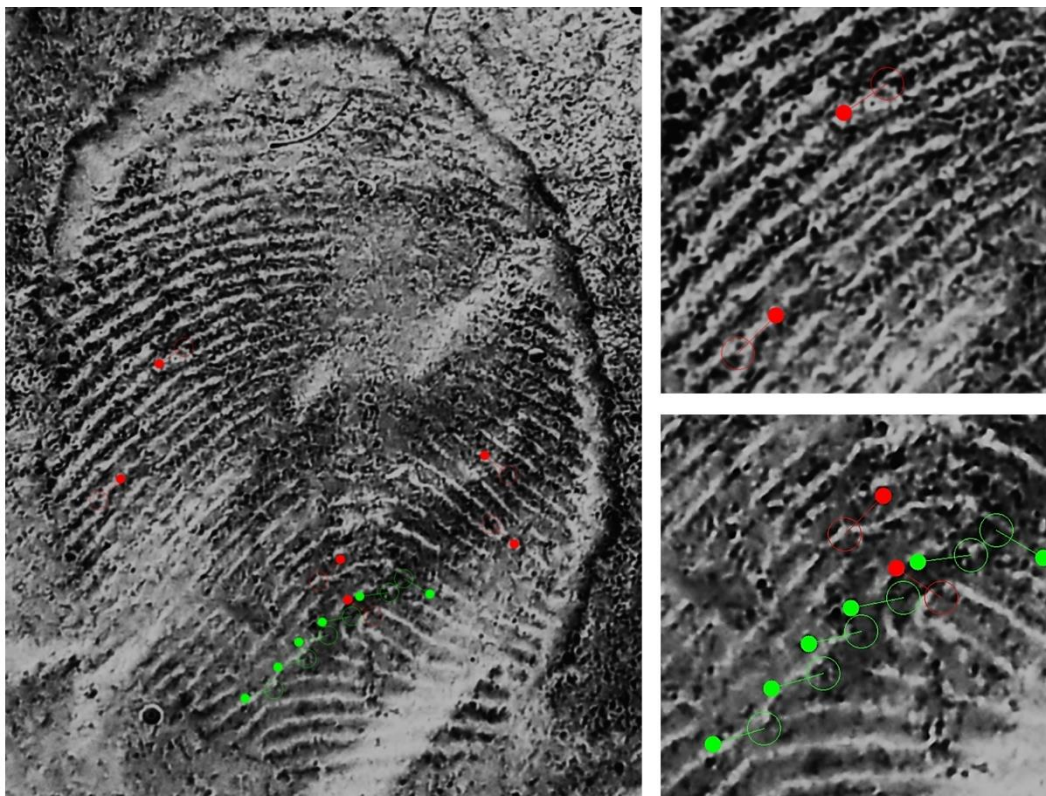


Fonte: do autor (2020)

Com objetivo de avaliar a eficácia das amostras eletrofiadas para o realce latente das impressões digitais, as imagens obtidas foram classificadas de acordo com a escala de 5 (cinco) pontos propostas por Bandey (BANDEY, 2004; CHAMPOD *et al.*, 2004), sendo 0 (zero) para sem desenvolvimento e 4 (quatro) para desenvolvimento total, de acordo com a quantidade de detalhes e fluxo contínuo da crista revelados. Desta forma, as melhores avaliações receberam notas 3 e 4, apresentando marcas identificáveis com mais de 1/3 dos detalhes das cristas. Embora esta escala seja projetada para pesquisa ao invés de aplicação legal, é amplamente aceito que imagens de graus 3 e 4 forneceriam identificação inequívoca (BROWN e HILLMAN, 2012; BERESFORD e HILLMAN, 2010).

As imagens de impressão digital foram submetidas a análise por meio do software Griaule® Forensic Fingerprint, o qual possibilita a visualização e análise dos principais detalhes, como minúcias e poros característicos da impressão digital. A figura 40 apresenta a impressão digital latente revelada a partir da eletrofição das nanofibras fluorescentes, na qual é possível observar os detalhes das características da pele, da crista de fricção, os quais podem ser vistos claramente após a ampliação e tratamento de imagem pelo software.

Figura 40: Imagem da impressão digital latente revelada por eletrografia (M-DnsCad-2) analisada pelo software Griaule® com alguns detalhes específicos. As imagens ampliadas mostram a identificação do tipo fundamental: arco, e pontos singulares: finalização da crista (vermelho) e bifurcação (verde).



Fonte: Mazzini Junior *et al.* (2020).

A partir do tratamento e análise da imagem obtida com o software Griaule®, foi possível identificar algumas propriedades características da impressão digital latente, como as informações do padrão, características referentes a forma, como número e localização dos poros de suor, além dos pontos singulares. Estes últimos considerados os mais importantes para o processo de identificação e análise biométrica, sendo sua detecção considerada essencial para o reconhecimento e classificação de impressão digital (WANG *et al.*, 2018). Assim sendo, a análise das impressões digitais desenvolvidas a partir da eletrografia do material desenvolvido permitiu a identificação das minúcias da impressão digital e, principalmente, a detecção de pontos singulares suficientes nas imagens fluorescentes. Sendo, no caso da análise desenvolvida da impressão digital, identificados 12 pontos singulares, figura 40.

O número de pontos singulares encontrados para uma determinada impressão digital depende dos padrões de cristas característicos do doador e esse número não é necessariamente levado em consideração para avaliar a qualidade e eficiência do método de revelação. Entretanto, algumas impressões digitais reveladas possuem apenas algumas minúcias, apresentando uma imagem nítida e um excelente contraste com a superfície. A identificação de um indivíduo é baseada em uma série de fatores, incluindo a definição dos padrões de cristas, tipo fundamental, as minúcias, permitindo desta forma o confronto com outras imagens dactiloscópicas.

Os resultados encontrados são promissores, principalmente em relação as impressões digitais latentes reveladas nos cartuchos de munição, visto que a taxa de obtenção de impressões digitais de boa qualidade por métodos convencionais como a pulverização de pó, vaporização de cianoacrilato, entre outros é bastante baixa (GIRELLI *et al.*, 2018; GIRELLI *et al.*, 2015; DOMINICK e LAING, 2011), ou ainda, operacionalmente complexa e de custo elevado para métodos eletroquímicos, como por exemplo, realce eletrostático, eletrólise e microsonda de varredura de Kevin, os quais não encontram-se disponíveis para aplicações forenses de rotina (CHRISTOFIDIS *et al.* 2018). Outra vantagem da técnica encontra-se fundamentada na necessidade de um tempo rápido de coleta, pelo fato de que a maioria das técnicas de desenvolvimento costuma ter um tempo maior para realce da impressão digital latente.

A proposta de aplicação para manta eletrofiada também apresenta caráter inovador, pois de acordo com a análise patentária apresentada na seção “2.4.1 Design e eletrofição”, não foram identificados estudos que relacionem a ciência forense, no caso da datiloscopia com o método de eletrofição. Revelando novas oportunidades para o design de produtos, métodos ou serviços que complementem a proposta.

Desta forma, a eletrofição da manta fluorescente em superfícies metálicas desponta como uma técnica complementar promissora para revelação de impressões digitais latentes sob fontes de luz visível e UV, devido principalmente a qualidade da imagem revelada, a facilidade do processamento da técnica de eletrofição e o seu relativo baixo custo operacional (COSTA *et al.* 2020).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÃO

Mantas eletrofiadas dotadas de fluorescência foram obtidas a partir de solução polimérica à base de PCL com adição de derivados de dansila. A metodologia empregada, baseada em estudos disponíveis na literatura da área possibilitou o desenvolvimento de nanofibras homogêneas, porém com a presença de distintas particularidades atribuídas, principalmente, ao tipo de fluoróforo incorporado, Dansil Cadaverina, Dansil Glicina e Dansil Cloreto, além das proporções definidas para compor o sistema polímero-solvente.

A operacionalização do processo de eletrofiação permitiu a formação de um conjunto de mantas, para tanto, a investigação dirigida consentiu a identificação dos parâmetros ótimos para o processo. Desta forma, para a solução polimérica formulada a partir de PCL na proporção de 9% em relação ao volume de solvente, sendo este constituído de Clorofórmio (CHCl_3) e Metanol (CH_3OH) em proporção de 4:1, respectivamente. Além da adição dos fluoróforos admitidos no estudo, nas proporções de 2% e 5% em relação ao volume utilizado de PCL, os parâmetros verificados para o êxito do experimento foram identificados para os valores de tensão aplicada no sistema em 12, 15, 17 e 20kV, com uma distância fixa entre o capilar metálico e o coletor aterrado em 120mm e tempo médio do processo de eletrofiação em 10s para 1mL de solução. Os parâmetros foram validados inicialmente a partir de análise macroscópica e, em um segundo momento, corroborados a partir do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A análise morfológica das mantas eletrofiadas revelou que as amostras obtidas a partir das soluções poliméricas constituídas com a adição de Dansil Cadaverina e Dansil Glicina, na proporção de 2%, apresentaram os melhores resultados quanto a formação de nanofibras e ausência de defeitos estruturais. Ainda destacaram-se por exibirem um conjunto de fibras com boa formação volumétrica para valores de voltagens aplicadas no processo, principalmente para o experimento operacionalizado à 17kV.

A análise revelou que o aumento da proporção do fluoróforo, de 2% para 5%, ainda para as soluções formuladas com Dansil Cadaverina e Dansil Glicina,

proporcionou a produção de mantas com formação de nanofibras mais dispersas e com maior incidência de defeitos estruturais.

As amostras obtidas a partir da solução polimérica formulada com adição de Dansil Cloreto, para as proporções de 2% e 5%, apresentaram o maior conjunto de imperfeições, tanto de formação das fibras quanto estruturais, neste caso, não foi identificada a formação de nanofibras consistentes ao final do processo de eletrofiação.

Em relação as propriedades estruturais, as mantas eletrofiadas com adição dos fluoróforos trabalhados, Dansil Cadaverina, Dansil Glicina e Dansil Cloreto, apresentaram similaridade estrutural à amostra produzida exclusivamente com PCL, principalmente no que se refere a grupos funcionais e as ligações presentes.

Quanto as propriedades luminescentes, as mantas eletrofiadas com adição de Dansil Glicina apresentaram desempenho superior em até 64% no que diz respeito a intensidade relativa da fluorescência, se comparadas as mantas produzidas com a incorporação de Dansil Cadaverina. Tanto para as proporções de 2% e 5% do fluoróforo presente na solução polimérica.

A caracterização ainda revelou que as mantas eletrofiadas apresentaram intensidade relativa de fluorescência superior em até 7% se verificado o desempenho das amostras em formato *casting*.

Com a análise das características identificadas nas amostras produzidas, foi observada as potencialidades do novo material, com intuito de explorar novas áreas de aplicação para mantas fluorescentes à base de PCL, obtidas pelo processo de eletrofiação. Desta forma, o trabalho proposto forneceu uma estratégia conveniente e de baixo custo para o desenvolvimento de impressões digitais latentes em superfícies metálicas. A metodologia proposta, apresenta diversas vantagens, principalmente o uso de matérias-primas e solventes de baixa toxicidade, o fácil controle operacional do método de eletrofiação e a aquisição de evidências em superfícies metálicas de impressões digitais de diferentes formas e tamanhos.

Portanto, essa abordagem inovadora permite a visualização de imagens de impressão digital latente desenvolvidas com alta definição, e o reconhecimento dos padrões de cristas, a distinção de classe de impressão

digital e pontos singulares. A identificação efetiva dessas características é de grande importância para o enfrentamento de outras imagens dactiloscópicas, a fim de identificar criminosos ou mesmo estabelecer uma conexão entre cenas de crime.

Outro aspecto revelado pelo estudo desenvolvido, refere-se contribuição dos profissionais da área de design para a ciência de materiais. A colaboração criativa dos designers aproveita perspectivas da disciplina de design para desenvolver uma compreensão mais abrangente e de caráter inovador quanto ao potencial de um novo material.

Neste contexto, segundo Karana *et al.* (2018), Rognoli *et al.*, (2015) e Miodownik (2007), o desenvolvimento de soluções e aplicações inovadoras para novos materiais deve ser necessariamente uma ação multidisciplinar, onde cientistas de materiais, além da própria indústria, devem alcançar acadêmicos e profissionais em design e demais áreas de caráter criativo, com objetivo de orientar, a partir de projetos colaborativos, o desenvolvimento de materiais por objetivos experienciais e funcionais. Tais práticas tendem subverter radicalmente o papel do designer, de um agente passivo para um criador ativo no âmbito do desenvolvimento e análise de novos materiais.

Porém, segundo Barati *et al.* (2019), Karana *et al.* (2018), Glaveanu (2016) e Stanciu (2015), esse cenário ainda é recente, revelando que a contribuição criativa que se espera dos profissionais da área de design ainda encontra-se distante da execução de projetos e pesquisas colaborativas na área de novos materiais. Ainda de acordo com os autores, superar esse preconceito desatualizado requer uma mudança da percepção dominante, passando de um entendimento onde a criatividade é vista como pertencente ao designer, para um entendimento dela como sendo distribuída entre o designer e o mundo material que o cerca.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, S., GREINER, A., WENDORFF, J. H.. **Functional materials by electrospinning of polymers**. Progress in Polymer Science, 38(6), 963–991, 2013. Doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.02.001.

AGARWAL, S.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. **Use of electro-spinning technique for biomedical applications**. Polymer, v. 49, p. 5603-5621, 2008.

AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R.. **A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications**. Desalination, vol. 356, pp. 15–30, Jan. 2015.

ALMEIDA, A. K. A. *et al.* **Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. v. 128, p. 812, 2014.

ALMEIDA, A. K. A., DIAS, J. M. M., SILVA, A. J. C., NAVARRO, M., JUNIOR, S. A., TONHOLO, J., RIBEIRO, A. S.. **Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer**. Synthetic Metals, 171, 45–50, 2013. Doi:10.1016/j.synthmet.2013.03.015.

ALMEIDA, A. K. A., DIAS, J. M. M., SILVA, A. J. C., SANTOS, D. P., NAVARRO, M., TONHOLO, J., RIBEIRO, A. S.. **Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate**. Electrochimica Acta, 122, 50–56, 2014. Doi:10.1016/j.electacta.2013.10.008.

ALMEIDA, A. K. A., MONTEIRO, M. P., DIAS, J. M. M., OMENA, L., DA SILVA, A. J. C., TONHOLO, J., DE OLIVEIRA, I. N.. **Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 128, 812–818, 2014. Doi:10.1016/j.saa.2014.03.012.

ALMOG, J.; CANTU, A.A.; CHAMPOD, C.; KENT, T.; LENNARD, C.. **Guidelines for the assessment of fingerprint detection techniques**. Journal of Forensic Identification 64(2), p. 174-200, 2014.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P.. **Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites**. Journal of applied polymer science, 1997.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGUE, B. **A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies**. Polymer International. v. 47, p. 89-144, 1998.

AMAYA, J.. **Estudio de la dosificación del almidón extraído del banano en un polímero de tipo termoplástico**. Revista Colombiana de Química. 48. 43-51, 2019. Doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v48n1.74469.

ANDRADY, A.L. **Science and Technology of Polymer nanofibers**, John Wiley and Sons Publication, 2008.

ASHBY, M.; JOHNSON, K. **Materials and Design: The Art and Science of Material Selection in Product Design**. 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, 2014.

BADROSSAMAY, M. R.; MCILWEE, H. A.; GOSS, J. A.; PARKER, K. K. **Nanofiber Assembly by Rotary Jet-Spinning**. *Nano Lett*, v. 10, p. 2257–2261, 2010.

BALGUID, A., MOL, A., VAN MARION, M. H., BANK, R. A., BOUTEN, C. V. C., BAAIJENS, F. P. T.. **Tailoring Fiber Diameter in Electrospun Poly(ϵ -Caprolactone) Scaffolds for Optimal Cellular Infiltration in Cardiovascular Tissue Engineering**. *Tissue Engineering Part A*, 15(2), 437–444, 2009. Doi:10.1089/ten.tea.2007.0294.

BANDEY, H. I.. **Fingerprint development and imaging newsletter: The powders process**. Police Scientific Development Branch, Home Office, Sandridge, UK 2004.

BARATI, B., KARANA, E.. **Affordances as Materials Potential: What Design Can Do for Materials Development**. *International Journal of Design*. Vol 13, No 3, 2019.

BASABE-DESMONTS, L., REINHOUDT, D. N., CREGO-CALAMA, M.. **Design of fluorescent materials for chemical sensing**. *Chemical Society Reviews*, 36(6), 993, 2007. Doi:10.1039/b609548h.

BATRA, D.; SHEA, K. **Novel Trifunctional Building Blocks for Fluorescent Polymers**. *Organic Letters*. v. 5, No. 21, p. 3895, 2003.

BAUMGARTEN P.K.J.. **Colloid Interface Sci** 36:71, 1971.

BAXTER, M.. **Projeto de produto: guia prático para o desenvolvimento de novos produtos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

BAXTER, M.. **Projeto de produto: guia prático para o desenvolvimento de novos produtos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2011.

BCC research. **Global Markets and Technologies for Nanofibers**. Report Code: NAN043E, 2019.

BELL, B.. **Material Intelligence: An Overview of New Materials for Manufacturers**. 2011.

BERESFORD, A.L.; BROWN, R.M.; HILLMAN, A.R.; BOND, J.W.. **Comparative study of electrochromic enhancement of latent fingerprints with existing development techniques**. *Journal of Forensic Sciences* 57, p. 93-102, 2012.

BERESFORD, A.L.; HILLMAN, A.R.. **Electrochromic enhancement of latent fingerprints on stainless steel surfaces**. *Analytical Chemistry* 82, p. 483, 2010.

BEST, K.. **Fundamentos da gestão do design**. Bookman, Porto Alegre, 2012.

BEYLERIAN, G. M.; DENT, A. **Ultra materials: how materials innovation is changing the world.** Kingdom: Thame & Hudson, 2007.

BEYLERIAN, G. M.; DENT, A.; MORYADAS, A.. **Material Conexión: the global resource of new and innovative materials for architects, artists and designers.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C.. **Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique.** *Biotechnology Advances* 28:325–347, 2010.

BLAKENEY, B. A., TAMBRALLI, A., ANDERSON, J. M., ANDUKURI, A., LIM, D.-J., DEAN, D. R., JUN, H.-W.. **Cell infiltration and growth in a low density, uncompressed three-dimensional electrospun nanofibrous scaffold.** *Biomaterials*, 32(6), 1583–1590, 2011. Doi:10.1016/j.biomaterials.2010.10.056.

BOGNITZKI, M.; CZADO, W.; FRESE, T.; SCHAPER, A.; HELLWIG, M.; STEINHART, M.; GREINER, A.; WENDORFF, J.. **Nanostructured fibers via eletrofição.** *Advanced Materials*, v.13, n.1, p70s-72s, 2001.

BOLINGER, J.C.; TRAUB, M.C.; BRAZARD, J.; ADACHI, T.; BARBARA, P.F.; VANDEN BOUT, D.A.. **Conformation and energy transfer in single conjugated polymers.** *Acc. Chem. Res.* 45, 1992–2001, 2012.

BONSIEPE, G.. **Design: do material ao digital.** Florianópolis: FIESC/IEL, 1997.

BONSIEPE, G. **A "tecnologia" da tecnologia.** São Paulo: E. Blucher, 1983.

BROWN, R.M.; HILLMAN, A.R.. **Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene).** *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, p. 8653, 2012.

CALEGARI, E. P.; OLIVEIRA, B. F. de. **Um estudo focado na relação entre design e materiais.** *Projética, Londrina*, v.4, n.1, p. 49-64, Jan./Jun. 2013.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** São Paulo: LTC, 2002.

CAMPOSEO, A., MOFFA, M., PERSANO, L.. **Electrospun Fluorescent Nanofibers and Their Application in Optical Sensing.** *NanoScience and Technology*, 129–155, 2015. Doi:10.1007/978-3-319-14406-1_6.

CAMPOY-QUILES, M.; ISHII, Y.; SAKAI, H.; MURATA, H.. **Highly polarized luminescence from aligned conjugated polymer electrospun nanofibers.** *Appl. Phys. Lett.* 92, 213305, 2008.

CAO, H., JIANG, X., CHAI, C., & CHEW, S. Y.. **RNA interference by nanofiber-based siRNA delivery system.** *Journal of Controlled Release*, 144(2), 203–212, 2010. Doi:10.1016/j.jconrel.2010.02.003.

CAO, H., MCHUGH, K., CHEW, S. Y., ANDERSON, J. M.. **The topographical effect of electrospun nanofibrous scaffolds on their vivoandin vitroforeign body reaction.**

Journal of Biomedical Materials Research Part A, 9999A, NA–NA, 2009.
Doi:10.1002/jbm.a.32609.

CASPER, C. L.; STEPHENS, J. S.. **Controlling Surface Morphology of Electrospun Polyester Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in Electrospinning Process.** *Macromolecules*, vol. 37, pp. 573–578, 2004.

CHAMPOD, C.; LENNARD, C.; MARGOT, P.; STOILOVIC, M.. **Fingerprints and Other Ridges Skin Impressions.** CRC Press, Boca Raton, FL, 2004.

CHEN, M., MICHAUD, H., BHOWMICK, S.. **Controlled Vacuum Seeding as a Means of Generating Uniform Cellular Distribution in Electrospun Polycaprolactone (PCL) Scaffolds.** *Journal of Biomechanical Engineering*, 131(7), 074521, 2009.
Doi:10.1115/1.3173283.

CHEN, M., YIN, M.. **Design and development of fluorescent nanostructures for bioimaging.** *Progress in Polymer Science*, 39(2), 365–395, 2014.
Doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.11.001.

CHO, S. J., JUNG, S. M., KANG, M., SHIN, H. S., YOUK, J. H.. **Preparation of hydrophilic PCL nanofiber scaffolds via electrospinning of PCL/PVP- b -PCL block copolymers for enhanced cell biocompatibility.** *Polymer*, 69, 95–102, 2015.
Doi:10.1016/j.polymer.2015.05.037.

CHO, Y. J., JEON, S. K., CHIN, B. D., YU, E., LEE, J. Y.. **The Design of Dual Emitting Cores for Green Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials.** *Angewandte Chemie International Edition*, 54(17), 5201–5204, 2015. doi:10.1002/anie.201412107.

CHRISTOFIDIS, G.; MORRISSEY, J.; BIRKETT, J.W.. **Detection of fingermarks – applicability to metallic surfaces: a literature review.** *Journal of Forensic Sciences* 63, p. 1616, 2018.

CIPITRIA, A.; SKELTON, A.; DARGAVILLE, T. R.; DALTON, P. D.; HUTMACHER, D. W.. **Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds—a review.** *Journal of Materials Chemistry*, 21(26), 9419, 2011. Doi: 10.1039/c0jm04502k.

COOLEY, J.F. US Patent 692,631; 1902.

COSGROVE, J., BOROWITZKA, M. A.. **Chlorophyll Fluorescence Terminology: An Introduction. Chlorophyll a Fluorescence in Aquatic Sciences.** *Methods and Applications*, 1–17, 2010. Doi:10.1007/978-90-481-9268-7_1.

COSTA, C.V.; GAMA, L.I.L.M.; DAMASCENO, N.O.; ASSIS, A.M.L. de; SOARES, W.M.G.; SILVA, R.C.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A.S.. **Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel.** *Synthetic Metals* 262, p. 116347, 2020.

COSTA, L. M.; MATTOSO, L.; FERREIRA, M.. **Electrospinning of PCL/natural rubber blends.** *Journal of Materials Science*. 48, 2013. Doi: 10.1007/s10853-013-7667-0.

COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.. **Morphological and Photocatalytic Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Fibers Produced by Electrospinning**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10(8), 5144–5152, 2010. Doi:10.1166/jnn.2010.2405.

COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E. DE; PAULA, G. F. DE; PICCIANI, P. H. DE S.; MEDEIROS, E. S. DE; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.. **Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte I: Aplicações e Perspectivas**. Revista Polímeros, 2010.

COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E. DE; PAULA, G. F. DE; PICCIANI, P. H. DE S.; MEDEIROS, E. S. DE; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.. **Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas**. Revista Polímeros, 2012.

CRAMARIUC, B., CRAMARIUC, R., SCARLET, R., MANEA, L. R., LUPU, I. G., CRAMARIUC, O.. **Fiber diameter in electrospinning process**. Journal of Electrostatics, 71(3), 189–198, 2012. Doi:10.1016/j.elstat.2012.12.018.

CROISIER, F., DUWEZ, A.-S., JÉRÔME, C., LÉONARD, A. F., VAN DER WERF, K. O., DIJKSTRA, P. J., BENNINK, M. L.. **Mechanical testing of electrospun PCL fibers**. Acta Biomaterialia, 8(1), 218–224, 2012. Doi:10.1016/j.actbio.2011.08.015.

DALL'AGNOL, E. C.; SUAVE, J.; MEIER, M. M.; SOLDI, V.; SILVA, D. A. K.; PEZZIN, A. P. T.. **Microencapsulação do pesticida cipermetrina em blendas de P(3HB/PCL): caracterização e ensaio de liberação in vitro**. Polímeros, 26(3), 269-276, 2016. Doi: <https://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.0343>.

DALTON, P. D.; JOERGENSEN, N. T.; GROLL, J.; MOELLER, M.. **Patterned melt electrospun substrates for tissue engineering**. Biomedical Materials, 3(3), 034109, 2008. Doi:10.1088/1748-6041/3/3/034109.

DE VRIEZE, S.; VAN CAMP, T.; NELVIG, A.; HAGSTRÖM, B.; WESTBROEK, P.; DE CLERCK, K.. **The effect of temperature and humidity on electrospinning**. J. Mater. Sci., vol. 44, no. 5, pp. 1357–1362, Oct. 2009.

DEDAVID, B.A.; COSTA, E.M.; FERREIRA, C.R.F.. **A Study of Precipitates Formation in AA380.0 Aluminum Alloys Modified by The Addition of Magnesium**. J. of Thermal Analysis and Calorimetry, v.4, p.473-480, 2007.

DEMIR, M.M.; GULGUN, M.A.; MENCELOGLU, Y. Z.; ERMAN, B.; ABRAMCHUCK, S. S.; MAKHAEVA, E. E.; KHOKHLOV, A. R.; MATVEEVA, V. G.; SULMAN, M. G.. **Macromolecules**, 37, p.1787, 2004.

DIAS, I. F. L.; CHÁVEZ, D. J. C.; MUNHOZ, M.; POÇAS, L. C.; SILVA, M. A.; SANTANA, H. DE; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.. **Desenvolvimento de Dispositivos Fotovoltaicos e Diodos Emissores de Luz de Corantes Naturais: novos parâmetros de sustentabilidade**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 37, n. 2, p. 81-94, 2016.

DIAS, M. R. A. C. **Percepção dos materiais pelos usuários: modelo de avaliação permatus**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia e Gestão do Conhecimento) Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

DOMINICK, A.J.; LAING, K.. **A comparison of six fingerprint enhancement techniques for the recovery of latent fingerprints from unfired cartridge cases.** Journal of Forensic Identification 61, p. 155, 2011.

DOSHI, J.; RENEKER, D.H. **Electrospinning process and applications of electrospun fibers.** Journal of Electrostatics, 35(2-3), 151–160, 1995. Doi:10.1016/0304-3886(95)00041-8.

DOUSSINEAU, T., SCHULZ, A., LAPRESTA-FERNANDEZ, A., MORO, A., KÖRSTEN, S., TRUPP, S., MOHR, G. J.. **On the Design of Fluorescent Ratiometric Nanosensors.** Chemistry - A European Journal, 16(34), 10290–10299, 2010. Doi:10.1002/chem.201000829.

DZIOBCZENSKI, P. R. N.; LACERDA, A. P.; PORTO, R. G.; SEREFIN, M. T. & BATISTA, V. J.. **Inovação Através do Design: Princípios Sistêmicos do Pensamento Projetual.** Revista Design & Tecnologia, 3, 54-63, 2011.

EGUCHI, H. C.; PINHEIRO, O. J.. **Design versus artesanato: Indenidades e contrastes.** 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design. São Paulo, 2008.

ELMER, P.. **An Introduction to Fluorescence Spectroscopy.** PerkinElmer Ltd Post Office Lane Beaconsfield Buckinghamshire, 2000.

ELZEIN, T., NASSER-EDDINE, M., DELAITE, C., BISTAC, S., DUMAS, P.. **FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces.** Journal of Colloid and Interface Science, 273(2), 381–387, 2004. Doi:10.1016/j.jcis.2004.02.001.

FENG, J. J.. **The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning.** Physics of Fluids, 14(11), 3912–3926, 2002. Doi:10.1063/1.1510664.

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

FORMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads.** *US Patent.* 1,975,504,1934.

FRENOT, A., CHRONAKIS, I. S.. **Polymer nanofibers assembled by electrospinning.** Current Opinion in Colloid & Interface Science, 8(1), 64–75, 2003. Doi:10.1016/s1359-0294(03)00004-9.

FRESCARA, J.. **La desmaterialización del diseño: un nuevo perfil del diseño de comunicación.** In: Actas de Diseño 1. Facultad de Diseño y Comunicación. Universidad de Palermo. Diseño en Palermo. I Encuentro Latinoamericano de Diseño 2006.

FRIDRIKH, S. V.; YU, J. H.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C.. **Controlling the Fiber Diameter During Electrospinning.** Phys. Rev. Lett., vol. 90, no. 14, p. 144502, 2003.

FRIENSEN, J.B.. **Forensic chemistry: the revelation of latent fingerprints.** Journal of Chemical Education 92, p. 497, 2015.

GLAVEANU, V. P.. **What can be done with an egg? Creativity, material objects, and the theory of affordances.** *Journal of Creative Behavior*, 49(3), 192-208, 2012.

GLAVEANU, V. P.. **Distributed creativity: Thinking outside the box of the creative individual.** Cham, Switzerland: Springer, 2016.

GERARDO-NAVA, J., FÜHRMANN, T., KLINKHAMMER, K., SEILER, N., MEY, J., KLEE, D., BROOK, G. A.. **Human neural cell interactions with orientated electrospun nanofibers in vitro.** *Nanomedicine*, 4(1), 11–30, 2009. Doi:10.2217/17435889.4.1.11.

GHOSH, P. **Polymers Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites.** 2^a. Ed Nova Deli: Tata McGraw-Hill, 2002. 555p.

GIACCARDI, E., KARANA, E.. **Foundations of materials experience: An approach for HCI.** In Proceedings of the 33rd SIGCHI Conference on Human Factors in Computing Systems (pp. 2447-2456). New York, NY: ACM, 2012.

GIRELLI, C.M.A.; LOBO, B.M.J.; CUNHA, A.G.; FREITAS, J.C.C.; EMMERICH, F.G.. **Comparison of practical techniques to develop latent fingerprints on fired and unfired cartridge cases.** *Forensic Science International* 250, p. 17, 2015.

GIRELLI, C.M.A.; VIEIRA, M.A.; SINGH, K.; CUNHA, A.G.; FREITAS, J.C.C.; EMMERICH, F.G.. **Recovery of latent fingerprints from brass cartridge cases: Evaluation of developers, analysis of surfaces and internal ballistic effects.** *Forensic Science International* 290, p. 258, 2018.

GOLIN, A. P.. **Humidity Effect on the Structure of Electrospun Core-Shell PCL-PEG Fibers for Tissue Regeneration Applications.** Electronic Thesis and Dissertation Repository. 2014.

GRACIANI, F.S.; XIMENES, V.F.. **Investigation of human albumin-induced circular dichroism in dansylglycine.** *Plos One* 8, e76849, 2013.

GUNATILLAKE, P. A., ADHIKARI, R. & GADEGAARD, N.. **Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering.** *Eur. Cells Mater.* 5, 1–16, 2003.

HEIKKILÄ, P.; A. HARLIN. **Parameter study of electrospinning of polyamide-6.** *European Polymer Journal*, v. 44, p. 3067–3079, 2008.

HENRIQUES, C.; VIDINHA, R.; BOTEQUIM, D.; BORGES, J.P.; SILVA, JO.. **A Systematic Study of Solution and Processing Parameters on Nanofiber Morphology Using a New Electrospinning Apparatus.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, p. 1-11, 2008.

HERRERO-HERRERO, M.; GÓMEZ-TEJEDOR, J. A.; VALLÉS-LLUCH, A.. **PLA/PCL electrospun membranes of tailored fibres diameter as drug delivery systems.** *European Polymer Journal*, 99, 445–455, 2018. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.12.045.

HEYDARI, Z., MOHEBBI-KALHORI, D., AFARANI, M. S.. **Engineered electrospun polycaprolactone (PCL)/octacalcium phosphate (OCP) scaffold for bone tissue**

engineering. Materials Science and Engineering: C, 81, 127–132, 2017. Doi:10.1016/j.msec.2017.07.041.

HOMAYONI, H.; RAVANDI, S. A. H.; VALIZADEH, M.. **Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization.** Carbohydrate Polymers, 77(3), 656–661. 2009. Doi: 10.1016/j.carbpol.2009.02.008.

HOU, Z., LI, G., LIAN, H., LIN, J.. **One-dimensional luminescent materials derived from the electrospinning process: preparation, characteristics and application.** Journal of Materials Chemistry, 22(12), 5254, 2012. Doi:10.1039/c2jm15638e.

HSU, C.; SHIVKUMAR, S.. **N,N-dimethylformamide additions to the solution for the electrospinning of poly(epsilon-caprolactone) nanofibers.** Macromol Mater Eng, 289(4):334–40, 2004.

HTIKE, H.; LONG, C.; SUKIGARA, S.. **The Effect of Relative Humidity on Electrospinning of Poly-(vinyl alcohol) with Soluble Eggshell Membrane.** Journal of Textile Engineering. 58, 2012.

HU, X., LIU, S., ZHOU, G., HUANG, Y., XIE, Z., JING, X.. **Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications.** Journal of Controlled Release, 185, 12–21, 2014. Doi:10.1016/j.jconrel.2014.04.018.

HUANG, L., BUI, N.-N., MANICKAM, S. S., & MCCUTCHEON, J. R.. **Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 49(24), 1734–1744, 2011. Doi:10.1002/polb.22371.

HUTCHINS L.A.. in **The Fingerprint Sourcebook**, Eds. HOLDER JR, E.H.; ROBINSON, L.O.; LAUB, J.H.. Institute of Justice, Washington, DC, USA, Chap. 5, 2012.

ICSDI - International Council of Societies of Industrial Design. **Definition of design.** Disponível em < <http://www.icsid.org/about/about/articles31>>. Acesso em: janeiro de 2019.

ISHII, O., SHIN, M., SUEDA, T., VACANTI, J. P.. **In vitro tissue engineering of a cardiac graft using a degradable scaffold with an extracellular matrix-like topography.** The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery, 130(5), 1358–1363, 2005. Doi:10.1016/j.jtcvs.2005.05.048.

ISHII, Y.; SAKAI, H.; MURATA, H. **A new electrospinning method to control the number and a diameter of uniaxially aligned polymer fibers.** Materials Letters. v.62, n.19, p. 3370-3372, 2008.

JARUSUWANNAPOOM, T.; HONGROJJANAWIWAT, W.; JITJAICHAM, S.; WANNATONG, L.; NITHITANAKUL, M.; PATTAMAPROM, C.. **Effect of solvents on electrospinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers.** European Polymer Journal. 2005.

JHA, B. S., COLELLO, R. J., BOWMAN, J. R., SELL, S. A., LEE, K. D., BIGBEE, J. W., SIMPSON, D. G.. **Two pole air gap electrospinning: Fabrication of highly aligned,**

three-dimensional scaffolds for nerve reconstruction. *Acta Biomaterialia*, 7(1), 203–215, 2011. Doi:10.1016/j.actbio.2010.08.004.

JI, W.; SUN, Y.; YANG, F.; BEUCKEN, J.J.J.P.; FAN, M.; CHEN, Z. **Bioactive Electrospun Scaffolds Delivering Growth Factors and Genes for Tissue Engineering Applications.** *Expert Review*. Springerlink, 2011. Doi: 10.1007/s11095-010-0320-6. P. 1261.

JI, W.; SUN, Y.; YANG, F.; VAN DEN BEUCKEN, J.; FAN, M.; CHEN, Z.; JANSEN, J.. **Bioactive Electrospun Scaffolds Delivering Growth Factors and Genes for Tissue Engineering Applications.** *Pharmaceutical research*. 28. 1259-72, 2010. Doi: 10.1007/s11095-010-0320-6.

JIN, W-J.; JEON, H.; KIM, J.; YOUK, J.. **A study on the preparation of poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles.** *Synthetic Metals*. 157. 454-459. 10.1016/j.synthmet, 2007.

JU, Y. M., CHOI, J. S., ATALA, A., YOO, J. J., LEE, S. J.. **Bilayered scaffold for engineering cellularized blood vessels.** *Biomaterials*, 31(15), 4313–4321, 2010. Doi:10.1016/j.biomaterials.2010.02.002.

KAERKITCHA, N.; CHUANGCHOTE, S.; HACHIYA, K.; SAGAWA, T.. **Influence of the viscosity ratio of polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate) solutions on core-shell fibers prepared by coaxial electrospinning.** *Polymer Journal*. 49. 2017.

KARABACAK, M., CINAR, M., KURT, M., POIYAMOZHI, A., SUNDARAGANESAN, N.. **The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and NMR) first order hyperpolarizability and HOMO–LUMO analysis of dansyl chloride.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 234–244, 2014. Doi:10.1016/j.saa.2013.07.095.

KARANA, E., BARATI, B., ROGNOLI, V., ZEEUW VAN DER LAAN, A.. **Material Driven Design (MDD): A Method to Design for Material Experiences.** *International Journal of Design*, Vol 9, No 2, 2015.

KARANA, E., BLAUWHOFF, D., HULTINK, E., CAMERE, S.. **When the Material Grows: A Case Study on Designing (with) Mycelium-based Materials.** *International Journal of Design*, Vol 12, No 2, 2018.

KARIDURAGANAVAR, M.Y.; DAVIS, F.J.; MITCHELL, G.R.; OLLEY, R.H.. **Using an additive to control the electrospinning of fibres of poly(epsilon-caprolactone).** *Polym Int*, 59(6):827–35, 2010.

KIM, G.-T., HWANG, Y.-J., AHN, Y.-C., SHIN, H.-S., LEE, J.-K., & SUNG, C.-M.. **The morphology of electrospun polystyrene fibers.** *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 147–153, 2005. Doi:10.1007/bf02701477.

KIM, H. H., KIM, M. J., RYU, S. J., KI, C. S., PARK, Y. H.. **Effect of fiber diameter on surface morphology, mechanical property, and cell behavior of electrospun poly(ε-caprolactone) mat.** *Fibers and Polymers*, 17(7), 1033–1042, 2016. Doi:10.1007/s12221-016-6350-x.

KOHLI, N., SHARMA, V., BROWN, S. J., GARCÍA-GARETA, E.. **Synthetic polymers for skin biomaterials.** *Biomaterials for Skin Repair and Regeneration*, 125–149, 2019. Doi:10.1016/b978-0-08-102546-8.00005-4

KUO, C. C.; WANG, C. T. & CHEN, W. C.. **Macromol. Mater. Eng.**, 293, p.999, 2008. Doi: <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200800224>.

KWEON, H.; YOO, M.; PARK, I.; KIM, T.; LEE, H.; LEE, H.; OH, J.; AKAIKE, T.; CHO, C.. **A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering.** *Biomaterials*. 24, 2003.

LAMBIN, J. J. **Marketing Estratégico.** Madrid: McGraw-Hill, 1995.

LASPRILLA-BOTERO, J.; ÁLVAREZ-LÁINEZ, M.; LAGARON, J. M. (2018). **The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers.** *Materials Today Communications*, 14, 1–9, 2013. Doi:10.1016/j.mtcomm.2017.12.003.

LEE, D. R., KIM, M., JEON, S. K., HWANG, S.-H., LEE, C. W., LEE, J. Y.. **Design Strategy for 25% External Quantum Efficiency in Green and Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Devices.** *Advanced Materials*, 27(39), 5861–5867, 2015. Doi:10.1002/adma.201502053.

LEE, K. H., KIM, H. Y., BANG, H. J., JUNG, Y. H., LEE, S. G.. **The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers.** *Polymer*, 44(14), 4029–4034, 2003. Doi:10.1016/s0032-3861(03)00345-8.

LEE, K. H., KIM, H. Y., LA, Y. M., LEE, D. R., & SUNG, N. H.. **Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(19), 2259–2268, 2002. Doi:10.1002/polb.10293

LEE, K.H.; KIM, H.Y.; KHIL, M.S.; RA, Y.M.; LEE, D.R.. **Characterization of nanostructured poly(epsilon-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning.** *Polymer*, 44(4):1287–94, 2003.

LEE, S.-H., KU, B.-C., WANG, X., SAMUELSON, L. A., KUMAR, J.. **Design, Synthesis and Electrospinning of a Novel Fluorescent Polymer for Optical Sensor Applications.** *MRS Proceedings*, 708, 2001. Doi:10.1557/proc-708-bb10.45.

LI, D.; BABEL, A.; JENEKHE, S.A.; XIA, Y.. **Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two-capillary spinneret.** *Adv. Mater.* 16, 2062–2066, 2004.

LI, D.; OUYANG, G.; MCCANN, J.T.; XIA, Y.. **Collecting electrospun nanofibers with patterned electrodes.** *Nano Lett.* 5, 913–916, 2005.

LI, D.; XIA, Y.. **Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?** *Advanced Materials*, 16(14), 1151–1170, 2004. Doi:10.1002/adma.200400719.

LI, W.-J., CHIANG, H., KUO, T.-F., LEE, H.-S., JIANG, C.-C., TUAN, R. S.. **Evaluation of articular cartilage repair using biodegradable nanofibrous scaffolds in a swine model: a pilot study.** *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 3(1), 1–10, 2009. Doi:10.1002/term.127.

LI, W.-J., DANIELSON, K. G., ALEXANDER, P. G., TUAN, R. S.. **Biological response of chondrocytes cultured in three-dimensional nanofibrous poly(ϵ -caprolactone) scaffolds.** *Journal of Biomedical Materials Research*, 67A(4), 1105–1114, 2003. Doi:10.1002/jbm.a.10101.

LI, W.-J., MAUCK, R. L., COOPER, J. A., YUAN, X., TUAN, R. S.. **Engineering controllable anisotropy in electrospun biodegradable nanofibrous scaffolds for musculoskeletal tissue engineering.** *Journal of Biomechanics*, 40(8), 1686–1693, 2007. Doi:10.1016/j.jbiomech.2006.09.004.

LI, W.-J., TULI, R., HUANG, X., LAQUERRIERE, P., TUAN, R. S.. **Multilineage differentiation of human mesenchymal stem cells in a three-dimensional nanofibrous scaffold.** *Biomaterials*, 26(25), 5158–5166, 2005. Doi:10.1016/j.biomaterials.2005.01.002.

LI, W.-J., TULI, R., OKAFOR, C., DERFOUL, A., DANIELSON, K. G., HALL, D. J., TUAN, R. S.. **A three-dimensional nanofibrous scaffold for cartilage tissue engineering using human mesenchymal stem cells.** *Biomaterials*, 26(6), 599–609, 2005. Doi:10.1016/j.biomaterials.2004.03.005.

LIANG, D.; HSIAO, B. S.; CHU, B. **Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications.** *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 59, p. 1392–1412, 2007.

LIM, C. T.; TAN E. P. S.; NG, S. Y.. **Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers,** *Appl. Phys. Lett.*, 92(14), 141908, 2008.

LIN, T. *et al.* **The charge effect of cationic surfactants on the elimination of fiber beads in the electrospinning of polystyrene,** *Nanotechnology*, 2004.

LÖBACH, B. **Design industrial: bases para a configuração dos produtos industriais.** s. l.: Edgar Blücher, 2001.

LOWERY, J. L., DATTA, N., RUTLEDGE, G. C.. **Effect of fiber diameter, pore size and seeding method on growth of human dermal fibroblasts in electrospun poly(ϵ -caprolactone) fibrous mats.** *Biomaterials*, 31(3), 491–504, 2010. Doi:10.1016/j.biomaterials.2009.09.072.

MA, Q., WANG, J., DONG, X., YU, W., LIU, G.. **Fabrication of Magnetic-Fluorescent Bifunctional Flexible Coaxial Nanobelts by Electrospinning Using a Modified Coaxial Spinneret.** *ChemPlusChem*, 79(2), 290–297, 2013. Doi:10.1002/cplu.201300262.

MANZINI, E.. **A matéria da invenção.** Tradução de Pedro Afonso Dias. Lisboa: Centro Português de Design, 1993.

MAZZINI JUNIOR, E. G.; CANTALICE J. D. de A.; ASSIS A. M. L. de; FREITAS J. D. de; COSTA L. M. M.; RIBEIRO A. S.. **Fluorescent polymer nanofibers based on polycaprolactone and dansyl derivatives for development of latent fingerprints.** J Appl Polym Sci., 137:e49804., 2020; <https://doi.org/10.1002/app.49804>.

MCCANN, J. T.; LI, D.; XIA, Y.. **Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures.** Journal of Materials Chemistry, 15(7), 735, 2005. Doi:10.1039/b415094e.

MEGELSKI, S.; STEPHENS, J. S.; CHASE, D. B.; RABOLT, J. F.. **Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers.** Macromolecules, 35(22), 8456–8466, 2002. Doi:10.1021/ma020444a.

MICKOVA, A., BUZGO, M., BENADA, O., RAMPICHOVA, M., FISAR, Z., FILOVA, E., AMLER, E.. **Core/Shell Nanofibers with Embedded Liposomes as a Drug Delivery System.** Biomacromolecules, 13(4), 952–962, 2012. Doi:10.1021/bm2018118.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. **Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices.** Biomaterials. v. 21, p. 2335–46, 2000.

MINGJUN, C., YOUCHEN, Z., HAOYI, L., XIANGNAN, L., YUMEI, D., BUBAKIR, M. M., & WEIMIN, Y.. **An example of industrialization of melt electrospinning: polymer melt differential electrospinning.** Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019. Doi:10.1016/j.aiepr.2019.06.002

MIODOWNIK, M. A.. **Toward designing new sensoaesthetic materials.** Pure and Applied Chemistry, 79(10), 1635-1641, 2007.

MISRA, R. M., AGARWAL, R., TANDON, P., DAYAL GUPTA, V.. **Phonon dispersion and heat capacity in poly(ϵ -caprolactone).** European Polymer Journal, 40(8), 1787–1798, 2004. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.04.022.

MISRA, R. M.; AGARWAL, R.; TANDON, P.; GUPTA, V. D. **Phonon dispersion and heat capacity in poly(ϵ -caprolactone).** Eur Polym J, v. 40, p. 1787, 2004.

MISZUK, J. M., XU, T., YAO, Q., FANG, F., CHILDS, J. D., HONG, Z., SUN, H.. **Functionalization of PCL-3D electrospun nanofibrous scaffolds for improved BMP2-induced bone formation.** Applied Materials Today, 10, 194–202, 2018. Doi:10.1016/j.apmt.2017.12.004.

MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P.. **Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter.** Macromol. Chem. Phys. , vol. 205, no. 17, pp. 2327–2338, 2004.

MOGHE, A.K.; HUFENUS, R.; HUDSON, S.M.; GUPTA, B.S.. **Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of poly(ϵ -caprolactone).** Polymer, 50(14):3311–8, 2009.

MOHAMED, R. M.; YUSOH, K.. **A Review on the Recent Research of Polycaprolactone (PCL).** Adv. Mater. Res. 1134, 249–255, 2015.

MORELLO, G.; POLINI, A.; GIRARDO, S.; CAMPOSEO, A.; PISIGNANO, D.. **Enhanced emission efficiency in electrospun polyfluorene copolymer fibers.** Appl. Phys. Lett. 102, 211911, 2013.

MORTON, W.J. US Patent 705,691; 1902.

MOZOTA, B. B. DE. **Structuring Strategic Design Management.** Design Management Journal. Spring, 1998.

MOZOTA, B. B. DE.. **Structuring Strategic Design Management.** Design Management Journal. Spring, 1998.

MURPHY, W.L.; KOHN, D.H.; MOONEY, D.J. **Growth of bone-like mineral within porous poly(lactide-co-glycolide) scaffolds in vitro.** Journal of Biomedical Materials Research, v. 50, p. 50-58, 2000.

NEZARATI, R. M.; EIFERT, M. B.; COSGRIFF-HERNANDEZ, E.. **Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology.** Tissue Engineering Part C: Methods, 19(10), 810–819, 2013. Doi:10.1089/ten.tec.2012.0671.

NGUYEN, T.-Q.; WU, J.; DOAN, V.; SCHWARTZ, B.J.; TOLBERT, S.H.. **Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites.** Science 288, 652–656, 2006.

NISBET, D. R., RODDA, A. E., HORNE, M. K., FORSYTHE, J. S., FINKELSTEIN, D. I.. **Neurite infiltration and cellular response to electrospun polycaprolactone scaffolds implanted into the brain.** Biomaterials, 30(27), 4573–4580, 2009. Doi:10.1016/j.biomaterials.2009.05.011.

NISBET, D. R., YU, L. M. Y., ZAHIR, T., FORSYTHE, J. S., & SHOICHET, M. S.. **Characterization of neural stem cells on electrospun poly(ϵ -caprolactone) submicron scaffolds: evaluating their potential in neural tissue engineering.** Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 19(5), 623–634, 2008. Doi:10.1163/156856208784089652.

NOTTELET, B., PEKTOK, E., MANDRACCHIA, D., TILLE, J.-C., WALPOTH, B., GURNY, R., MÖLLER, M.. **Factorial design optimization and in vivo feasibility of poly(ϵ -caprolactone)-micro- and nanofiber-based small diameter vascular grafts.** Journal of Biomedical Materials Research Part A, 89A(4), 865–875, 2009. Doi:10.1002/jbm.a.32023.

OJHA, S.; STEVENS, D.; HOFFMAN, T.; STANO, K.; KLOSSNER, R.; SCOTT, M.; KRAUSE, W.; CLARKE, L.; GORGA, R.. **Fabrication and Characterization of Electrospun Chitosan Nanofibers Formed via Templating with Polyethylene Oxide.** Biomacromolecules. 9, 2008.

OLIVEIRA, S. C. DE.; TORRESI, R. M. **Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples.** Química Nova, 23, 2000.

OLSEN, R.D.H; LEE, C. in **Advances in Fingerprint Technology**, Eds. LEE H.C.; GAENSSLEN, R.E.. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, Chap. 2, 2001.

ORGANIZAÇÃO para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico. **Manual de Oslo: Diretrizes para coleta e interpretação de inovações.** 4 ed. Paris: OCDE, 2018.

ORGANIZAÇÃO para a cooperação e desenvolvimento econômico. **Manual de Oslo: Diretrizes para a coleta e interpretação de dados sobre inovação.** 4ª edição. Paris, 2018.

PAGLIARA, S.; CAMPOSEO, A.; CINGOLANI, R.; PISIGNANO, D.. **Hierarchical assembly of light-emitting polymer nanofibers in helical morphologies.** *Appl. Phys. Lett.* 95, 263301, 2009.

PAPENBURG, B.J.; S. SCHÜLLER-RAVOO, L.A.M. BOLHUIS-VERSTEEG, L. HARTSUIKER, D.W. GRIJPM, J. FEIJEN, M. WESSLING, D. STAMATIALLIS, **Designing Porosity and Topography of Poly(1,3-trimethylene carbonate) Scaffolds,** in *Acta Biomaterialia*. 2011.

PAROLA, A. J., LIMA, J. C., PINA, F., PINA, J., MELO, J. S. DE, SORIANO, C., ALARCÓN, J.. **Synthesis and photophysical properties of dansyl-based polyamine ligands and their Zn(II) complexes.** *Inorganica Chimica Acta*, 360(3), 1200–1208, 2007. Doi:10.1016/j.ica.2006.11.006.

PATLOLLA, A.; COLLINS, G.; LIVINGSTON ARINZEH, T.. **Solvent-dependent properties of electrospun fibrous composites for bone tissue regeneration.** *Acta Biomaterialia*, 6(1), 90–101, 2010. Doi:10.1016/j.actbio.2009.07.028.

PEKTOK, E., NOTTELET, B., TILLE, J.-C., GURNY, R., KALANGOS, A., MOELLER, M., WALPOTH, B. H.. **Degradation and Healing Characteristics of Small-Diameter Poly(ε-Caprolactone) Vascular Grafts in the Rat Systemic Arterial Circulation.** *Circulation*, 118(24), 2563–2570, 2008. Doi:10.1161/circulationaha.108.795732.

PELIPENKO, J.; KRISTL, J.; JANKOVIĆ, B.; BAUMGARTNER, S.; KOCBEK, P.. **The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers.** *International Journal of Pharmaceutics*, 456(1), 125–134, 2013. Doi:10.1016/j.ijpharm.2013.07.078.

PERSANO, L., CAMPOSEO, A., TEKMEK, C., & PISIGNANO, D.. **Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review.** *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(5), 504–520, 2013. Doi:10.1002/mame.201200290.

PHAM, Q. P., SHARMA, U., MIKOS, A. G.. **Electrospun Poly(ε-caprolactone) Microfiber and Multilayer Nanofiber/Microfiber Scaffolds: Characterization of Scaffolds and Measurement of Cellular Infiltration.** *Biomacromolecules*, 7(10), 2796–2805, 2006. Doi:10.1021/bm060680j.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G.. **Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review.** *Tissue Engineering*, 12(5), 1197–1211, 2006. Doi:10.1089/ten.2006.12.1197.

PICCIANI, P. H. S., SOARES, B. G., MEDEIROS, E. S., DE SOUZA, F. G., WOOD, D. F., ORTS, W. J., & MATTOSO, L. H. C.. **Electrospinning of Polyaniline/Poly(Lactic Acid) Ultrathin Fibers: Process and Statistical Modeling using a Non-Gaussian**

Approach. *Macromolecular Theory and Simulations*, 18(9), 528–536, 2009. Doi:10.1002/mats.200900053.

PIŞKIN, E., İŞOĞLU, I. A., BÖLGEN, N., VARGEL, I., GRIFFITHS, S., ÇAVUŞOĞLU, T., CARTMELL, S.. **In vivo performance of simvastatin-loaded electrospun spiral-wound polycaprolactone scaffolds in reconstruction of cranial bone defects in the rat model.** *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 90A(4), 1137–1151, 2009. Doi:10.1002/jbm.a.32157.

POLINI, A., PISIGNANO, D., PARODI, M., QUARTO, R., SCAGLIONE, S.. **Osteoinduction of Human Mesenchymal Stem Cells by Bioactive Composite Scaffolds without Supplemental Osteogenic Growth Factors.** *PLoS ONE*, 6(10), e26211, 2011. Doi:10.1371/journal.pone.0026211.

PORTER, M.. **Vantagem competitiva: criando e sustentando um desempenho superior.** 15. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1989.

POTYRAILO, R. A.. **Polymeric Sensor Materials: Toward an Alliance of Combinatorial and Rational Design Tools?** *Angewandte Chemie International Edition*, 45(5), 702–723, 2006. Doi:10.1002/anie.200500828.

PRABHAKARAN, M. P., VENUGOPAL, J., CHAN, C. K., RAMAKRISHNA, S.. **Surface modified electrospun nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering.** *Nanotechnology*, 19(45), 455102, 2008. Doi:10.1088/0957-4484/19/45/455102.

PUTTI, M., SIMONET, M., SOLBERG, R., & PETERS, G. W. M.. **Electrospinning poly(ϵ -caprolactone) under controlled environmental conditions: Influence on fiber morphology and orientation.** *Polymer*, 63, 189–195, 2015. Doi:10.1016/j.polymer.2015.03.006.

QIN, X.; WU, D.. **Effect of different solvents on poly(caprolactone) (PCL) electrospun nonwoven membranes.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107(3), 1007–1013, 2011. Doi:10.1007/s10973-011-1640-4.

QIU, Z., *et al.* **Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone).** *Polymer*, 46(25): p. 11814-11819, 2005.

RAMAKRISHNA S., FUJIHARA, K., TEO, W., LIM, T., MA, Z. **An introduction to electrospinning and nanofibers.** 1a edição. Editora World Scientific Publishing Company, Singapore, 2006.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W. E.; LIM, T. C.; MA, Z.. **Introduction to electrospinning and nanofibers.** (pp. 90–152). Singapore: Word Scientific Publishing, 2005.

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

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; FONG, H.; KOOMBHONGSE, S. **Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning.** *J. Appl. Phys*, v. 87, p. 4531, 2000.

REZAEI, O.; MAHMOUDI CHENARI, H.; GHODSI, F.E.; ZIYADI, H.. **Preparation of PVA nanofibers containing tungsten oxide nanoparticle by electrospinning and consideration of their structural properties and photocatalytic activity.** Journal of Alloys and Compounds 690, 864e872, 2017.

RIETVELD, I.B.; KOBAYASHI, K.; YAMADA, H.; MATSUSHIGE, K.. **Model Supported Morphology Control of Electrospay Deposited Poly(vinylidene fluoride) Film.** Macromol. Symp. v. 249, p. 322- 329, 2007.

RODOPLU, D.; MUTLU, M.. **Effects of Electrospinning Setup and Process Parameters on Nanofiber Morphology Intended for the Modification of Quartz Crystal Microbalance Surfaces.** Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 7(2), 155892501200700, 2010. Doi:10.1177/155892501200700217.

ROGERS, E. M.. **Diffusion of innovations.** New York, NY: Free Press, 1995.

ROGNOLI, V., BIANCHINI, M., MAFFEI, S., KARANA, E.. **DIY materials.** Materials & Design, 86, 692-702, 2015.

RUCKH, T. T., KUMAR, K., KIPPER, M. J., POPAT, K. C.. **Osteogenic differentiation of bone marrow stromal cells on poly(ϵ -caprolactone) nanofiber scaffolds.** Acta Biomaterialia, 6(8), 2949–2959, 2010. Doi:10.1016/j.actbio.2010.02.006.

SCHNELL, E., KLINKHAMMER, K., BALZER, S., BROOK, G., KLEE, D., DALTON, P., MEY, J.. **Guidance of glial cell migration and axonal growth on electrospun nanofibers of poly- ϵ -caprolactone and a collagen/poly- ϵ -caprolactone blend.** Biomaterials, 28(19), 3012–3025, 2007. Doi:10.1016/j.biomaterials.2007.03.009.

SCHUEREN, L., SCHOENMAKER, B., KALAOGLU, Ö. I., & DE CLERCK, K.. **An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone.** European Polymer Journal, 47(6), 2011. Doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.02.025.

SEARS, V.G.; BLEAY, S.M.; BANDEY, H.I.; BOWMAN, V.J.. **A methodology for finger mark research.** Science & Justice 52, p. 145, 2012.

SHAO, H.; FANG, J.; WANG, H.; LIN, T.. **Effect of electrospinning parameters and polymer concentrations on mechanical-to-electrical energy conversion of randomly-oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber mats.** RSC Advances, 5(19), 2015. Doi:10.1039/c4ra16360e.

SHIN, M., ISHII, O., SUEDA, T., VACANTI, J. P.. **Contractile cardiac grafts using a novel nanofibrous mesh.** Biomaterials, 25(17), 3717–3723, 2004. Doi:10.1016/j.biomaterials.2003.10.055.

SHIN, M., YOSHIMOTO, H., & VACANTI, J. P.. **In Vivo Bone Tissue Engineering Using Mesenchymal Stem Cells on a Novel Electrospun Nanofibrous Scaffold.** Tissue Engineering, 10(1-2), 33–41, 2004. Doi:10.1089/107632704322791673

SILL, T. J.; RECUM, H. A. V.. **Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering.** Biomaterials, 29(13), 1989–2006, 2008.

SILVA, A. J. C, SILVA JR, J. G., ALVES JR, S., TONHOLO, J., RIBEIRO, A. S. **Dansyl-based fluorescent films prepared by chemical and electrochemical methods: cyclic voltammetry, afm and spectrofluorimetry characterization.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(9), 2011.

SILVA, G. R.; LIMA, T. H.; ORÉFICE, R. L.; FERNANDES-CUNHA, G. M.; SILVA-CUNHA, A.; ZHAO, M.; BEHAR-COHEN, F. **In vitro and in vivo ocular biocompatibility of electrospun poly(ϵ -caprolactone) nanofibers.** *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.20, p9s-19s, 2015.

SINHA, V. R., BANSAL, K., KAUSHIK, R., KUMRIA, R., TREHAN, A.. **Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview.** *International Journal of Pharmaceutics*, 278(1), 1–23, 2004. Doi:10.1016/j.ijpharm.2004.01.044.

SOARES, R. M. D., SIQUEIRA, N. M., PRABHAKARAM, M. P., RAMAKRISHNA, S.. **Electrospinning and electro spray of bio-based and natural polymers for biomaterials development.** *Materials Science and Engineering: C*, 2018. Doi:10.1016/j.msec.2018.08.004.

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

SOUZA, M. A.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L.H. C. **Controlled Release of Linalool Using Nanofibrous Membranes of Poly(lactic acid) Obtained by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.15, n.8, p5628s-5636s, 2015.

SPINDLER, X.; HOFSTETTER, O.; MCDONAGH, A. M.; ROUX, C.; LENNARD, C.. **Enhancement of latent fingerprints on non-porous surfaces using anti-I-amino acid antibodies conjugated to gold nanoparticles.** *Chem Commun* 47:5602–5604, 2011.

STANCIU, M. M.. **Embodied creativity: A critical analysis of an underdeveloped subject.** *Procedia – Social and Behavioral Sciences*, 187, 312-317, 2015.

SÜEL, G.. **Use of Fluorescence Microscopy to Analyze Genetic Circuit Dynamics.** *Synthetic Biology, Part A*, 275–293, 2011. Doi:10.1016/b978-0-12-385075-1.00013-5.

TAKEUCHI, T.. **HPLC of Amino Acids as Dansyl and Dabsyl Derivatives.** *Journal of Chromatography Library*, Vol. 70, 2005.

TAMMARO, L.; RUSSO, G.; VITTORIA, V.. **Encapsulation of diclofenac molecules into poly(ϵ -caprolactone) electrospun fibers for delivery protection.** *Journal of Nanomaterials*, 2009.

TAN, E.P.S.; NG, S.Y.; LIM, C.T.. **Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber.** *Biomaterials*, 26(13):1453–6, 2005.

TANG, XI.; NA, SU. I.; XU, L.; LIU, H.. **Effect of flow rate on diameter of electrospun nanoporous fibers.** *Thermal Science*. 18, 2014. Doi: 1447-1449. 10.2298/TSCI1405447T.

TANG, Z., QIU, C., MCCUTCHEON, J. R., YOON, K., MA, H., FANG, D.; CHU, B.. **Design and fabrication of electrospun polyethersulfone nanofibrous scaffold for high-flux nanofiltration membranes.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 47(22), 2288–2300, 2009. Doi:10.1002/polb.21831.

TAYLOR, G.. **Electrospray.** Proceedings of Royal Society of London, Vol. A280, pp. 383-387, 1964.

TEBYETEKERWA, M., & RAMAKRISHNA, S. (2020). **What Is Next for Electrospinning?** Matter, 2(2), 279–283, 2020. Doi:10.1016/j.matt.2020.01.004.

TERRA, I. A. A., SANFELICE, R. C., VALENTE, G. T., CORREA, D. S.. **Optical sensor based on fluorescent PMMA/PFO electrospun nanofibers for monitoring volatile organic compounds.** Journal of Applied Polymer Science, 135(14), 46128, 2017. Doi:10.1002/app.46128.

TERRA, I., MERCANTE, L., ANDRE, R., CORREA, D.. **Fluorescent and Colorimetric Electrospun Nanofibers for Heavy-Metal Sensing.** Biosensors, 7(4), 61, 2017. Doi:10.3390/bios7040061.

THOMPSON, C. J.; CHASE, G. G.; YARIN, A. L.; RENEKER, D. H. **Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model.** Polymer, 48(23), 6913–6922, 2007. Doi:10.1016/j.polymer.2007.09.017.

TRIPATANASUWAN, S.; ZHONG, Z.; RENEKER, D. H.. **Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution.** Polymer (Guildf). , vol. 48, no. 19, pp. 5742–5746, Sep. 2007.

UYAR, T.; BESENBACHER, F.. **Electrospinning of uniform polystyrene fibers: the effect of solvent conductivity.** Polymer, 2008.

VAN BEZOOYEN, A.. **Materials experience: fundamentals of materials and design.** Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.

VAN DEN WILDENBERG, S. M. J. L., PREVO, B., PETERMAN, E. J. G.. **A Brief Introduction to Single-Molecule Fluorescence Methods.** Methods in Molecular Biology, 93–113, 2017. Doi:10.1007/978-1-4939-7271-5_5.

VAQUETTE, C., COOPER-WHITE, J. J.. **Increasing electrospun scaffold pore size with tailored collectors for improved cell penetration.** Acta Biomaterialia, 7(6), 2544–2557, 2011. Doi:10.1016/j.actbio.2011.02.036.

VOGEL, C.; SIESLER, H. W.. **Thermal Degradation of Poly(ϵ -caprolactone), Poly(L-lactic acid) and their Blends with Poly(3-hydroxy-butyrate) Studied by TGA/FT-IR Spectroscopy.** Macromolecular Symposia, 265(1), 183–194, 2008. Doi:10.1002/masy.200850520.

WANG, C., CHIEN, H.-S., YAN, K.-W., HUNG, C.-L., HUNG, K.-L., TSAI, S.-J., JHANG, H.-J.. **Correlation between processing parameters and microstructure of electrospun poly(D,L-lactic acid) nanofibers.** Polymer, 50(25), 6100–6110, 2009. Doi:10.1016/j.polymer.2009.10.025.

WANG, C.; ZHOU, J.; LULU, L.; SONG, Q.. **Rapid visualization of latent fingerprints with color-tunable solid fluorescent carbon dots.** Particle & Particle System Characterization 1700387, 2018.

WANG, S.; VIGLIAROLO, B.G.; CHOWDHURY, M.A.; NYARKO, J.N.K.; MOUSSEAU, D.D.; PHENIX, C.P.. **Design and synthesis of fluorogenic substrate-based probes for detecting Cathepsin B activity.** Biorganic Chemistry 92, p. 103194, 2019.

WELLE A.; KROGER M.; DORING, M.; NIEDERER, K.; PINDEL, E.; CHRONAKIS, S. **Electrospun aliphatic polycarbonates as tailored tissue scaffold materials.** Biomaterials, v. 28, p. 2211–2219, 2007.

WENDORFF, J.; AGARWAL, S.; GREINER, A.. **Technical Applications of Electrospun Nanofibers,** 2012. Doi: 10.1002/9783527647705.

WONG, S. C.; BAJI A.; LENG S. W.. **Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly(3-caprolactone),** Polymer, 49(21), 4713–4722, 2008

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W.. **The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century.** Progress in Polymer Science, 35(10), 1217–1256, 2010. Doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.

WU, H., FAN, J., CHU, C.-C., WU, J.. **Electrospinning of small diameter 3-D nanofibrous tubular scaffolds with controllable nanofiber orientations for vascular grafts.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 21(12), 3207–3215, 2010. Doi:10.1007/s10856-010-4164-8.

WU, J., LIU, W., GE, J., ZHANG, H., WANG, P.. **New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years.** Chemical Society Reviews, 40(7), 3483, 2011. Doi:10.1039/c0cs00224k.

XIONG, H.; SUN, S.; JIANG, V. **Application of modern new materials in product design.** IEEE, Kunming, p. 759-764, 2008.

XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y.. **Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications.** Chemical Reviews, 119(8), 5298–5415, 2019. Doi:10.1021/acs.chemrev.8b00593.

YAN, X.; GEVELBER, M.. **Electrospinning of nanofibers: Characterization of jet dynamics and humidity effects.** Part. Sci. Technol., pp. 1–11, 2015.

YANG, G. Z.; LI, H. P.; YANG, J. H.; WAN, J.; YU, D. G.. **Influence of Working Temperature on The Formation of Electrospun Polymer Nanofibers.** Nanoscale research letters, 12(1), 55, 2017. Doi:10.1186/s11671-016-1824-8.

YANG, Y., JIA, Z., HOU, L., LI, Q., WANG, L., & GUAN, Z.. **Controlled deposition of electrospinning jet by electric field distribution from an insulating material surrounding the barrel of the polymer solution.** IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 15(1), 269–276, 2008. Doi: 10.1109/t-dei.2008.4446760.

YANG, Y., WANG, H., SU, K., LONG, Y., PENG, Z., LI, N., LIU, F.. **A facile and sensitive fluorescent sensor using electrospun nanofibrous film for nitroaromatic explosive detection.** Journal of Materials Chemistry, 21(32), 11895, 2011. Doi:10.1039/c0jm04444j.

YANG, Y.; JIA, Z.; LIU, J.; LI, Q.; HOU, L.; WANG, L.; GUAN, Z.. **Effect of electric field distribution uniformity on electrospinning.** J. Appl. Phys. 103, 104307, 2008.

YANG, Z., SHARMA, A., QI, J., PENG, X., LEE, D. Y., HU, R., KIM, J. S.. **Super-resolution fluorescent materials: an insight into design and bioimaging applications.** Chemical Society Reviews, 45(17), 4651–4667, 2016. Doi:10.1039/c5cs00875a.

YAO, Q., COSME, J. G. L., XU, T., MISZUK, J. M., PICCIANI, P. H. S., FONG, H., SUN, H.. **Three dimensional electrospun PCL/PLA blend nanofibrous scaffolds with significantly improved stem cells osteogenic differentiation and cranial bone formation.** Biomaterials, 115, 115–127, 2017. Doi:10.1016/j.biomaterials.2016.11.018.

YE, L., WU, X., MU, Q., CHEN, B., DUAN, Y., GENG, X., FENG, Z.. **Heparin-Conjugated PCL Scaffolds Fabricated by Electrospinning and Loaded with Fibroblast Growth Factor 2.** Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 22(1-3), 389–406, 2011. Doi:10.1163/092050610x487710.

YOSHIMOTO, H., SHIN, Y. M., TERAJ, H., VACANTI, J. P.. **A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering.** Biomaterials, 24(12), 2077–2082, 2003. Doi:10.1016/s0142-9612(02)00635-x.

ZAHEDI, P., KARAMI, Z., REZAEIAN, I., JAFARI, S.-H., MAHDAVIANI, P., ABDOLGHAFFARI, A. H., ABDOLLAHI, M.. **Preparation and performance evaluation of tetracycline hydrochloride loaded wound dressing mats based on electrospun nanofibrous poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends.** Journal of Applied Polymer Science, 124(5), 4174–4183, 2011. Doi:10.1002/app.35372.

ZANDER, N. E., ORLICKI, J. A., RAWLETT, A. M., BEEBE, T. P.. **Electrospun polycaprolactone scaffolds with tailored porosity using two approaches for enhanced cellular infiltration.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 24(1), 179–187, 2013. Doi:10.1007/s10856-012-4771-7.

ZHANG, P., ZHAO, X., JI, Y., OUYANG, Z., WEN, X., LI, J., WEI, G.. **Electrospinning graphene quantum dots into a nanofibrous membrane for dual-purpose fluorescent and electrochemical biosensors.** Journal of Materials Chemistry B, 3(12), 2487–2496, 2015. Doi:10.1039/c4tb02092h.

ZHANG, Q., LI, J., SHIZU, K., HUANG, S., HIRATA, S., MIYAZAKI, H., ADACHI, C.. **Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes.** Journal of the American Chemical Society, 134(36), 14706–14709, 2012. Doi:10.1021/ja306538w.

ZHENG, J. F.; *et al.* **Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying,** Polymer, 2006.

ZHU, M., YANG, C.. **Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes.** Chemical Society Reviews, 42(12), 4963, 2013. Doi:10.1039/c3cs35440g.

ZHU, Y., CAO, Y., PAN, J., LIU, Y.. **Macro-alignment of electrospun fibers for vascular tissue engineering.** Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 9999B, NA–NA, 2009. Doi:10.1002/jbm.b.31544.