

**MARIANE DE BRITO SEPINHO APPARECIDO**

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS PSU/NANOTUBOS  
DE CARBONO PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO**

Guaratinguetá  
2015

MARIANE DE BRITO SEPINHO APPARECIDO

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS PSU/NANOTUBOS DE  
CARBONO PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr. Lília Müller Guerrini

Guaratinguetá  
2015

A646o

Apparecido, Mariane de Brito Sepinho

Obtenção de compósitos nanoestruturados PSU/nanotubos de carbono pela técnica de eletrofação / Mariane de Brito Sepinho Aparecido – Guaratinguetá : [s.n], 2014.

48 f. : il.

Bibliografia: f. 46-48

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lília Müller Guerrini

1. Materiais compostos 2. Nanotubos de carbono 3. Materiais nanoestruturados I. Título

CDU 620.1

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS PSU/NANOTUBOS DE  
CARBONO PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO**


**MARIANE DE BRITO SEPINHO APPARECIDO**


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO  
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

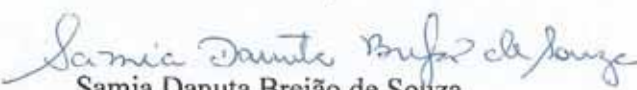
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

  
Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Orientador/ FEG-Unesp

  
Bruno Ribeiro  
FEG-Unesp

  
Samia Danuta Brejão de Souza  
FEG-Unesp

Fevereiro de 2015

## **DADOS CURRICULARES**

### **MARIANE DE BRITO SEPINHO APPARECIDO**

**NASCIMENTO** 12.05.1991 – JACAREÍ / SP

**FILIAÇÃO** Clelio Sepinho Aparecido  
Adriana de Brito Sepinho Aparecido

**2010/2014** Curso de Graduação  
Engenharia de Materiais - Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho” UNESP /FEG

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Clelio e Adriana, aos meus irmãos Marina e Mateus, todos meus familiares, e amigos que me apoiaram e motivaram nesta trajetória.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas bênçãos concedidas, saúde e conhecimento que me ajudaram a chegar até aqui.

Aos meus pais *Clelio e Adriana* que abriram mão de seus próprios sonhos para lutar pelo o de seus filhos, proporcionando tudo o que fosse necessário para a realização destes.

Aos meus irmãos *Marina e Mateus* pelo amor, companheirismo e amizade que sempre tivemos um pelo outro.

Aos meus familiares e amigos por todo apoio que me deram ao longo desses anos fazendo com que o esse sonho se tornasse possível.

Aos meus orientadores, *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho e Prof<sup>a</sup>. Dr. Lília Müller Guerrini*, não somente pelo apoio para conclusão deste trabalho, mas também pelo incentivo, dedicação e orientação, desde o primeiro ano de graduação até a conclusão desta.

Às minhas irmãs da *República Tcheca* que se tornaram a minha família durante esses cinco anos.

Ao meu grupo de pesquisas Compósitos avançados e Materiais carbonosos, em especial ao colega *Daniel Molina Gil* pelas informações cedidas que muito contribuíram para com este trabalho.

A todos envolvidos direta ou indiretamente na conclusão desse trabalho.

## **EPIGRAFE**

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar



**APPARECIDO, M. B. S. Obtenção de compósitos nanoestruturados PSU/NANOTUBOS DE CARBONO pela técnica de eletrofiação** 2015. 48 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá 2015.

## **RESUMO**

Os materiais nanoestruturados desde a última década vêm conquistando uma grande variedade de estudos e pesquisas visando suas aplicações em diversos setores. A partir do entendimento e manipulação desta escala nanométrica é possível obter materiais de alto desempenho. Um processo que tem se mostrado muito eficiente na obtenção de compósitos nanoestruturados é a eletrofiação, técnica esta que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras a partir de um polímero em solução. Através do entendimento e controle de diversas condições de processamento, como por exemplo, viscosidade da solução, distância de trabalho, velocidade de rotação do cilindro coletor, voltagem aplicada, entre outras, é possível obter fibras de morfologias distintas. O presente trabalho tem como principal objetivo a obtenção de compósitos nanoestruturados a partir da polisulfona (PSU) um polímero termoplástico, com elevada resistência à oxidação e boa resistência mecânica mesmo a altas temperaturas e nanotubos de carbono (CNTs) que são excelentes reforços para materiais poliméricos, pois sua resistência mecânica é maior que a de todos os materiais já conhecidos; utilizando o processo de eletrofiação via solução polimérica. Foram utilizadas soluções de polisulfona e n,n-dimetil acetamida (PSU/DMAc) e esta mesma solução adicionada de CNTs no intuito de obtenção das nanofibras. Em ambos os casos foram analisados a efetividade do processo a partir da análise dos diâmetros das fibras, comportamento reológico e espectroscopia no infravermelho. Os resultados obtidos comprovaram a eficiência do processo de eletrofiação na obtenção de fibras poliméricas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletrofiação. Polisulfona. Nanotubos de carbono. Compósitos nanoestruturados.

APPARECIDO, M. B. S. **Obtention of nanostructured composites PSU/CARBON NANOTUBES by electrospinning** 2015. 48 f. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering) - Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

### **ABSTRACT**

The nanostructured materials over the last decade have been increasing the variety of studies and research applications in many industries. From the understanding and manipulation of nanoscale is possible to obtain high-performance materials. One method, which has been very effective in obtaining of nanostructured composites, is the electrospinning, a technique that uses electrostatic forces to produce fibers from a polymer solution. By understanding and controlling of process conditions, such as solution viscosity, working distance, the velocity of the collector, applied voltage and others conditions, it is possible to obtain fibers in many different morphologies. This work aims to obtain nanostructured composites from polysulfone (PSU) a thermoplastic polymer with high oxidation resistance and good mechanical strength at high temperatures and carbon nanotubes (CNTs) that are excellent reinforcements for polymer materials, their mechanical resistance is greater than that of all known materials; using the electrospinning process via polymer solution. Were used polysulfone solutions, n,n-dimetil acetamide (PSU / DMAc) and this same solution added of CNTs in order to obtain the nanofibers. In both cases were analyzed the effectiveness of the process from the analysis of fiber diameters, rheological behavior and infrared spectroscopy. The results obtained confirmed the efficiency of the electrospinning process to obtain polymeric fibers.

**KEYWORDS:** Electrospinning. Polysulfone. Carbon nanotubes. Nanostructured composites.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de atividades. ....	14
Figura 2 - Pirâmide de Polímeros .....	17
Figura 3 - Fórmula estrutural da unidade de repetição da Polisulfona .....	18
Figura 4 - Nanotubos de Carbono: (a) SWCNT; (b) MWCNT .....	20
Figura 5 – Sistema de Eletrofiação.....	21
Figura 6 - Jato eletrofiado.....	22
Figura 7 - Diagrama $\tau \times \gamma$ para fluídos .....	25
Figura 8 - Diagrama de cilindros coaxiais.....	26
Figura 9 - Espectro eletromagnético.....	27
Figura 10 – Polisulfona em pellets. ....	28
Figura 11 - Microscopia do Baytubes C 150 P.....	29
Figura 12 - Equipamento de Eletrofiação.....	31
Figura 13 - Manta de PSU/DMAc e CNTs com concentração de 24% e 0,1% CNTs.....	33
Figura 14 - Reômetro de cilindros coaxiais da Haako, modelo RheoStress 6000 disponível na Unifesp. ....	34
Figura 15 - Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier da Shimadzu modelo IRAffinity-1 disponível na Unifesp.....	34
Figura 16 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 24%+0% CNT; (b) 24%+0,05% CNT; (c) 24%+0,1% CNT. ....	35
Figura 17 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 26%+0% CNT; (b) 26%+0,05% CNT; (c) 26%+0,1% CNT. ....	36
Figura 18 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 28%+0% CNT; (b) 28%+0,05% CNT; (c) 28%+0,1% CNT. ....	36
Figura 19 - Histograma de distribuição de dimensões da fibras dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 24%+0% CNT; (b) 24%+0,05% CNT; (c) 24%+0,1% CNT. ....	37
Figura 20 - Histograma de distribuição de dimensões da fibras dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 26%+0% CNT; (b) 26%+0,05% CNT; (c) 26%+0,1% CNT. ....	38
Figura 21 - Histograma de distribuição de dimensões da fibras dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 28%+0% CNT; (b) 28%+0,05% CNT; (c) 28%+0,1% CNT. ....	38

Figura 22 - Reograma PSU concentração 24% em massa.....	40
Figura 23 - Reograma PSU concentração 26% em massa.....	40
Figura 24 - Reograma PSU concentração 28% em massa.....	41
Figura 25 - Espectro FT-IR Polissulfona. ....	42
Figura 26 - Espectro FT-IR – Mantas eletrofiadas com concentração 24% em massa. ....	43
Figura 27 - Espectro FT-IR – Mantas eletrofiadas com concentração 26% em massa. ....	43
Figura 28 - Espectro FT-IR – Mantas eletrofiadas com concentração 28% em massa. ....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da Polissulfona .....	18
Tabela 2 – Principais propriedades do Baytubes C 150 P (RIBEIRO, 2011). .....	29
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas n,n-dimetil acetamida Sigma-Aldrich. ....	30
Tabela 4 – Parâmetros de processamento da eletrofição. ....	32
Tabela 5 - Condições de Processamento das mantas eletrofiadas .....	32

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	13
1.2	OBJETIVOS .....	13
1.3	METODOLOGIA.....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1	COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS.....	15
<b>2.1.1</b>	<b>Polisulfona (PSU)</b> .....	17
<b>2.1.2</b>	<b>Nanotubos de Carbono</b> .....	19
2.2	ELETROFIAÇÃO .....	20
<b>2.2.1</b>	<b>Reologia</b> .....	24
<b>2.2.2</b>	<b>Infravermelho (IR)</b> .....	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	28
3.2	OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO DE POLISULFONA E N,N-NDIMETIL ACETAMIDA (PSU/DMAC).....	30
3.3	ELETROFIAÇÃO DAS MANTAS DE (PSU/DMAC).....	31
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	33
3.5	ENSAIO REOLÓGICO .....	33
3.6	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FT-IR) .....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	35
4.2	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.....	39
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA .....	41
4.3.1	ANÁLISE FT-IR .....	41
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	45
5.1	CONCLUSÕES .....	45
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	46

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações iniciais

Os materiais nanoestruturados desde a última década vêm conquistando uma grande variedade de estudos e pesquisas visando suas aplicações em diversos setores. A partir do entendimento e manipulação desta escala nanométrica é possível obter materiais de alto desempenho por meio do controle de propriedades intrínsecas como, por exemplo, térmicas, magnéticas, mecânicas e até mesmo quanto a sua coloração.

Visando a obtenção de materiais nanoestruturados, uma técnica muito utilizada atualmente é a eletrofiação, devido sua alta aplicabilidade nas diversas áreas da engenharia dos materiais. Esta pode ser utilizada na obtenção de materiais cerâmicos, poliméricos e até mesmo compósitos.

A produção de mantas não tecidas a partir da técnica de eletrofiação consiste na aplicação de uma diferença de potencial em uma solução polimérica ou diretamente no polímero em estado fundido. Com o aumento da tensão superficial as partículas começam a se alongar transformando-se em fibras com diâmetros que podem chegar de micrômetros a dimensões nanométricas.

As aplicações destas mantas podem ser inúmeras, desde a área médica como, por exemplo, pele artificial, liberação controlada de fármaco, elementos estruturais na formação de órgãos e tecidos até mesmo em compósitos reforçados com elementos estruturais e absorvedores de radiação eletromagnéticas no setor aeronáutico.

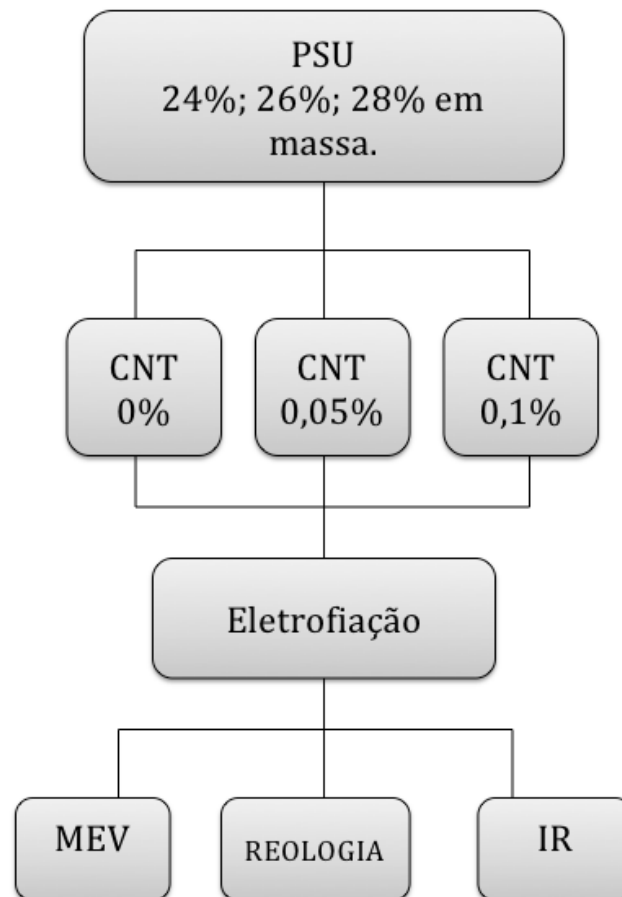
## 1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como principal objetivo a obtenção de compósitos nanoestruturados a partir da polisulfona (PSU) e nanotubos de carbono (CNT) utilizando o processo de eletrofiação via solução polimérica. Foi utilizada solução de polisulfona e n,n-dimetil acetamida (PSU/DMAc) e esta mesma solução adicionada de CNT no intuito de obtenção das nanofibras. Em ambos os casos foram analisados a efetividade do processo a partir da análise dos diâmetros das fibras, comportamento reológico e espectroscopia no infravermelho.

### 1.3 Metodologia

A Figura 1 apresenta o fluxograma com a metodologia utilizada neste trabalho.

Figura 1 – Fluxograma de atividades.



Fonte: Produção do autor

De acordo com o fluxograma apresentado o trabalho consiste na preparação de soluções polisulfona e n,n-ndimetil acetamida (PSU/DMAc) com três diferentes concentrações em massa: 24%, 26% e 28%. Foram adicionados nanotubos de carbono em cada uma das soluções, as concentrações de nanotubos utilizadas são: 0, 0,05% e 0,1%, totalizando 9 amostras: 24%+0%NTC; 24%+0,05%NTC; 24%+0,1%NTC; 26%+0%NTC; 26%+0,05%NTC; 26%+0,1%NTC; 28%+0%NTC; 28%+0,05%NTC; 28%+0,1%NTC. Em todas as amostras foram realizadas análises morfológicas (MEV), reológicas e químicas (FT-IR).



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Compósitos Nanoestruturados

Nanotecnologia é o ramo da ciência que estuda materiais em escala nanométrica, que variam de 0,1 a 100 nm. Diversos tipos de materiais podem ser estudados em nanoescala, exemplos disto são os polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais (DURAN, 2006).

O homem já utiliza nanomateriais há muito tempo, desde a utilização de partículas finamente divididas para criação de diferentes cores (KANNANGARA, 2002; DURAN, 2006).

A primeira citação a respeito de nanotecnologia ocorreu na palestra: “*There’s plenty of room at the bottom*”, de Richard Feynman, ganhador de dois prêmios Nobel, na American Physical Society, em 29 de dezembro de 1959 (DURAN, 2006). Desde então vem ocorrendo um grande crescimento na área de pesquisa e desenvolvimento destes novos materiais, mas infelizmente apenas estruturas simples são desenvolvidas uma vez que há uma grande carência em equipamentos necessários para análise e desenvolvimento desses novos materiais (PAUL, 2008).

O grande interesse por esses novos materiais surge uma vez que estes têm suas propriedades alteradas em escala nanométrica. Por isso a nanotecnologia está sendo considerada uma nova revolução na tecnologia dos materiais (PAUL, 2008). Os nanomateriais são utilizados em diversas aplicações podendo-se citar: automobilística; têxtil; eletroeletrônica; aeronáutica e na construção civil (BRASKEN, 2014).

Os nanomateriais apresentam estas propriedades únicas assim como inúmeras aplicabilidades devido ao tamanho de suas partículas, estruturas superficiais e a interação interpartículas (KOO, 2006, RIBEIRO, 2011).

Os compósitos nanoestruturados podem ser ainda considerados materiais híbridos ou seja, são compostos de dois ou mais materiais onde pelo menos um destes componentes possui dimensões nanométricas, como ocorre no caso compósitos nanoestruturados de polímero/CNT. O interesse por estes compósitos cresceu muito nos últimos anos, gerando milhões de investimentos (RIBEIRO, 2011).

A combinação adequada de propriedades elétricas e magnéticas fazem dos nanotubos de carbono um reforço apropriado para inúmeras aplicações. Devido à suas pequenas dimensões, quando dispersos em uma matriz polimérica, estes somente exibem uma pequena fração de suas propriedades, ou seja, para maximizar as vantagens dos nanotubos como

reforço, os CNTs não devem formar aglomerados mas sim precisam estar altamente dispersos para maximizar sua interação com a matriz (SPITALSKY, 2009).

Porém, há uma grande dificuldade de dispersão dos nanotubos em polímeros devido às fortes interações de Van der Waals. A dispersão depende da escolha da matriz e da interação desta com os CNTs (SO, 2007).

A qualidade da dispersão dos nanotubos de carbono é um processo crítico na obtenção de compósitos nanoestruturados, uma vez que este consiste em um pré requisito no sucesso de obtenção das propriedades finais desejadas em um compósito nanoestruturado. Atualmente, existem diversos métodos de dispersão de nanotubos em matriz polimérica para a obtenção de compósitos nanoestruturados do tipo polímero/CNT dos quais se destacam: polimerização *in situ*; mistura em polímero fundido e mistura em solução (TANG, 2010; SAHOO, 2010).

A polimerização *in situ* consiste na dispersão dos CNTs em monômeros seguida de sua polimerização. Este método permite que grandes quantidades de reforço sejam adicionados a matriz além de uma excelente interação com a mesma. Este método é muito utilizado para polímeros que não podem ser solubilizados ou fundidos (SAHOO, 2010; SPITALSKY, 2009).

A mistura em polímero fundido é um método amplamente utilizado em matrizes termoplásticas semicristalinas. Neste processo CNTs são dispersos na matriz com o auxílio de alta temperatura e elevadas forças de cisalhamento, que auxiliam para que não ocorra a aglomeração dos nanotubos.

O método de processamento mais comum consiste na mistura em solução, sendo esta definida como a mistura de CNTs com o polímero em um solvente apropriado, que será evaporado posteriormente formando um filme do compósito nanoestruturado. Neste caso, o método mais efetivo de mistura é a utilização de um dispersor ultrassônico de alta voltagem, porém, a temperatura da solução geralmente é elevada consideravelmente e pode haver a formação de bolhas. Para a mistura em solução, a matriz polimérica precisa ser solúvel, sendo isso um problema para muitos polímeros. Quando isso ocorre, os outros métodos de processamento citados anteriormente devem ser utilizados (SAHOO, 2010).

Desta forma, no presente trabalho o enfoque é a obtenção de uma solução polimérica para a possível eletrofiação da mesma, como forma de obtenção de uma manta do compósito nanoestruturado. O método mais apropriado para esta finalidade é a mistura em solução.

A mistura de polisulfona com nanotubos de carbono para a obtenção de um compósito nanoestruturado é altamente viável devido a alta combinação de propriedades térmicas, elétricas e mecânicas desses dois materiais (BK, 2006).

### 2.1.1 Polissulfona (PSU)

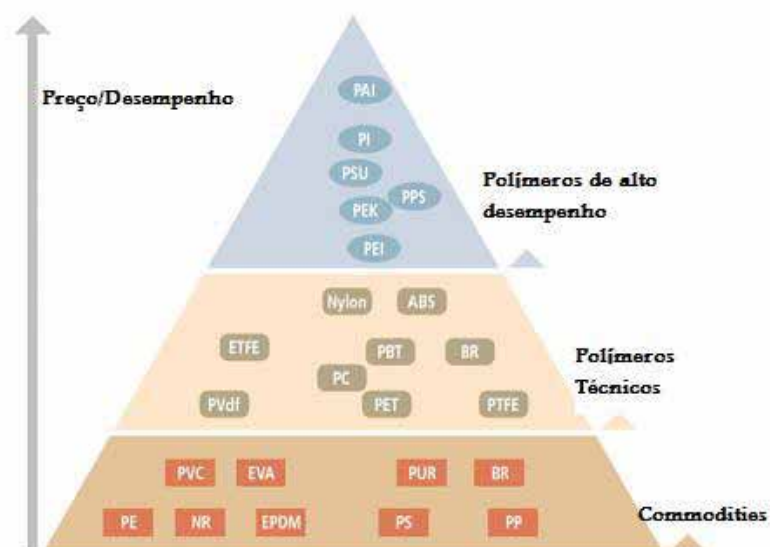
Polímero é uma macromolécula formada por entidades menores chamadas monômeros. Os polímeros podem ser materiais orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos. São classificados como termoplásticos, quando podem amolecer e fluir em presença de elevadas temperaturas e pressão e quando são resfriados endurecem adquirindo o formato que lhe é imposto, sofrem uma transformação química reversível. Já os termorrígidos são polímeros que amolecem e uma vez com o aquecimento sofrem o processo de cura, ou seja, uma transformação química irreversível (FELIPETTO, 2014). Essa molécula é obtida pelo processo de polimerização. A maioria dos materiais utilizados atualmente possuem polímeros em suas composições (CANEVAROLO, 2002).

Os polímeros geralmente são divididos quanto ao seu desempenho, em três grupos: *commodities*, técnicos e de alto desempenho. Quanto mais elevado o desempenho, maior será o custo do polímero, e mais específicas suas aplicações (WIEBECK, 2005).

Os polímeros de alto desempenho são materiais poliméricos com estruturas planejadas de modo a maximizar as propriedades dos plásticos de engenharia de uso geral, além de algumas características adicionais (WIEBECK, 2005).

Os polímeros de alto desempenho encontram-se no alto da pirâmide representada a seguir:

Figura 2 - Pirâmide de Polímeros

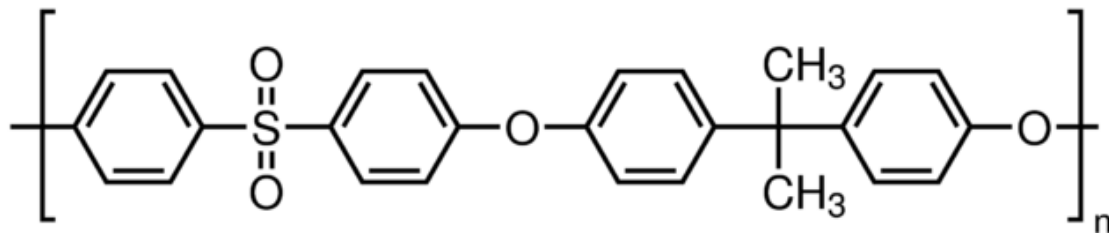


Fonte: (www.ionisos.es).

São exemplos de polímeros de alto desempenho: Poliimidaz (PI); Poliftalamida (PPA); Policetonas (PK); Polissulfona (PSU); Poliuretano (PU); Poliestireno (PS) e os Poliarilatos (PAR) (WIEBECK, 2005).

A polissulfona é um polímero de alto desempenho de estrutura molecular amorfa, cuja unidade de repetição apresenta a fórmula estrutural representada na Figura 3 (EBEWELE, 1996).

Figura 3 - Fórmula estrutural da unidade de repetição da Polissulfona



Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2014).

Este é um termoplástico, semi transparente, possui excelente resistência a oxidação e a hidrólise além de alta resistência mecânica mesmo a elevadas temperaturas. O grupo sulfona confere um grau de hidrofiliabilidade a polissulfona fato desta ser tão empregada em aplicações com fluxos contínuos de água quente ou vapor de água em temperaturas que podem chegar até 150°C (EBEWELE, 1996).

A polissulfona pode ser obtida a partir da reação de condensação do 4,4'-diclorofenil sulfona com o sal alcalino de bisfenol A, em solventes polares como, por exemplo, dimetilsulfóxido ou sulfolano. Este polímero pode ser sintetizado pela reação de Friedel-Crafts de cloreto sulfônico aromático usando ácidos de Lewis como catalisadores (CANEVAROLO, 2002 EBEWELE, 1996).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades típicas da polissulfona.

Tabela 1 - Propriedades da Polissulfona

Propriedade	Polissulfona
Densidade específica	1,24
Resistência a Tração	70,3 MPa
Temperatura de transição vítrea (Tg)	190°C
Massa molecular média	22 x 10 <sup>3</sup> g/mol

Este polímero é solúvel em diversos solventes orgânicos e completamente solúvel em solventes polares apróticos. A solubilidade é maior nos solventes cujo parâmetro de solubilidade é bem próximo ao do polímero que se deseja dissolver. O parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) da PSU é de  $21,8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ , levando-se em conta o parâmetro de solubilidade é possível chegar a conclusão que os melhores solventes para a polisulfona são: N-metil-2 pirrolidona (NMP); dimetilformamida (DMF); dimetilacetamida (DMAc) e o dimetilpropilnouréia (EBEWELE, 1996).

As PSU possuem elevada resistência a diferentes tipos de fluidos como, por exemplo, ácidos, sais, gases e óleos. Podem ser processadas a partir de extrusão ou até mesmo em moldes por injeção, o que confere a PSU uma grande variedade de aplicações. São muito utilizadas na fabricação de membranas e resinas que são utilizadas na área médica e nos setores automotivo, aeroespacial, elétrico e eletrônico (EBEWELE, 1996).

### **2.1.2 Nanotubos de Carbono**

O carbono é um elemento muito versátil uma vez que pode gerar estruturas totalmente distintas; as diversidades de ligações e as correspondentes geometrias propiciam a existência de isômeros estruturais, geométricos e enantiômeros. São encontrados em grandes, complexas e diversificadas estruturas e permitem uma infinita variedade de moléculas orgânicas (O'COONELL,2006).

O carbono pode se apresentar na forma de grafite, diamante, e pode formar até estruturas fechadas como é o caso dos fulerenos e os nanotubos de carbono.

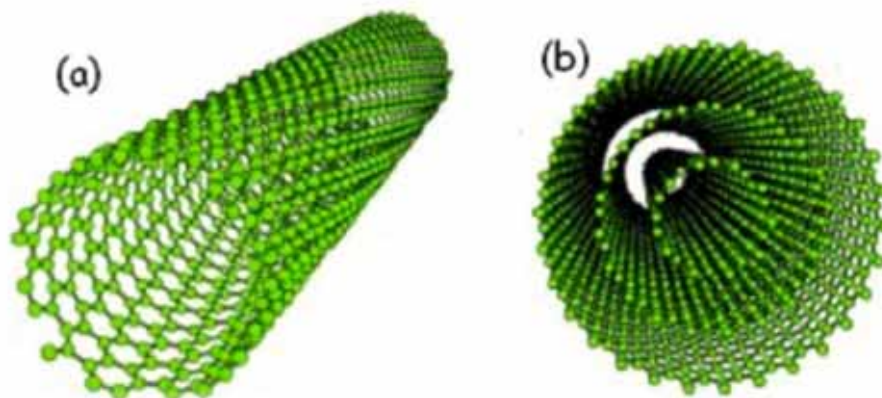
Os nanotubos de carbono (CNTs) foram descobertos em 1991 por Iijima (IJIMA, 1991). Possuem excelentes propriedades físicas e mecânicas e têm sido alvo de muitas pesquisas devido ao enorme potencial de aplicações como, por exemplo, em sistemas nanoeletrônicos, fotovoltaicos, supercondutores, baterias, capacitores eletroquímicos e compósitos nanoestruturados (SO, 2007, O'COONELL, 2006).

Os CNTs são átomos de carbono organizados em camadas, sobrepostas umas às outras. Sua estrutura consiste em uma rede tridimensional de hexágonos, com dimensões nanométricas, onde os átomos de carbonos estão localizados nos vértices desses hexágonos (RIBEIRO, 2011).

Do ponto de vista estrutural existem dois tipos de nanotubos: parede simples (SWCNT) e os de paredes múltiplas (MWCNT). Os SWCNT são constituídos de uma simples camada desta rede tridimensional de hexágonos enrolada formando um cilindro. Já os MWCNT são constituídos de diversas camadas de grafites enroladas formando vários

cilindros concêntricos, o espaçamento entre estes cilindros varia de 0,34 – 0,36 nm. A Figura 4 apresenta estes tipos de CNTs (RIBEIRO, 2011).

Figura 4 - Nanotubos de Carbono: (a) SWCNT; (b) MWCNT



Fonte: (ZARBIN, 2007).

Devido a avanços nos estudos tecnológicos já é possível controlar o processo de obtenção de nanotubos de carbono, controlando assim o número de camadas e consequentemente as propriedades desejadas, uma vez que as propriedades são alteradas de acordo com a mudança morfológica nestes nanotubos (RIBEIRO, 2011).

Os CNTs possuem baixa densidade e alta estabilidade química; são excelentes como reforços para materiais poliméricos, pois sua resistência mecânica é maior que a de todos os materiais já conhecidos; e não deformam quando dobrados ou submetidos a altas pressões (FERREIRA, 2014).

## 2.2 Eletrofiação

Atualmente são estudadas diversas técnicas de processamento de nanofibras poliméricas, visando novas aplicações associadas a novas propriedades obtidas em fibras com escalas nanométricas. Para esta finalidade, as técnicas são variadas podendo ser físicas, químicas, térmicas ou eletrostáticas. Neste contexto, uma técnica muito utilizada e abordada atualmente na literatura é a eletrofiação, já conhecida há mais de 60 anos na indústria têxtil, na fabricação de não tecidos, que possui alta aplicabilidade nas diversas áreas da engenharia dos materiais (BEACHLEY, 2010).

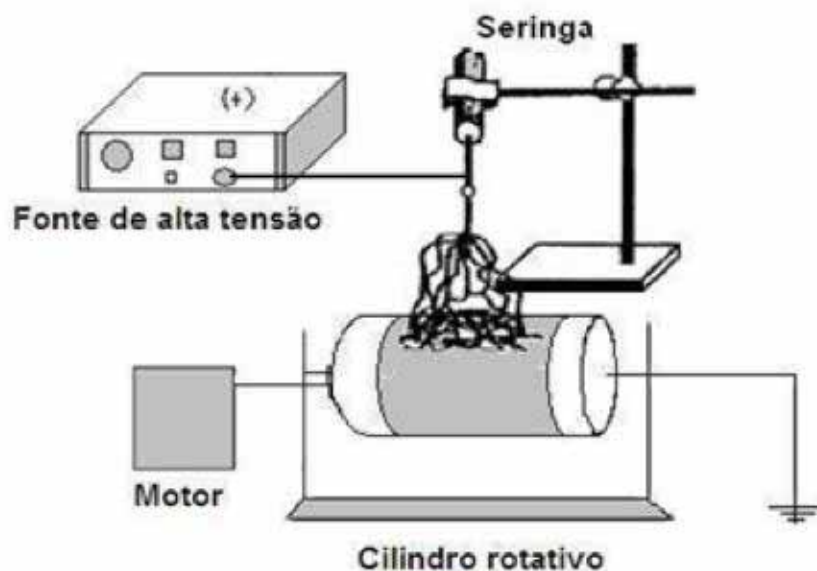
A técnica de eletrofiação se destaca pela sua facilidade de processamento, custo relativamente baixo, alta versatilidade quando são analisados os diâmetros das fibras e a microestrutura resultante, além da possibilidade de utilização de uma grande variedade de

materiais (BEACHLEY, 2010). Com poros pequenos e elevadas áreas de superfície quando comparados a fibras regulares, as mantas eletrofiadas são utilizadas em diversas aplicações específicas, como por exemplo nas áreas de: nanocatálise, biomédica, automobilística, aeroespacial, roupas de proteção, filtração, farmacêutica, ótica, eletrônica, biotecnologia, meio ambiente entre outras (BHARDWAJ,2010).

As vantagens associadas a esse processo são: elevada razão área/volume; boa resistência mecânica e flexibilidade na funcionalidade das superfícies. Este consiste em um processo eficiente de fabricação para produção de fibras poliméricas com diâmetros inferiores a 100nm (FRENOT, 2003; THOMPSON, 2007).

A eletrofição é uma técnica que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras a partir de uma solução polimérica ou polímero fundido. No processo de eletrofição, mantas constituídas por nanofibras (um tipo de não tecido) são produzidas sob aplicação de um intenso campo elétrico aplicado na solução polimérica. Um cilindro rotativo recoberto com papel alumínio é o receptor dessas mantas produzidas. A Figura 5 representa o processo de eletrofição ilustrando um diagrama esquemático dos equipamentos que compõem o sistema (GUERRINI, 2010).

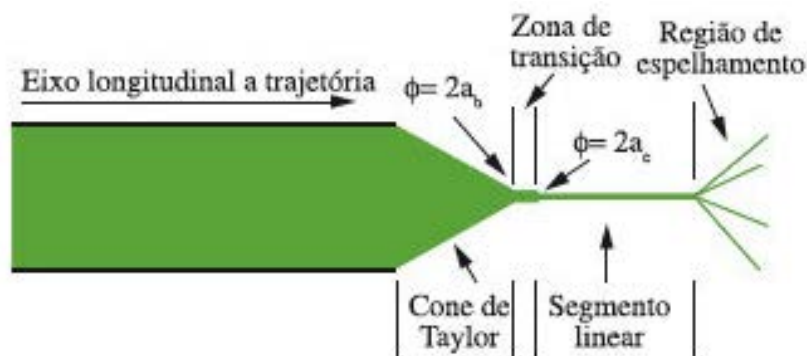
Figura 5 – Sistema de Eletrofição



Fonte: (GUERRINI, 2010).

A partir deste processo, quando o campo elétrico aplicado ultrapassa as tensões superficiais da solução polimérica, as partículas desta solução são aceleradas formando o que é denominado de jato eletrofiado. Reneker e Yarin dividiram o jato eletrofiado em quatro seções, como ilustrado na Figura 6 (COSTA, 2012).

Figura 6 - Jato eletrofiado



Fonte: (COSTA, 2012).

Segundo Taylor, uma gota quando sujeita a um potencial elétrico é estirada até a formação de um cone, chamado de cone de Taylor (COSTA, 2012). No início da zona de transição tem-se um estiramento da solução polimérica e uma redução significativa no diâmetro do jato eletrofiado. O processo de formação das nanofibras é determinado pela região de espalhamento (COSTA, 2012).

A eletrofiação é um processo determinado por diversos parâmetros. Cada um desses parâmetros afeta diretamente na morfologia e estrutura das fibras obtidas. Estes podem ser divididos em parâmetros da solução, do processo e ambientais. Os parâmetros da solução envolvem a viscosidade, condutividade, peso molecular e tensão superficial da solução que será eletrofiada. Os parâmetros do processo incluem voltagem aplicada, tipo de coletor, distância de trabalho e vazão. Já os parâmetros ambientais são as condições do ambiente, ou seja, umidade e temperatura (BHARDWAJ, 2010; COSTA, 2012).

Os parâmetros de solução tais como viscosidade, peso molecular, tensão superficial e condutividade elétrica influenciam diretamente na morfologia das nanofibras. A viscoelasticidade da solução é uma propriedade que está diretamente relacionada à concentração e o peso molecular de uma solução. Para a obtenção de nanofibras uniformes e sem defeitos, uma concentração mínima é requerida, concentração tal qual apresente um certo grau de emaranhamento das cadeias do polímero. Existe uma tendência no aumento do



diâmetro das fibras com o aumento da concentração da solução até um valor limite onde a viscosidade é tão elevada que a solução já não flui mais na agulha. Já em concentrações muito baixas a eletrofiação se torna inviável devido a alta instabilidade do jato resultando em má formação das fibras e formação de contas (BHARDWAJ, 2010; COSTA, 2012). Este mesmo conceito pode ser aplicado quando da introdução de nanotubos de carbono em soluções poliméricas a serem eletrofiadas.

Quando a tensão superficial de um líquido é analisada o maior interesse reside em se analisar a formação do cone de Taylor, ou seja a formação do jato eletrofiado. A tensão superficial está diretamente ligada ao tipo de solvente utilizado. A força eletrostática aplicada deve ser maior do que a tensão superficial da gota. Essa força consiste na voltagem aplicada no sistema e é conhecida como voltagem crítica, voltagem acima da qual inicia-se o processo de eletrofiação. A redução da tensão superficial pode favorecer a formação de fibras sem defeitos pois neste caso há um aumento da estabilidade do jato eletrofiado (BHARDWAJ, 2010; COSTA, 2012).

A maioria dos polímeros possuem baixa condutividade elétrica com exceção de alguns materiais dielétricos. A condutividade de uma solução é determinada pelo tipo de polímero, solvente e a presença de sais na solução. Os íons e sais presentes na solução determinam a condutividade de uma solução e esta influencia diretamente na formação do jato. Quanto maior a condutividade de uma solução, menor o diâmetro das fibras que serão formadas (BHARDWAJ, 2010).

Os principais parâmetros do processo de eletrofiação, como citado anteriormente, são: voltagem aplicada; tipo de coletor; distância de trabalho e vazão da solução polimérica.

A voltagem aplicada deve ser igual ou maior a voltagem crítica. Na maioria dos polímeros foi observado que quanto maior a voltagem aplicada menor serão os diâmetros das fibras obtidas e mais rápida será a evaporação do solvente, porém, há uma maior formação de gotas (BHARDWAJ, 2010; COSTA, 2012).

O tipo de coletor utilizado também é muito importante no processo, pois o alinhamento das fibras é determinado pelo tipo e velocidade de rotação do coletor. Quanto maior a velocidade de rotação do coletor (no caso de coletores rotativos) maior será o alinhamento das fibras. O coletor deve possuir boa condutividade elétrica para não impedir a formação do campo elétrico, sendo este normalmente constituído de folhas de alumínio. O processo de eletrofiação também pode ser realizado diretamente na fibra de carbono para a obtenção de compósitos nanoestruturados (BHARDWAJ, 2010; COSTA, 2012).

A distância de trabalho é definida como a distância entre a ponta da agulha e o coletor. Esta distância deve ser adequada para a perfeita formação do jato eletrofiado e evaporação do solvente antes da solução atingir o coletor.

A vazão de polímero através da seringa influencia diretamente no jato eletrofiado e na taxa de deposição de material. Vazões mais baixas apresentam maior efetividade na formação das fibras, pois há uma maior estabilidade do jato e tempo suficiente para a evaporação do solvente (BHARDWAJ, 2010; COSTA, 2012).

Já os parâmetros ambientais como temperatura e umidade dependem da natureza química do polímero, podendo estes influenciar significativamente nas propriedades do material eletrofiado. Por exemplo em polímeros hidrofóbicos quanto maior a umidade haverá a formação de uma película na interface ar-jato polimérico o que muitas vezes chega a impedir o processo de eletrofiação, porém, o mesmo efeito não é observado em polímeros hidrofílicos (COSTA, 2012).

### 2.2.1 Reologia

Reologia é a ciência que analisa a resposta de um material às solicitações mecânicas de tensão ou deformação controladas. Essa resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e condições de processamento. A deformação é a mudança de forma de um corpo e a relação entre essas tensões e deformações são chamadas de equações reológicas. A viscosidade de uma solução afeta diretamente no processo de eletrofiação e na morfologia das fibras obtidas.

A viscosidade é uma propriedade reológica que mede a resistência de um material ao fluxo de cisalhamento, sendo esta muitas vezes apresentada a partir da seguinte equação 1:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}_{xy}} \quad (1)$$

Onde  $\tau_{xy}$  é a tensão de cisalhamento e  $\dot{\gamma}_{xy}$  é a taxa de deformação de cisalhamento.

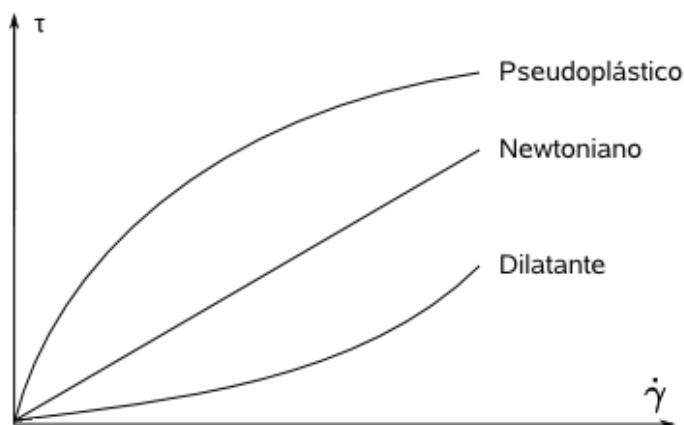
Quando um fluido apresenta proporcionalidade direta entre a carga aplicada e a deformação ou a taxa de deformação produzida este é denominado de fluido Newtoniano. Nos fluidos não-Newtonianos a viscosidade depende da tensão aplicada e estes podem ser genericamente descritos pela equação 2:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Onde  $\tau_0$  é a tensão inicial para o início do escoamento e K é o coeficiente de consistência.

Nos fluidos dilatantes a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, onde  $\tau_0 = 0$  e  $n > 1$ . Já nos pseudoplásticos, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, onde  $\tau_0 = 0$  e  $n < 1$ . A Figura 7 ilustra o digrama de comportamento destes fluídos:

Figura 7 - Diagrama  $\tau \times \dot{\gamma}$  para fluídos

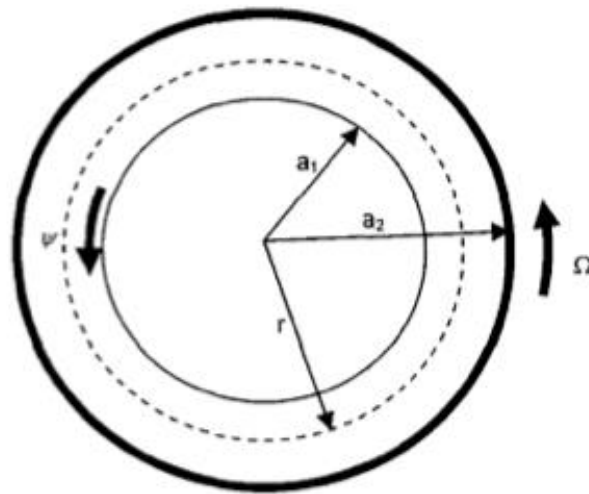


Fonte: (<http://www.mspc.eng.br>).

A viscosimetria é responsável pela determinação da relação entre tensão de cisalhamento e a taxa de deformação de cisalhamento. Existem diversas técnicas para a determinação da viscosidade. Existem dois tipos principais de fluxo, sendo estes: Poiseuille e Coutte. O fluxo de Poiseuille é causado por uma variação de pressão aplicada perpendicularmente ao fluido; já no fluxo de Coutte não existe variação de pressão, o fluxo é causado pela movimentação das paredes do sistema (RAMAKRISHNA, 2005).

A análise reológica utilizada no presente trabalho é a de fluxo de Coutte a partir de cilindros coaxiais. Neste caso, são empregados dois cilindros concêntricos com diâmetros diferentes. O vão entre o maior e o menor cilindro é preenchido com o fluido a ser analisado. O cilindro interno é estacionário e o externo rotaciona a uma velocidade constante, assim como representado no digrama da Figura 8 (RAMAKRISHNA, 2005).

Figura 8 - Diagrama de cilindros coaxiais



Fonte: (RAMAKRISHNA, 2005).

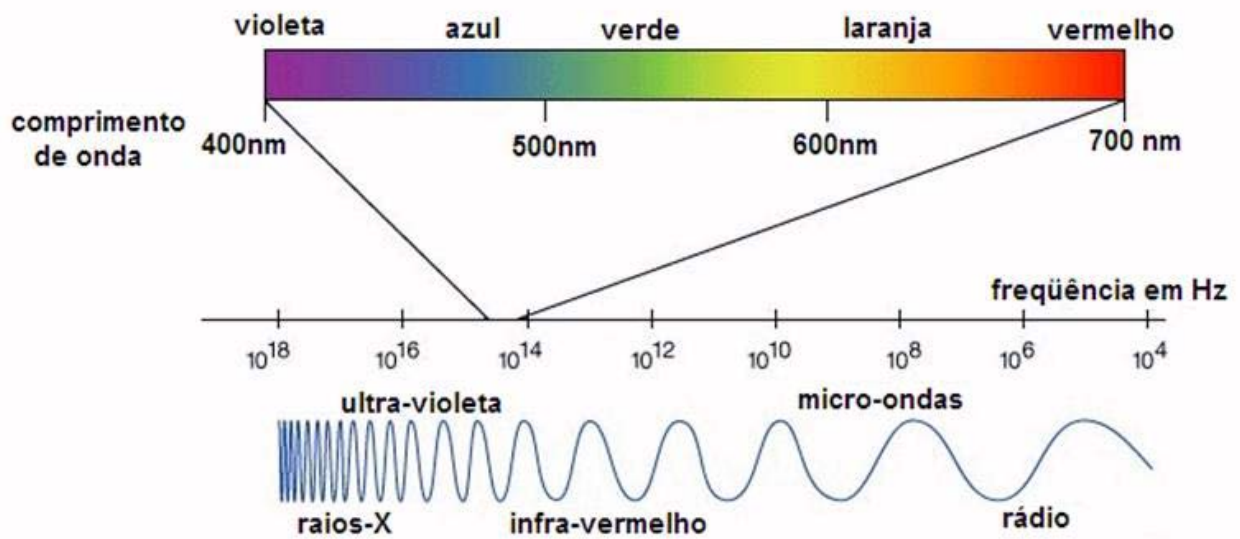
O torque necessário para manter o rotor a uma determinada velocidade é uma medida da taxa de deformação.

### 2.2.2 Infravermelho (IR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que permite caracterizar os modos vibracionais de uma molécula permitindo, assim, a identificação e determinação de grupos funcionais e estruturais de uma molécula. A estrutura molecular define as propriedades de uma molécula o que demonstra a importância para caracterização das mesmas. (CANEVAROLO, 2003; CANEVAROLO, 2002).

A análise vibracional fornece três importantes aspectos estruturais: composição química; estruturas configuracional e conformacional. A técnica baseia-se na observação da frequência e intensidade de radiação infravermelha absorvida por uma amostra. A radiação eletromagnética apresenta uma dualidade onda-partícula, e é composta de dois componentes: um de campo elétrico e outro de campo magnético, ortogonais e que se propagam na mesma direção. A Figura 9 ilustra o espectro eletromagnético com suas diferentes bandas de energia.

Figura 9 - Espectro eletromagnético



Fonte: (<http://ensinoadistancia.pro.br>).

A região do infravermelho encontra-se na faixa de comprimentos de onda de 1 micrômetro a 1 mm.

A interação da onda eletromagnética com a matéria ocorre em três processos: absorção; emissão; e espalhamento de radiação. Cada ligação química possui um tipo único de vibração, sendo que a emissão de radiação nessa mesma frequência aumentará a amplitude dessa vibração, conseqüentemente, parte da energia emitida será absorvida, gerando um espectro único de cada material (CANEVAROLO, 2003; CANEVAROLO, 2002).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Utilizados

O presente trabalho foi executado segundo o fluxograma apresentado na Figura 1, no intuito de obtenção de fibras nanoestruturadas e sua posterior caracterização, avaliando a efetividade do processo de eletrofiação.

O polímero utilizado foi a polisulfona fornecida na forma de *pellets* (Figura 10).

Figura 10 – Polisulfona em pellets.



Fonte: Produção do autor

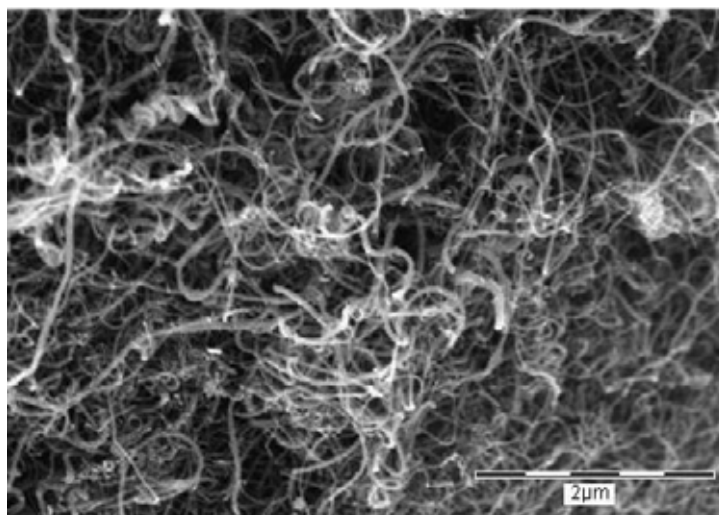
Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), utilizados foram nanotubos na forma aglomerada, produzidos pela empresa Bayer pela técnica de CVD, e são codificados como Baytubes C 150 P. O diâmetro médio de suas paredes está entre 13-16 nm, o número de paredes entre 3-15 e a massa específica entre 140-160 kg/m<sup>3</sup>. O conteúdo de impurezas é menor do que 5%. As propriedades conferem a este nanotubo uma elevada razão de aspecto, conferindo grande desempenho mecânico ao compósito nanoestruturado (Figura 11). As propriedades do nanotubos estão organizadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais propriedades do Baytubes C 150 P (RIBEIRO, 2011).

<b>Propriedade</b>	<b>Método</b>	<b>Valor</b>
<b>Massa específica</b>	EN ISO 60	120 – 170 kg/m <sup>3</sup>
<b>Pureza</b>	<i>Ashing</i> (queima)	95% em massa
<b>Cor</b>	Visual	Preto
<b>Tamanho de aglomeração</b>	Medido por PSD*	0 – 1,0 mm
<b>Tamanho médio de paredes</b>	Medido por PSD*	13 – 16 nm
<b>Módulo de elasticidade (teórico)</b>	Calculado	340 GPa
<b>Tensão de ruptura (teórico)</b>	Calculado	2,7 GPa
<b>Comprimento</b>	Medido por PSD*	50 – 100 μm
<b>Área superficial</b>	Calculado por BET	178,4 m <sup>2</sup> /g

*\*particle size distribution (distribuição do tamanho de partícula por espalhamento de luz)*

Figura 11 - Microscopia do Baytubes C 150 P.



Fonte: (RIBEIRO, 2011).

Para a obtenção da solução de polisulfona para a eletrofiação os *pellets* foram dissolvidos no solvente n,n-dimetil acetamida (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO) fornecido pela empresa Sigma-Aldrich. As propriedades físico-químicas do solvente encontram-se apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas n,n-dimetil acetamida Sigma-Aldrich.

<b>Propriedade</b>	<b>Característica</b>
<b>Estado Físico</b>	Líquido
<b>Cor</b>	Incolor
<b>Odor</b>	Odor da amônia
<b>pH</b>	4 a 200g/l a 20°C
<b>Ponto de ebulição</b>	164,5 – 166°C
<b>Ponto de fusão</b>	-20°C
<b>Peso molecular</b>	87,12 g/mol
<b>Densidade (25°C)</b>	0,937 g/ml

### 3.2 Obtenção da solução de polisulfona e n,n-dimetil acetamida (PSU/DMAc)

Neste trabalho a técnica empregada para obtenção das fibras nanoestruturadas foi a eletrofiação a partir de uma solução polimérica. Nesta, foram utilizadas três tipos de concentrações, 24%, 26% e 28% em massa. A escolha das concentrações utilizadas no preparo das soluções foi baseada em trabalhos prévios realizados por (GIL, 2014). A dissolução do polímero no solvente foi realizada por aproximadamente 2 horas a 70°C.

Após a obtenção da solução polimérica a dispersão dos nanotubos de carbono na solução polimérica foi realizada pela técnica de processamento de mistura em solução, sendo esta a técnica mais utilizada para esta finalidade, segundo artigos da literatura (TANG, 2010; SAHOO, 2010). Essa dispersão foi realizada com o auxílio de uma ponteira ultrassônica da

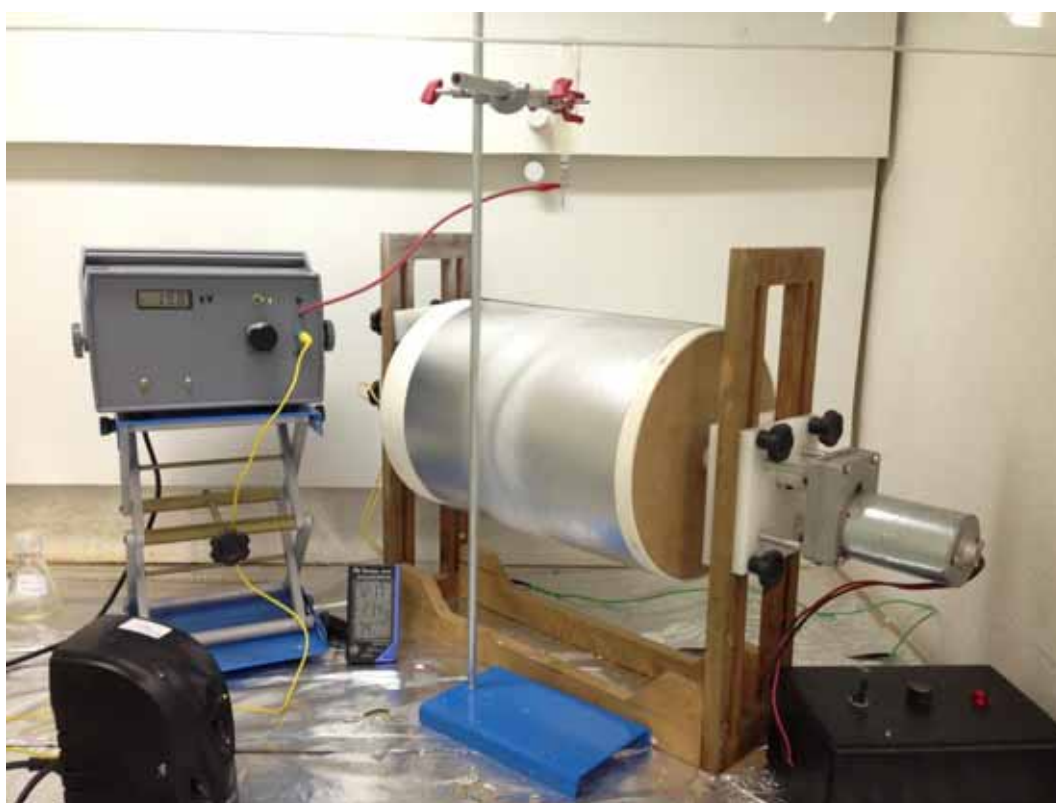


Sonic & Materials, modelo VC 750, durante um intervalo de tempo de cinco minutos, tomando o devido cuidado para o não aquecimento excessivo da solução. Neste caso foram utilizadas três concentrações em massa de CNTs sendo estas 0; 0,05 e 0,1%. Concentrações acima destas resultaram em problemas de entupimento da seringa utilizada durante o processo de eletrofiiação.

### 3.3 Eletrofiiação das mantas de (PSU/DMAc)

Neste trabalho as mantas foram obtidas pelo processo de eletrofiiação utilizando o equipamento desenvolvido pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lília Müller Guerrini (Figura 12).

Figura 12 - Equipamento de Eletrofiiação.



Fonte: Produção do autor

As condições de processamento utilizadas foram baseadas em trabalho prévio realizado por (GIL, 2014) e encontram-se apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de processamento da eletrofiacção.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm
<b>Velocidade de rotação</b>	~25 rpm
<b>Voltagem</b>	20kV
<b>Tempo</b>	40 min

As condições de processamento das nove mantas obtidas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5 - Condições de Processamento das mantas eletrofiadas

<b>24% + 0% NTC</b>		<b>24% + 0,05% NTC</b>		<b>24% + 0,1% NTC</b>	
<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm	<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm	<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm
<b>Velocidade de Rotação</b>	23,9 rpm	<b>Velocidade de Rotação</b>	23,9 rpm	<b>Velocidade de Rotação</b>	24,3 rpm
<b>Voltagem</b>	20 kV	<b>Voltagem</b>	20 kV	<b>Voltagem</b>	20 kV
<b>Temperatura</b>	20,1°C	<b>Temperatura</b>	20,0°C	<b>Temperatura</b>	19,6°C
<b>Umidade relativa do ar</b>	55%	<b>Umidade relativa do ar</b>	58%	<b>Umidade relativa do ar</b>	68%
<b>Tempo</b>	40 min	<b>Tempo</b>	40 min	<b>Tempo</b>	40 min

<b>26% + 0% NTC</b>		<b>26% + 0,05% NTC</b>		<b>26% + 0,1% NTC</b>	
<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm	<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm	<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm
<b>Velocidade de Rotação</b>	23,9 rpm	<b>Velocidade de Rotação</b>	23,9 rpm	<b>Velocidade de Rotação</b>	23,9 rpm
<b>Voltagem</b>	20 kV	<b>Voltagem</b>	20 kV	<b>Voltagem</b>	20 kV
<b>Temperatura</b>	19,0°C	<b>Temperatura</b>	19,0°C	<b>Temperatura</b>	19,1°C
<b>Umidade relativa do ar</b>	51%	<b>Umidade relativa do ar</b>	44%	<b>Umidade relativa do ar</b>	43%
<b>Tempo</b>	40 min	<b>Tempo</b>	40 min	<b>Tempo</b>	40 min

<b>28% + 0% NTC</b>		<b>28% + 0,05% NTC</b>		<b>28% + 0,1% NTC</b>	
<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm	<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm	<b>Distância de Trabalho</b>	10 cm
<b>Velocidade de Rotação</b>	23,9 rpm	<b>Velocidade de Rotação</b>	23,4 rpm	<b>Velocidade de Rotação</b>	23,4 rpm
<b>Voltagem</b>	20 kV	<b>Voltagem</b>	20 kV	<b>Voltagem</b>	20 kV
<b>Temperatura</b>	18,8°C	<b>Temperatura</b>	21,0°C	<b>Temperatura</b>	22,4°C
<b>Umidade relativa do ar</b>	53%	<b>Umidade relativa do ar</b>	55%	<b>Umidade relativa do ar</b>	57%
<b>Tempo</b>	40 min	<b>Tempo</b>	40 min	<b>Tempo</b>	40 min

A Figura 13 ilustra uma das mantas eletrofiadas neste trabalho.

Figura 13 - Manta de PSU/DMAc e CNTs com concentração de 24% e 0,1% CNTs



Fonte: Produção do autor

### **3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As micrografias das mantas eletrofiadas foram realizadas com o objetivo de analisar a formação e dimensões das fibras obtidas pelo processo de eletrofiação e a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica. O equipamento utilizado neste estudo foi um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss Evo LS-15, disponível no Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP.

### **3.5 Ensaio Reológico**

O ensaio reológico pelo método de cilindros coaxiais foi realizado com o objetivo de analisar as propriedades reológicas da solução polimérica e a influência destas propriedades na efetividade do processamento. O equipamento utilizado foi um reômetro da marca Haake modelo RheoStress 6000, disponível na Universidade Federal de São Paulo de São José dos Campos (Figura 14). O copo utilizado no ensaio foi o CCB26 e o rotor CC24 Ti.

Figura 14 - Reômetro de cilindros coaxiais da Haako, modelo RheoStress 6000 disponível na Unifesp.



Fonte: Produção do autor

### 3.6 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FT-IR)

O ensaio foi realizado como o objetivo de analisar a efetividade de reintegração estrutural da polisulfona após o processo de eletrofiação. Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca Shimadzu do modelo IRAffinity-1, disponível na Universidade Federal de São Paulo (Unifesp) de São José dos Campos (Figura 15).

Figura 15 - Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier da Shimadzu modelo IRAffinity-1 disponível na Unifesp.



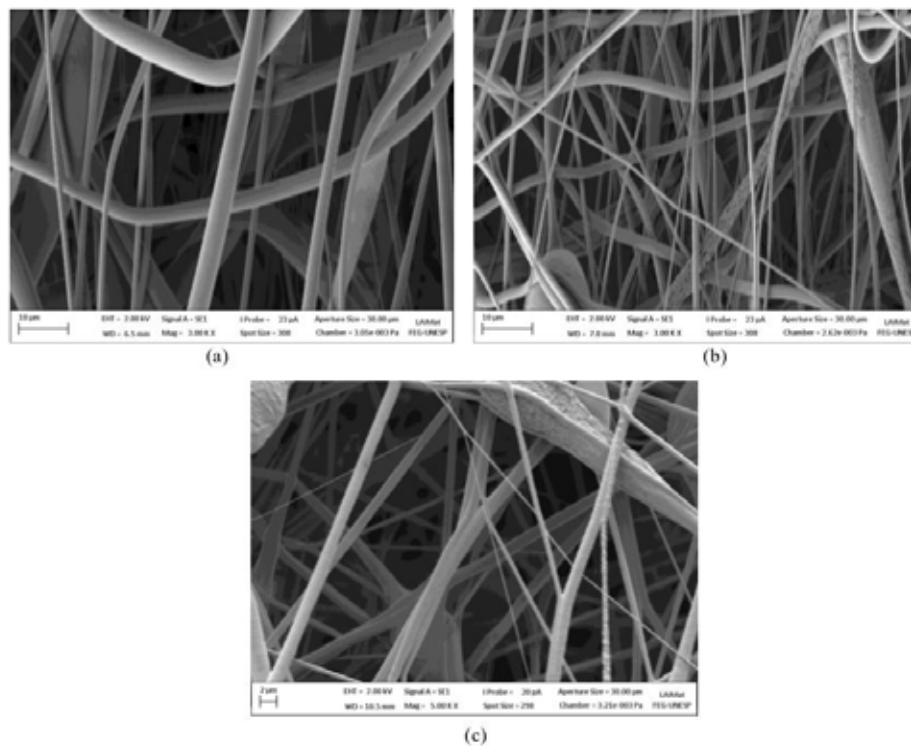
Fonte: Produção do autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização Morfológica

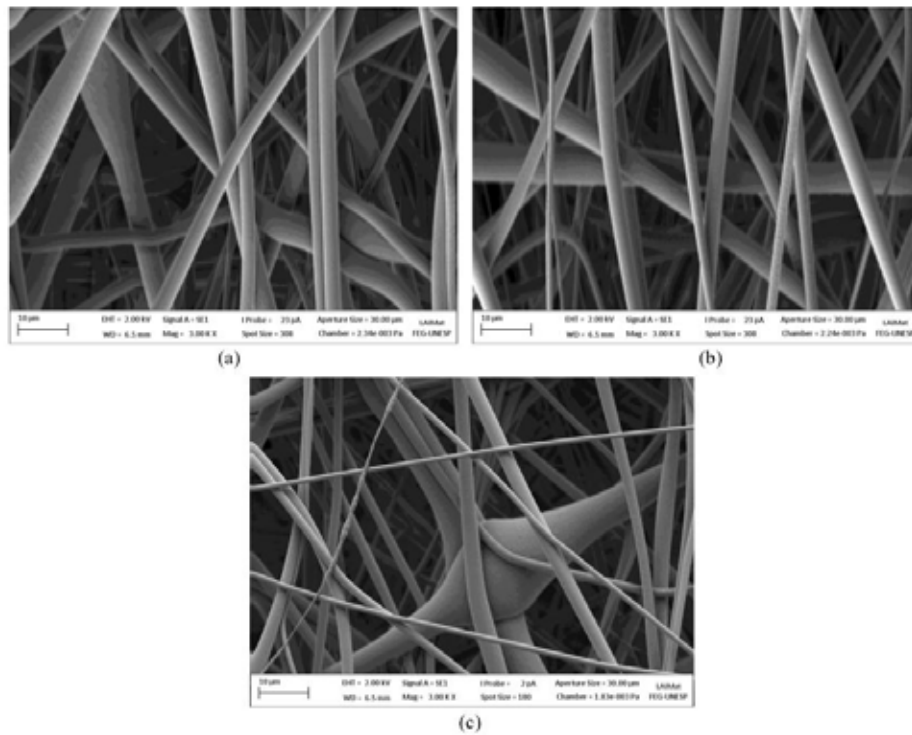
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para avaliar a formação e dimensões das fibras nas mantas obtidas e a dispersão dos nanotubos na matriz. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam, as micrografias em ampliação de 3000x dos compósitos nanoestruturados com concentrações 24, 26 e 28% em massa, respectivamente, obtidos pelas técnicas de eletrofiação. A partir destas micrografias nas condições de ampliação utilizadas, 3000x, não foi possível identificar a presença de nanotubos na manta, mostrando provavelmente que não houve uma boa dispersão dos nanotubos na matriz polimérica ou que a técnica de MEV não foi a mais apropriada, neste caso, para esta avaliação. Não foi possível utilizar maiores ampliações pois estas promoviam uma degradação da amostra. Entretanto, é possível avaliar que a formação de fibras foi efetiva em todas as condições de processamento menos na concentração de 28% em massa com 0,1 % de nanotubos, onde ocorreu um estiramento das fibras e grande formação de contas.

Figura 16 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 24%+0%CNT; (b) 24%+0,05%CNT; (c) 24%+0,1%CNT.



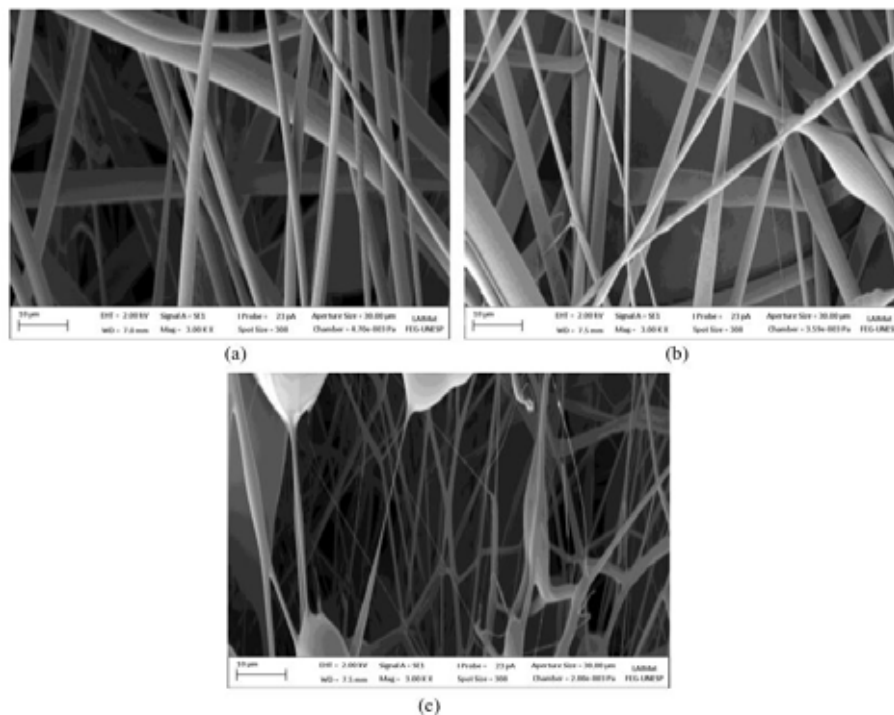
Fonte: Produção do autor

Figura 17 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 26%+0% CNT; (b) 26%+0,05% CNT; (c) 26%+0,1% CNT.



Fonte: Produção do autor

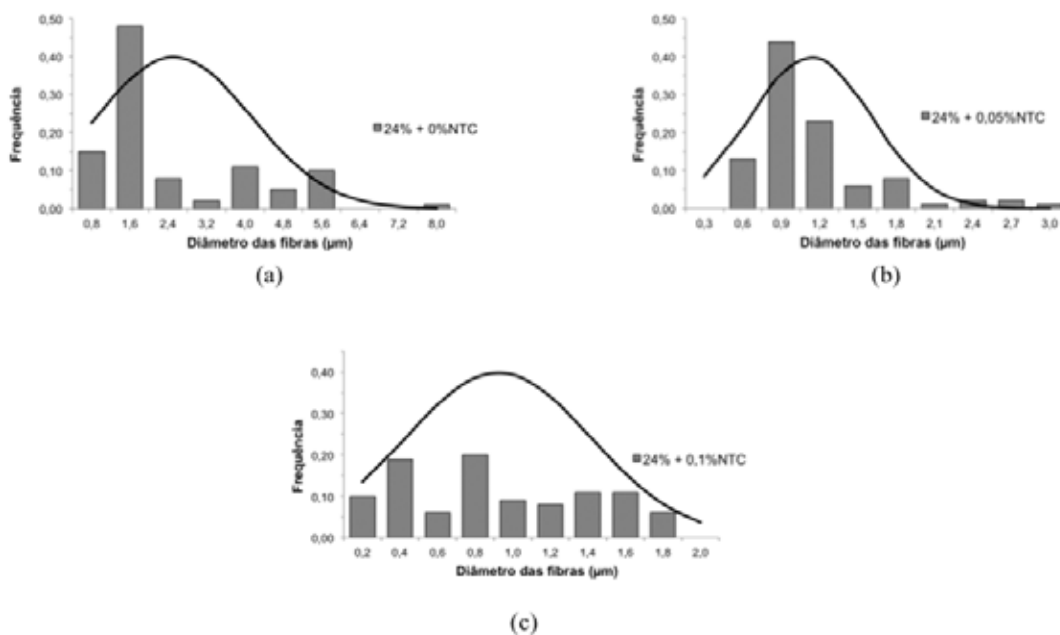
Figura 18 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 28%+0% CNT; (b) 28%+0,05% CNT; (c) 28%+0,1% CNT.



Fonte: Produção do autor

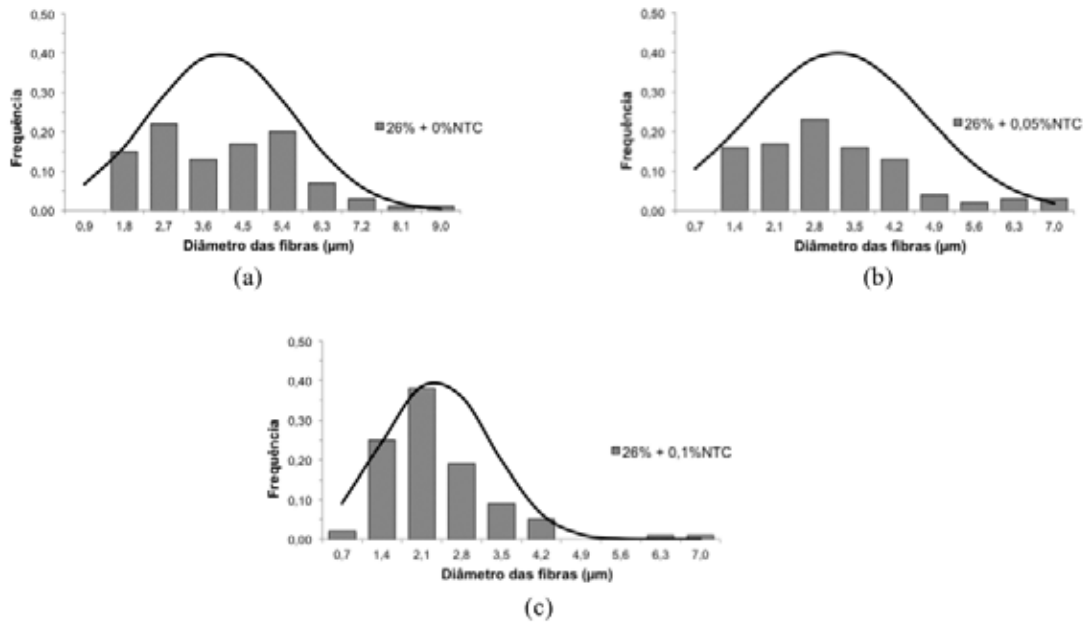
Na análise do diâmetro das fibras foi utilizado o software gráfico ImageJ, tendo sido medidos cem diâmetros escolhidos aleatoriamente por imagem e plotado um histograma da frequência x diâmetro das fibras. A partir dos histogramas obtidos é possível avaliar que não houve formação de fibras em escala nanométrica em nenhuma das condições de processamento. O menor diâmetro médio de fibras obtidas ocorreu na concentração de 24% em massa, especificamente quando adicionada de 0,1% de nanotubos de carbono, onde se obteve os menores diâmetros de fibras e a melhor dispersão destes. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam, os histogramas de distribuição de dimensões das fibras dos compósitos nanoestruturados com concentrações de 24, 26 e 28% em massa, respectivamente. Os diâmetros médios das fibras obtidas foram: 1,36 $\mu\text{m}$  para as mantas com 24% de concentração em massa; 3,0 $\mu\text{m}$  para as mantas com 26% e 2,4 $\mu\text{m}$  para as de 28%.

Figura 19 - Histograma de distribuição de dimensões da fibras dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 24%+0%CNT; (b) 24%+0,05%CNT; (c) 24%+0,1%CNT.



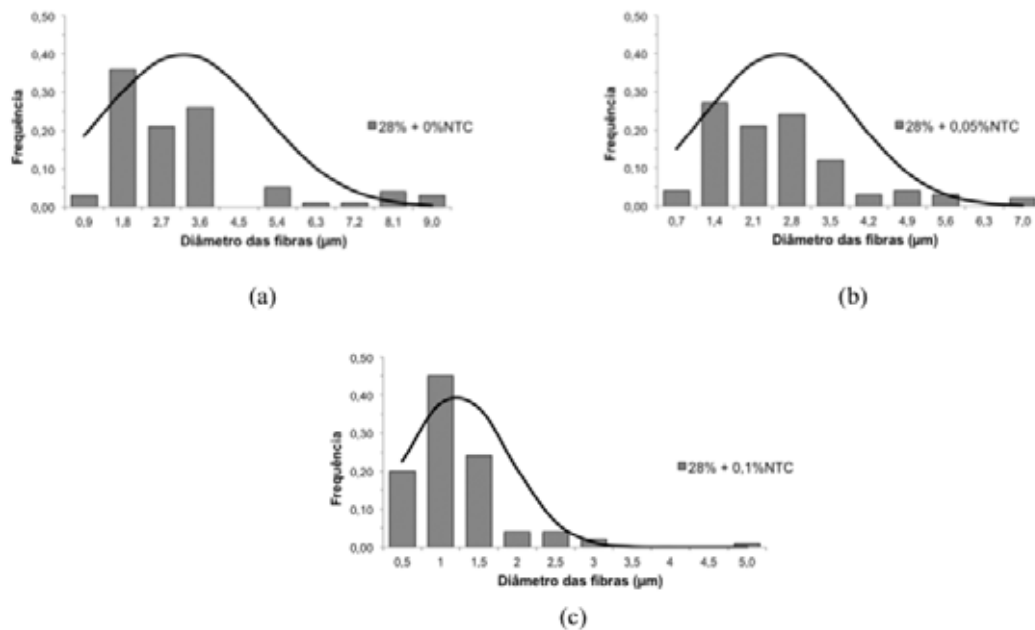
Fonte: Produção do autor

Figura 20 - Histograma de distribuição de dimensões da fibras dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 26%+0%CNT; (b) 26%+0,05%CNT; (c) 26%+0,1%CNT.



Fonte: Produção do autor

Figura 21 - Histograma de distribuição de dimensões da fibras dos compósitos nanoestruturados de PSU/DMAc e CNT : (a) 28%+0%CNT; (b) 28%+0,05%CNT; (c) 28%+0,1%CNT.



Fonte: Produção do autor



## 4.2 Caracterização Reológica

A análise reológica das soluções poliméricas utilizadas na eletrofiação é muito importante uma vez que irá fornecer características do fluido que irá influenciar diretamente na formação do cone de Taylor, estiramento e formação das fibras.

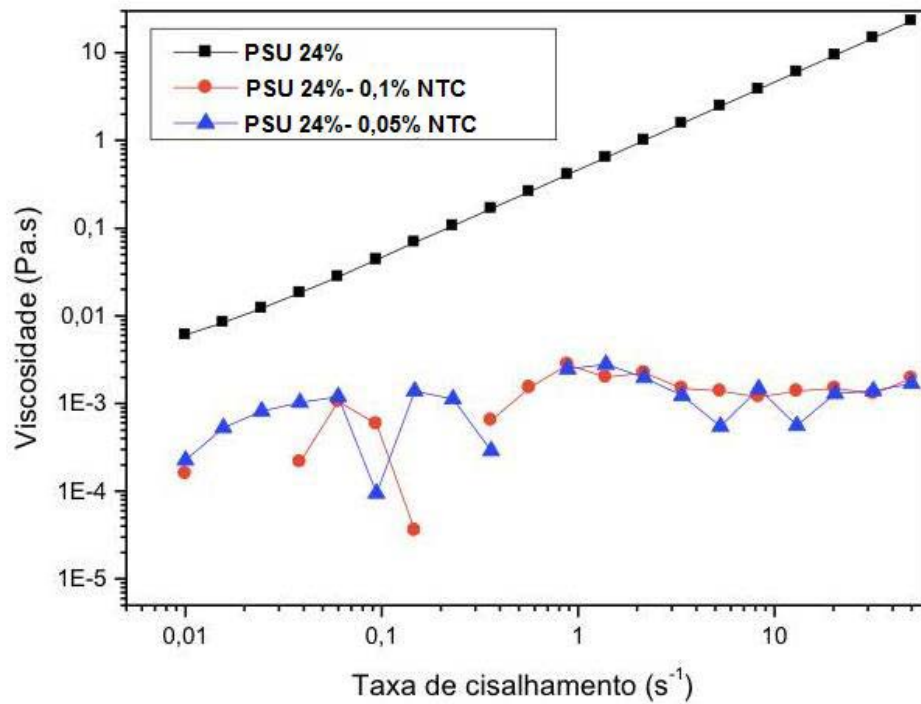
A viscoelasticidade da solução é uma propriedade que se encontra diretamente relacionada à concentração e o peso molecular de uma solução. Para a obtenção de nanofibras uniformes e sem defeitos, uma concentração mínima é requerida, concentração tal qual apresente um certo grau de emaranhamento das cadeias do polímero. Existe uma tendência no aumento do diâmetro das fibras com o aumento da concentração da solução até um valor limite onde a viscosidade é tão elevada que a solução já não flui mais na agulha. Já em concentrações muito baixas a eletrofiação se torna inviável devido a alta instabilidade do jato resultando em má formação das fibras e formação de contas.

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os reogramas (viscosidade x taxa de cisalhamento) das soluções poliméricas utilizadas na eletrofiação com concentrações 24, 26 e 28% em massa, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos, é possível analisar que as soluções puras com as concentrações de 24 e 26% em massa, sem a adição de nanotubos de carbono possui um perfil reológico dilatante, uma vez que a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento, enquanto a com 28% de concentração em massa possui um perfil reológico pseudoplástico (a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento).

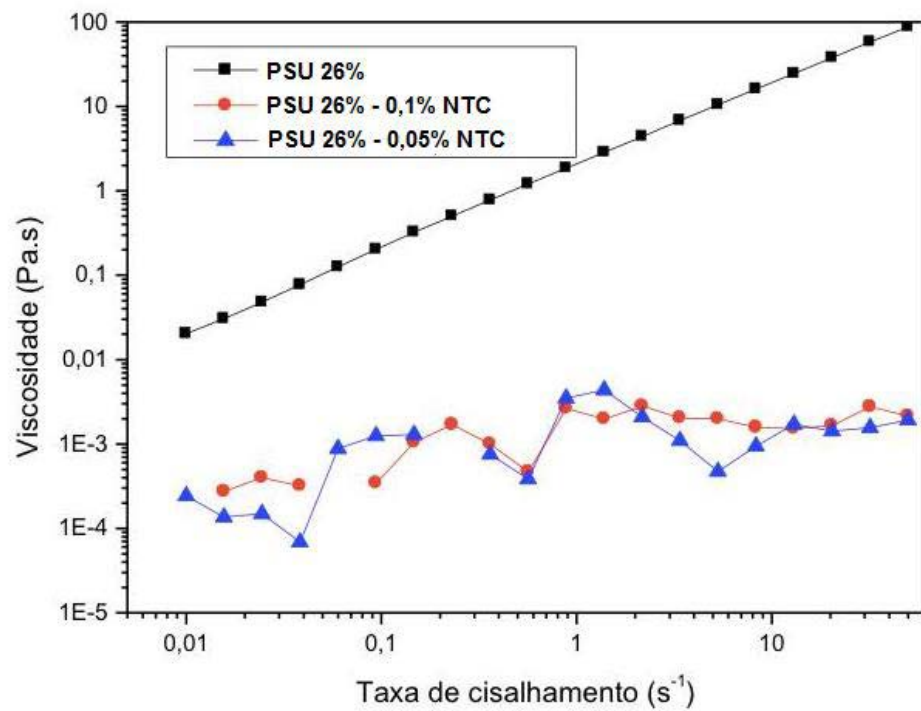
Com a adição de nanotubos em todas as concentrações o fluido fica menos viscoso e mais Newtoniano, ou seja, apresenta um perfil de viscosidade mais constante independente da taxa de cisalhamento. As concentrações de 24% em massa foram as que obtiveram os maiores valores de viscosidade e conseqüentemente a melhor formação de fibras indicando uma viscosidade mais adequada a ser estabelecida como uma condição de processamento favorável. Já a concentração de 28% em massa não se mostrou muito favorável na formação da manta eletrofiada uma vez que houve um grande estiramento das fibras e uma grande formação de contas.

Figura 22 - Reograma PSU concentração 24% em massa.



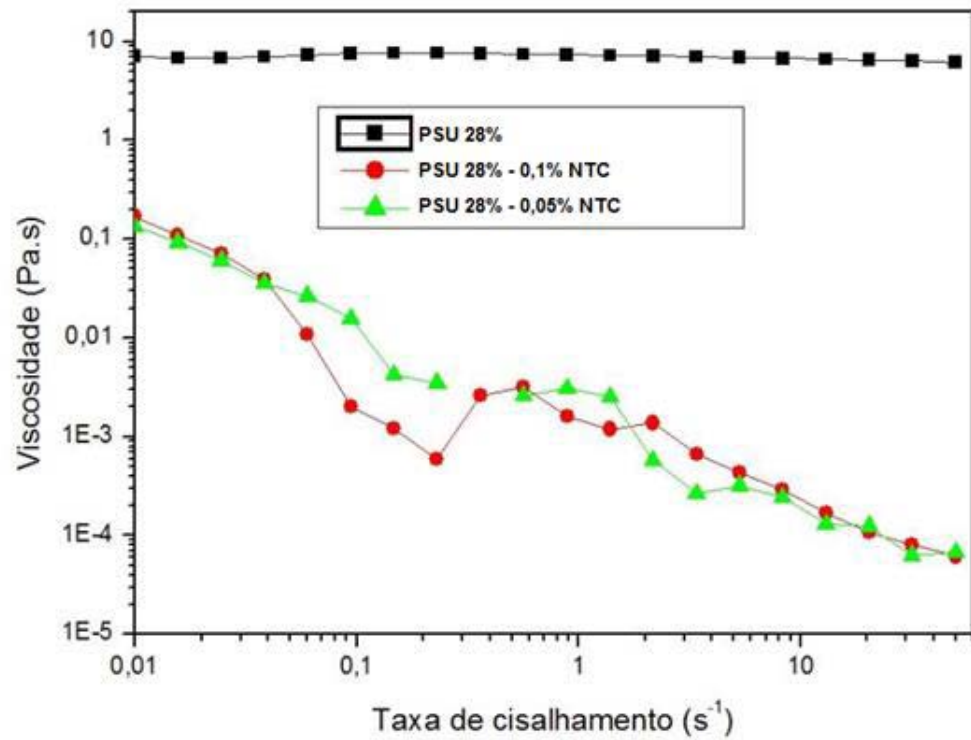
Fonte: Produção do autor

Figura 23 - Reograma PSU concentração 26% em massa.



Fonte: Produção do autor

Figura 24 - Reograma PSU concentração 28% em massa.



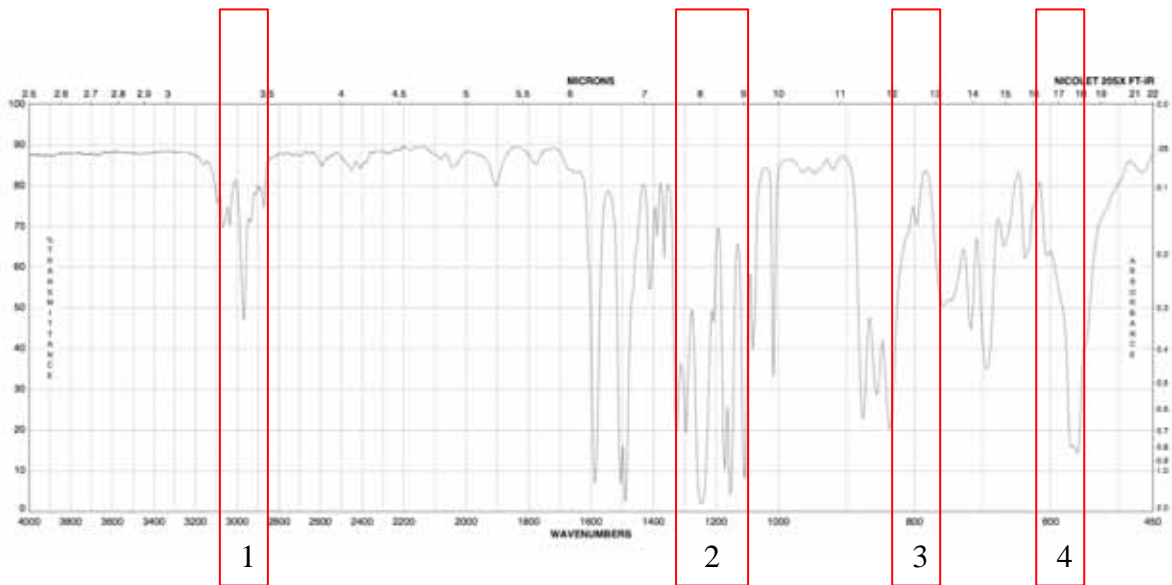
Fonte: Produção do autor

### 4.3 Caracterização Química

#### 4.3.1 Análise FT-IR

A análise de FT-IR foi realizada com o intuito de caracterizar as soluções poliméricas e as mantas eletrofiadas para determinar se houve ou não alteração estrutural após a inversão de fase gerada pela eletrofição. A Figura 25 apresenta o espectrograma FT-IR fornecido pela empresa Sigma-Aldrich da polisulfona.

Figura 25 - Espectro FT-IR Polissulfona.



Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2014).

Conforme pode ser observado o espectro da Figura 25 apresenta como bandas principais:

Banda 1 - Estiramento da ligação O=S=O em  $3100\text{ cm}^{-1}$

Estiramento da ligação C-C em  $2900\text{ cm}^{-1}$

Banda 2 - Estiramento assimétrico da ligação O=S=O em  $1300\text{ cm}^{-1}$

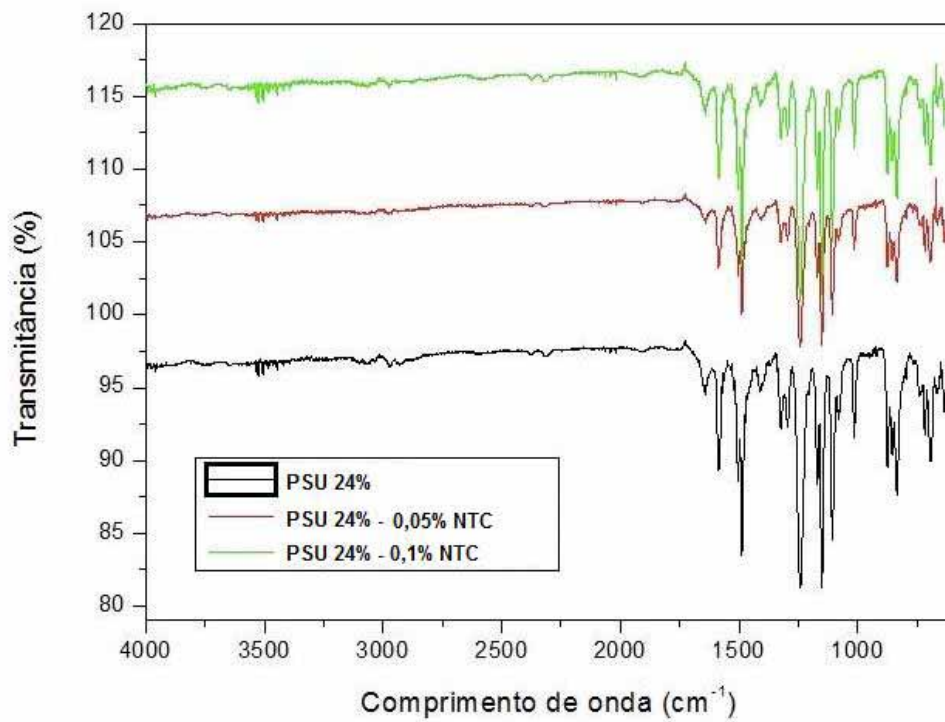
Estiramento simétrico da ligação O=S=O em  $1130\text{ cm}^{-1}$

Banda 3 - Deformação assimétrica da ligação C-S-C em  $770\text{ cm}^{-1}$

Banda 4 - Deformação simétrica da ligação O=S=O em  $550\text{ cm}^{-1}$

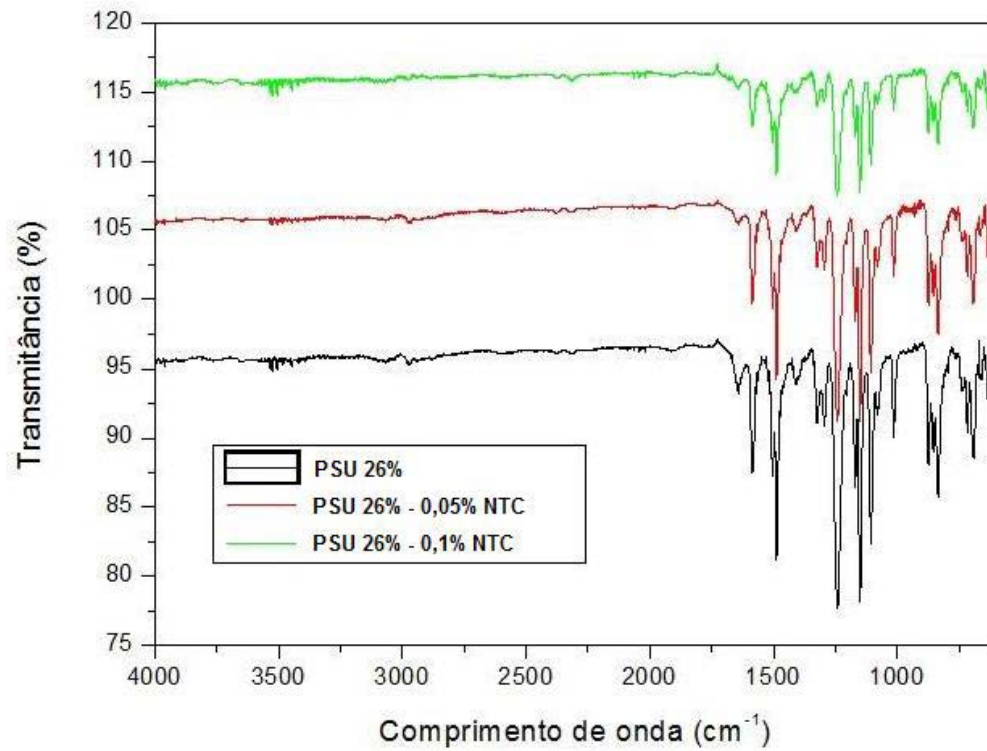
Os espectros fornecido pela Sigma Aldrich (Figura 25) e o obtido a partir das mantas de PSU após a eletrofição (Figuras 26, 27 e 28) apresentam bandas parecidas, evidenciando a não ocorrência de alterações na estrutura química do polímero após a inversão de fase. As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os espectros das mantas eletrofiadas com concentrações 24, 26 e 28% em massa, respectivamente.

Figura 26 - Espectro FT-IR – Mantas eletrofiadas com concentração 24% em massa.



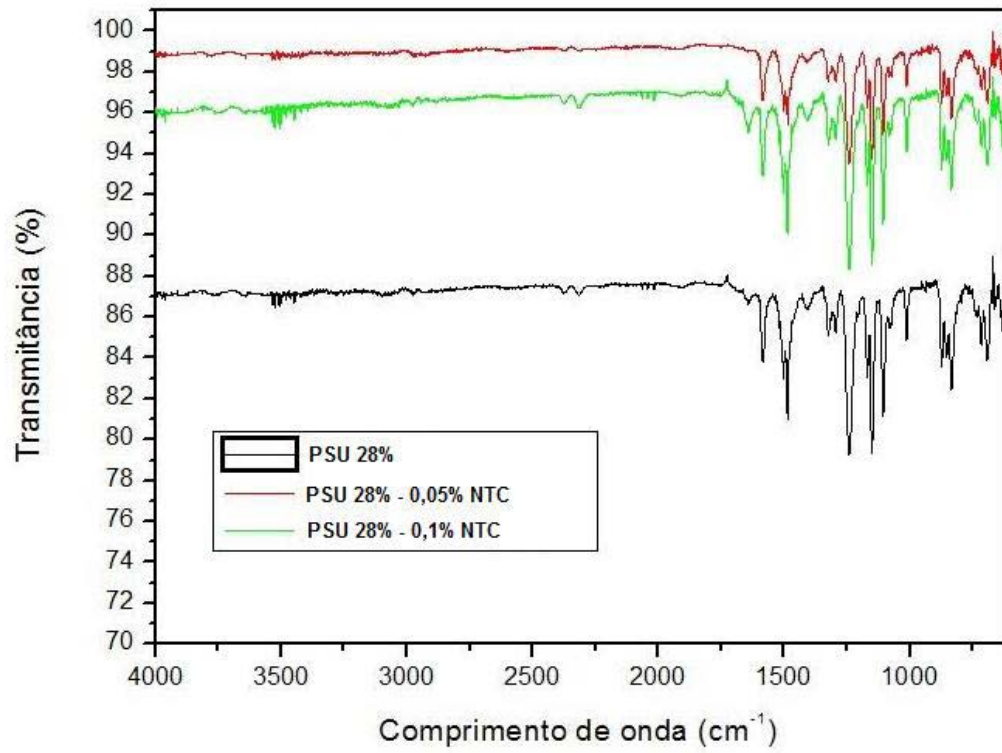
Fonte: Produção do autor

Figura 27 - Espectro FT-IR – Mantas eletrofiadas com concentração 26% em massa.



Fonte: Produção do autor

Figura 28 - Espectro FT-IR – Mantas eletrofiadas com concentração 28% em massa.



Fonte: Produção do autor

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 Conclusões

A partir da análise das micrografias obtidas no MEV foi possível identificar que a melhor concentração para a eletrofiação foi a de 24% em massa independente da concentração de CNTs. Nessa condição houve boa formação de fibras sem a ocorrência de contas e o menor diâmetro foi obtido. Em nenhuma das concentrações foi possível encontrar evidências dos nanotubos de carbono, ou seja não foi possível avaliar se a dispersão através da ponteira ultrassônica foi efetiva.

A caracterização reológica das soluções mostra que soluções sem a adição de nanotubos possuem um perfil reológico dilatante, a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento. Com a adição de nanotubos em todas as concentrações o fluido fica menos viscoso e aproxima mais do comportamento Newtoniano, ou seja, apresenta um perfil de viscosidade mais constante independente da taxa de cisalhamento.

As concentrações de 24% em massa foram as que obtiveram os maiores valores de viscosidade e conseqüentemente a melhor formação de fibras indicando uma viscosidade mais adequada a ser estabelecida como uma condição de processamento favorável. Já a concentração de 28% em massa não se mostrou muito favorável na formação da manta eletrofiada uma vez que houve um grande estiramento das fibras e uma grande formação de contas.

A espectroscopia FT-IR foi útil para provar que o processo de eletrofiação se mostrou eficiente na inversão de fase, ou seja, houve formação de fibras em todas as concentrações utilizadas, sem que houvesse alteração estrutural da polisulfona.

O objetivo de obtenção de fibras em escala nanométrica não foi atingido, em nenhuma das condições estudadas houve a formação de fibras em escala nanométrica. As fibras obtidas apresentaram uma boa distribuição de diâmetros em torno de 2,3 $\mu$ m. Todavia com a realização do presente trabalho foi possível comprovar a efetividade do processo de eletrofiação na obtenção de fibras poliméricas, e a influência das condições de processamento na morfologia das fibras obtidas.

## REFERÊNCIAS

BAYTUBES. Disponível em: [http://aussteller.fleet-events.de/media/578,Product\\_Data\\_Sheet\\_20060818.pdf](http://aussteller.fleet-events.de/media/578,Product_Data_Sheet_20060818.pdf). Data de acesso: 10/12/2014.

BEACHLEY, V.; WEN, X. Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interactions. Charleston, USA, 2010.

BK, Z.; SH, X.; ZK, X.; YY, X. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs). *Compos Sei Technol*, vol 66, p.548-554, 2006.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. India, 2010.

BRASKEN. Nanocompósitos Poliméricos. Disponível em: [http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/palestras\\_tecnicas/Nanocomp%C3%B3sitos%20Polim%C3%A9ricos.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/palestras_tecnicas/Nanocomp%C3%B3sitos%20Polim%C3%A9ricos.pdf) >. Data de acesso: 15/08/2014.

CANEVAROLO, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

COSTA, R. G. F. Eletrofiação de Polímero em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. São Carlos, 2012.

COSTA, R. G. F. Eletrofiação de Polímero em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. São Carlos, 2012.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia :introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo : Artliber, 2006. 208 p.

EBEWELE, R. O. Polymer science and technology. Florida: CRC Press LLC, 1996.

FELIPETTO, E. Processamento de Polímeros. Disponível em: [http://www.tifnet.com.br/disciplinas/polimeros\\_aula\\_01.pdf](http://www.tifnet.com.br/disciplinas/polimeros_aula_01.pdf)>. Data de acesso: 18/05/2014.



FERREIRA, O. P. Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização. Disponível em: <[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_monografias\\_odair\\_nanotubos\\_carbono.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf)>. Data de acesso: 17/05/2014.

FRENOT, A.; CHRONAKIS, I. S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol 8, p. 64-75, 2003.

GUERRINI, L. M. Produção de materiais nanoestruturados pelo processo de eletrospinning para a obtenção de absorvedores de micro-ondas. 2010. Relatório Científico Final – Pós Doutorado. IAE/CTA – Divisão de Materiais. Brasil, 2010.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol 354, p. 1356-1358, 1991.  
O'CONNELL, M. Carbon nanotubes: properties and applications. United States of America: Taylor & Francis Group, 2006

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, vol 49, p. 3187–3204, 2008.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.; LIM, T.; MA, Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda, 2005.

RIBEIRO, B. Estudo da cinética de cristalização e degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/ nanotubos de carbono. Guaratinguetá, 2011.

SAHOO, N. G.; RANA, S.; CHO, J. W.; LI, L.; CHAN, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. Singapore, 2010.

SIGMA-ALDRICH. Polysulfone Data Sheet. Disponível em : <<https://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR002083.PDF>>. Data de acesso: 19/12/2014.

SO, H. H.; CHO, J. W.; SAHOO, N. G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol 43, p.3750-3756, 2007.

SOUZA, J. F. Desenvolvimento de membranas de polisulfona para a imobilização de lipase. Caxias do Sul, 2006.

SPITALSKY, Z.; TESIS, D.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. Patras, Greece, 2009.

TANG, Q.; CHEN, J.; CHAN, Y. C. Effect of carbon nanotubes and their dispersion on thermal curing of polyimide precursors. *Polymer Degradation and Stability*, vol 95, p. 1672-1678, 2010.

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

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia*. São Paulo: Artliber, 2005. 349 p.

ZARBIN, A. J. G. *Química de (nanomateriais)*. *Química nova*, vol.30, no.6, 2007.