

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 25/02/2018.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM "CIÊNCIA DOS MATERIAS"

**Obtenção e caracterização de mantas fibrosas de poli(fluoreto
de vinilideno) (PVDF) com poli(o-metoxianilina) (POMA)
pela técnica de "Solution Blow Spinning"**

DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Ilha Solteira
Fevereiro/2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM "CIÊNCIA DOS MATERIAS"

Obtenção e caracterização de mantas fibrosas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poli(o-metoxianilina) (POMA) pela técnica de "Solution Blow Spinning"

DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira – SP
Fevereiro/2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Oliveira, Danilo de Freitas.
O482o Obtenção e caracterização de mantas fibrosas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com poli(o-metoxianilina) (POMA) pela técnica de solution blow spinning / Danilo de Freitas Oliveira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
67 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2016

Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia

1. PVDF/POMA. 2. Microfibras. 3. Solution blow spinning.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Obtenção e caracterização de mantas fibrosas de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com Poli(o-metoxianilina) (POMA) pela técnica de "Solution Blow Spinning".

AUTOR: DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. MARISELMA FERREIRA
Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC

Ilha Solteira, 25 de fevereiro de 2016

À minha *MÃE*, meu exemplo de guerreira, de humildade e de vencedora. Por todo o suporte, ensinamento e amor, sem o qual eu jamais chegaria onde estou. Por ter me mostrado com a própria vida aquilo que o *Rei Salomão* afirmou do alto de sua sabedoria:

“Mas a vereda do justo é como a luz da aurora que vai brilhando mais e mais até ser dia perfeito.”

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pois tudo que tenho e sou vem dEle. Obrigado Senhor, por mais uma vez me dar a força, a paz, a provisão e a capacidade para alcançar um sonho. Obrigado por não me deixar desistir mesmo em meio aos obstáculos, e por me mostrar sempre que posso confiar plenamente em Ti.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge pela orientação, paciência, ajuda e ensinamentos ao longo desses dois anos. Digo “muito obrigado” no mais amplo sentido da frase, por toda dedicação ao trabalho e toda hombridade fora deste também.

Agradeço as agências de financiamento CAPES e CNPq, por tornar viável essa pesquisa.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge por toda valiosíssima ajuda e por não ter se irritado tanto nas vezes em que pedi para explicar de novo o que devia ter anotado na primeira vez.

Agradeço à Profa. Dra. Darcy H. Fujii Kanda e ao Prof. Dr. Haroldo N. Nagashima, por serem estarem sempre prestes a ajudar e por terem de fato me auxiliado quando precisei.

Agradeço ao Me. Alex Otávio Sanches pelas várias contribuições feitas, pelas conversas sinceras e carregadas de conhecimento, de alguém que é um exemplo para muitos.

Agradeço ao Me. Lincon Zadorosny, quem sem dúvidas me auxiliou desde os primeiros dias no laboratório, e que não poupou compartilhar seus conhecimentos comigo.

Agradeço à grande companheira de sala que ganhei, e que sempre me socorre nas dúvidas de química, de procedimentos (todos anotados em seu “manual”) e até de viagens. Obrigado Me. Eliza Sbrogio Martin, sem dúvida alguém que prezo muito.

Agradeço ao Me. Tiago Cesar Gimenes pela ajuda também desde o início e por deixar o laboratório mais animado com suas histórias.

Agradeço aos membros da banca de qualificação: Profa. Dra. Rosângela da Silva Laurentiz e ao Prof. Dr. Cícero R. Cena da Silva. Muito obrigado pelas excelentes contribuições.

Agradeço a todos que contribuíram nesta jornada, seja com conselhos técnicos ou não. Aos amigos que criei ao longe desse tempo, como a Nádia, Renan, Viviane, Luiz Afonso, Carol, Uilian, Luciano e Éder. E aos que já tinha como o Maykon Cabeça. Muito obrigado de coração a todos vocês.

Agradeço sem dúvidas as amigas que permanecem fiéis desde sempre, e que sem as quais muito disso tudo nem seria possível. Porque vocês, Max e João, estão sempre lá quando preciso e quando não preciso também! Agradeço mesmo, por tudo.

Agradeço aos meus grandes amigos e irmãos, os quais pertencem à minha família celestial, família I.EQ. Muito obrigado por orarem e intercederem por mim sempre, a caminhada também se tornou possível porque sempre pude contar com vocês.

Não poderia deixar de agradecer também mais uma vez à minha mãe, que é minha grande inspiração e meu grande exemplo de pessoa. Obrigado mãe por me amar e por cuidar de mim. Tudo que tenho feito agora é para tentar retribuir todo investimento que fez em mim, tanto de carinho e amor, quanto financeiramente e principalmente com orações. Amo você, Sonia!

Agradeço muito à minha irmã Renata, meu cunhado Celso e meu sobrinho Mateus, vocês também são meus tesouros e bênçãos de Deus em minha vida. Sem vocês isso também não seria possível. Obrigado! Os amo!

Obrigado à toda família Freitas, cujo o lema faz justiça a tudo que são: família é tudo igual, mas a minha é mais legal!

Para fechar com chave de ouro, agradeço à minha linda noiva Thais. Pois é quem sonha comigo, quem tem lutado comigo e quem também irá desfrutar de todas as vitórias que terei. Muito obrigado meu amor por toda cooperação, pelos conselhos, por me acalmar e por estar ao meu lado sempre! Também não sei como chegaria até aqui sem você. Te amo!

RESUMO

Micro e nanofibras poliméricas têm despertado grande interesse de pesquisadores devido as suas potencialidades em diversas aplicações, atribuídas principalmente à grande área superficial destes materiais em associação com as propriedades dos polímeros. Uma das técnicas utilizadas para produção de micro e nanofibras é a *solution blow spinning* (SBS), ou fiação por sopro em solução. Neste trabalho foram obtidas microfibras de blendas de Poli(fluoreto de Vinilideno) (PVDF) e Poli(o-metoxianilina) (POMA), com a POMA em seu estado dopado e não dopado, pela técnica SBS. Para a dopagem da POMA foi utilizado o ácido p-toluenosulfônico (TSA). Obteve-se mantas com concentrações de PVDF/POMA-TSA de até 85/15 (m/m_{total}), e de até 90/10 (m/m_{total}) para PVDF/POMA. Foi possível observar a partir das imagens de MEV que os diâmetros médios das fibras diminuíram com o aumento da concentração de POMA, chegando a 0,22 μm para a maior proporção. Essa variação no diâmetro das microfibras é atribuído a variação da viscosidade da solução que diminui com o conteúdo da POMA na blenda. Os difratogramas de raios X indicaram que tanto a fase α quanto a fase β do PVDF foram obtidas no processo de fiação tanto para o PVDF puro bem como para a blendas, mostrando que o conteúdo de POMA na blenda não altera a fase do PVDF. A condutividade elétrica das fibras aumentou significativamente com a porcentagem de POMA (dopada) na blenda, elevando os valores em até 8 ordens de grandeza e atingindo uma condutividade da ordem de 10^{-4} S/cm para a manta de PVDF/POMA na razão 85/15, em relação a manta de PVDF puro. As mantas da blenda apresentaram boa estabilidade térmica até a temperatura de 200°C.

Palavras-chave: PVDF/POMA, microfibras, solution blow spinning.

ABSTRACT

Micro and polymeric nanofiber have arisen great interest of researchers because of their potential in various applications, mainly attributed to the large surface area of these materials in association to the properties of polymers and polymer blends. One of the techniques used for producing micro and nanofibres is the solution blow spinning (SBS). In this study microfibers of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) and poly (o-methoxyaniline) (POMA) blends were obtained, with POMA in its doped and undoped state, by SBS technique. For POMA doping it was used p-toluenesulfonic acid (TSA). Mats with PVDF / POMA-TSA concentrations of 85/15 (m /m_{total}), and up to 90/10 (m /m_{total}) to PVDF / POMA were obtained. It was possible to observe from SEM images that the average fiber diameters decreased with increasing concentration of POMA, reaching 0,22µm at the highest proportion. The X-ray diffractograms showed that both α phase and β phase of PVDF were obtained in the spinning process. Such phases didn't have their formation affected by the variations on the bend concentration. The electrical conductivity of the fibers increased significantly with the percentage of POMA (doped) in the blend, increasing values up to 10⁸ orders of magnitude and reaching a conductivity of about 10⁻⁴ S/cm for the mats of PVDF/POMA on the reason 85/15. Furthermore, the mats of the blend showed good thermal stability up to the temperature of 200 °C.

Keywords: PVDF/POMA, microfibers, solution blow spinning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Várias aplicações de nanotecnologia no dia-a-dia.....	13
Figura 2: Esquema representativo do aparato experimental da técnica de Eletrofiação.	15
Figura 3: Etapas do processo de eletrofiação.	16
Figura 4: Nanofibras de PVA/Cnf eletrofiadas. Contas em destaque.	17
Figura 5: Esquema representativo do aparato experimental da técnica da técnica solution blow spinning.	18
Figura 6: Esquema representativo do processo de ejeção da solução. Bico da agulha concêntrico ao conector.	19
Figura 7: Manta de nanofibras de PVDF obtida pela técnica de solution blow spinning.	19
Figura 8: Fórmula estrutural do PVDF.	20
Figura 9: Representação esquemática das cadeias de α -PVDF.....	21
Figura 10: Representação esquemática da conformação das cadeias de β –PVDF.	21
Figura 11: Polímeros condutores intrínsecos e seus respectivos valores de condutividade.	23
Figura 12: Representação da estrutura química da polianilina.	24
Figura 13: Representação das formas da PANI e suas respectivas cores.....	25
Figura 14: Estrutura química da PANI dopada com ácido dodecilbenzênico sulfônico.	25
Figura 15: Fórmula estrutural da Poli(o-metoxianilina) (POMA)	26
Figura 16: Esquema representativo da síntese da poli(o-metoxianilina)	29
Figura 17: (a) POMA desdopada (azul); (b) POMA dopada com TSA (verde).	29
Figura 18: (a) Aparato experimental utilizado: Técnica solution blow spinning. (b) Bico de ejeção.....	30
Figura 19: Pastilhas das fibras obtidas por prensagem hidráulica.	33
Figura 20: Esquema representativo do método de duas pontas.	33
Figura 21: Viscosidade das soluções utilizadas para fiação das mantas.	35
Figura 22: (a) Coletor cilíndrico maciço de ferro – sistema anterior. (b) Armação cilíndrica revestida por uma tela perfurada de aço – sistema novo.	35

Figura 23: Foto da manta obtida pela técnica FSS na proporção PVDF/POMA (90/10) (a) com a POMA dopada com TSA e (b) com a POMA não dopada.....	36
Figura 24: (a) Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF puro com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. Na Figura (c) se tem o histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	37
Figura 25: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (97/03) dopada com ampliação de (a) 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	38
Figura 26: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (97/03) não dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	39
Figura 27: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (95/05) dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	40
Figura 28: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (95/05) não dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	41
Figura 29: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (93/07) dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	42
Figura 30: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (93/07) não dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido..	43
Figura 31: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (90/10) dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	44
Figura 32: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (90/10) não dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	45
Figura 33: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (85/15) dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.	46

Figura 34: Micrografia obtida por MEV referente à manta de (a) PVDF puro, (b) PVDF/POMA (90/10) dopada e (c) PVDF/POMA (90/10) não dopada. Todas as imagens estão com um aumento de 30000 vezes.	47
Figura 35: Coletor durante processo de fiação da manta PVDF/POMA (90/10) não dopada, com várias fibras espalhadas em volta do coletor e na parede.....	48
Figura 36: Mantas de (a) PVDF/POMA (97/03) dopada, (b) PVDF/POMA (97/03) não dopada, (c) PVDF/POMA (93/07) dopada e (d) PVDF/POMA (93/07) não dopada. Todas as imagens apresentam um aumento de 400 vezes.	49
Figura 37: (a) Resultado da análise de EDS feito em uma conta da manta de PVDF/POMA 90/10 dopada. (b) Picos característicos de cada elemento contido na amostra.	50
Figura 38: Imagens de MEV da manta de PVDF puro (a) na concentração de 30% e (b) na concentração de 20%, em relaç. Ambas as imagens apresentam um aumento de 400 vezes.	50
Figura 39: Difrátograma da manta de PVDF puro obtido pela técnica solution blow spinning. A deconvolução apresenta os ajustes da curva e dos picos referentes às fases α , β e amorfa.	52
Figura 40: Difrátogramas de raios X das mantas microfibrosas de PVDF puro, de PVDF/POMA dopada nas concentrações de 97/03, 93/07 e 85/15, de PVDF/POMA não dopada na concentração 90/10 e da POMA dopada (50% - TSA) obtida por casting. ..	54
Figura 41: Análise termogravimétrica das mantas microfibrosas de PVDF puro, de PVDF/POMA dopada e não dopada na concentração (90/10) e PVDF/POMA na concentração (85/15) dopada a 50% e 30% com TSA. Os termogramas da POMA não dopada (pó) e da POMA pura (filme por casting) também estão representados. Sendo (a) TGA e (b) DTG.	56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Micro e nanofibras	13
2.2 Obtenção de nanofibras	14
2.2.1 Técnica de eletrofiação	14
2.2.2 Solution Blow Spinning	17
2.3 Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF	20
2.4 Polímeros condutores.....	22
2.5 Polianilina e sua derivada a Poli(o-metoxianilina)	24
2.6 Trabalhos e aplicações das nanofibras	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Materiais	28
3.2 Métodos	28
3.2.1 Síntese da POMA	28
3.2.2 Preparação das blendas	29
3.2.3 Processo de obtenção das fibras	30
3.3 Caracterização.....	32
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	32
3.3.3 Difratomia de Raios X.....	32
3.3.4 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas	32
3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 Formação das mantas.....	34
4.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	36
4.3 Difratomia de raios X	51
4.4 Condutividade elétrica	54
4.5 Análise termogravimétrica.....	56
5. CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores objetivos do homem sempre foi o desenvolvimento tecnológico na busca por inovações que satisfaçam as necessidades humanas nas mais diversas áreas, sendo seu intuito, além do comercial, possibilitar uma melhor qualidade de vida para si mesmo¹. Entretanto, com o passar dos anos as exigências para estes avanços foram aumentando, e assim iniciou-se o desejo pelo desenvolvimento de novos materiais capazes de atender a demanda das inovações, bem como melhorar o desempenho do que já se tinha². Neste aspecto, uma das grandes linhas de pesquisa que se tem hoje é a da Ciência dos Materiais³, na qual a comunidade científica tem se empenhado no estudo e entendimento de materiais existentes, e na criação de novos materiais. O resultado⁴ disso tem sido o avanço tecnológico, bem como o desenvolvimento do conhecimento humano, e seguindo essa linha, muitos materiais como metais e cerâmicas foram amplamente explorados³.

Outro tipo de material em destaque, e que tem sido alvo grande interesse e investimentos nos últimos anos⁵ são os polímeros. Os polímeros, basicamente, são materiais formados por macromoléculas de alta massa molar, cuja estrutura molecular é formada pela repetição de unidades conhecidas como “meros”, os quais se repetem ao longo da cadeia em até dezenas de milhares⁶. Os polímeros tem sua grande importância devido ao fato de serem encontrados na natureza, e por também serem materiais facilmente sintetizados em laboratório. Além disso, possuem atrativas propriedades mecânicas e fácil processabilidade, o que permite que suas características possam ser modificadas ou potencializadas de acordo com o que se deseja como produto final⁷. As propriedades mecânicas dos polímeros são vantajosas e altamente exploradas nos dias atuais, muitos materiais que antes eram produzidos com madeiras, ferros, vidros, hoje podem ser substituídos por polímeros que um material mais barato, possível de fabricação em elevada devido à sua fácil processabilidade e baixo custo, e com propriedades mecânicas ajustáveis⁷.

Os polímeros são classificados basicamente em três tipos: os plásticos, os elastômeros e as fibras, e dentre essas classes uma infinidade de produtos é obtida. Sua utilização é tão comum atualmente, que este tipo de material já é encontrado em embalagens⁸, vestimentas⁹, utensílios domésticos¹⁰, no ramo automobilístico¹¹ e até nas áreas de computação⁷, medicina¹² e construção civil¹³.

Nas últimas duas décadas a produção de fibras poliméricas da ordem de centenas de nanômetros tem recebido bastante destaque^{14,15}, as micro ou nanofibras, como são chamadas, tem alavancado pesquisas nas mais diversas áreas devido ao seu grande potencial de aplicação

em diversas áreas tecnológica e de saúde. As micro e nanofibras. As microfibras poliméricas apresentam como vantagem uma grande área superficial, o que potencializa a sua superfície de contato quando comparadas com as fibras em escalas maiores. Este fato se deve a seu diâmetro que é muito reduzido em relação ao comprimento, possibilitando que haja um maior número de fibras em um mesmo volume do material. Nesse cenário, algumas técnicas^{16,17,18} vem sendo utilizadas para a fabricação dessas fibras, dentre elas se destacam as técnicas *electrospinning* ou eletrofiação, e a *solution blow spinning* (fiação por sopro em solução), as quais usam conceitos semelhantes, mas propriedades distintas no processo de fiação das micro e nanofibras.

Com vários polímeros estudados e desenvolvidos, o grande passo hoje tem sido não apenas utilizar-se das características de um polímero para uma determinada função, mas sim trabalhar na agregação de mais de um polímero para produção de um material, ou seja, grande parte dos estudos em polímeros têm sido voltada para a fabricação de blendas e compósitos^{19,20,21}. Por meio da mistura de polímeros (blendas) que apresentam diferentes propriedades, é possível obter um produto final com as combinações dos polímeros individuais. A fabricação de micro e nanofibras a partir de blendas poliméricas é um dos grandes alvos de pesquisas hoje devido à diversidade de aplicações que se pode obter²².

Portanto, devido ao grande potencial de pesquisa e desenvolvimento desta área, bem como o interesse de estudar e promover corroborações no assunto, o presente trabalho teve o objetivo de produzir microfibras de uma mistura de dois polímeros: o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e a poli(o-metoxianilina) (POMA). Essa mistura foi planejada na intenção de trabalhar com as ótimas propriedades mecânicas do PVDF juntamente com o potencial de condução elétrica da POMA, entre outros fatores que serão discutidos adiante. Assim, o objetivo foi utilizar a técnica *solution blow spinning* (SBS) para obter mantas microfibras de PVDF/POMA com a POMA dopada com TSA e não dopada, e estudar como se dá a variação das propriedades elétricas, mecânicas e estruturais das fibras com a variação da concentração de POMA, visando sua aplicação como sensores e membranas (filtros). Destaca-se ainda que a produção de mantas fibrosas com essa blenda obtida a partir da técnica SBS não foi encontrada na literatura até o momento, caracterizando como um trabalho inédito.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se deste trabalho que objetivo de se obter as mantas microfibras da blenda PVDF/POMA, com a POMA dopada e não dopada, pela técnica de fiação por sopro em solução foi atingido. A concentração máxima de POMA dopada para a obtenção das mantas foi de 15%, e de 10% para a não dopada, entretanto nesses dois casos muitas fibras são espalhadas para fora do coletor, necessitando-se de muito mais solução para se ter fibras mais grossas. Apesar de não ter uma condutividade tão alta como a manta PVDF/POMA (85/15), a manta de PVDF/POMA (90/10) é que apresentou as melhores propriedades com a POMA dopada. Pois praticamente todas as fibras são coletadas, resultando em maior produtividade. Além disso, apresenta fibras com diâmetro semelhante ao da manta com maior teor POMA, ou seja, essas mantas apresentam grande área superficial. Já para a POMA não dopada, se obtém uma manta estável até a concentração (93/07).

Constatou-se que para um aumento da concentração de POMA na blenda os diâmetros médios das fibras diminuem (variando de 2,51 μm à 0,22 μm), devido a redução da viscosidade da solução. Sendo que o tamanho dos diâmetros tendem a se estabilizar para concentrações maiores que 10% de POMA.

Os difratogramas ilustraram a presença das fases α e β do PVDF nas mantas. Além disso, notou-se que a concentração de POMA até 15% não afetou a formação dessas fases nos dois casos, embora o difratograma da manta com maior concentração de POMA dopada apresentou um leve alargamento do ombro do pico em $2\theta=17,5$. Com base nos termogramas obtidos também foi possível constatar que a estabilidade térmica da manta de PVDF/POMA fica menos estável que a do PVDF puro ($\sim 400^\circ\text{C}$), fato que credita-se à concentração de POMA e do dopante. Entretanto esses resultados apontaram que as mantas apresentaram boa estabilidade até a temperatura de aproximadamente 200°C .

A condutividade elétrica das mantas medida por meio da técnica de duas pontas apresentou um aumento de 8 ordens de grandeza, quando compara com o PVDF puro. A maior condutividade da manta ocorreu para uma concentração de 15% de POMA com uma relação de 50% de TSA, atingindo uma condutividade de 10^{-4} S/cm. Notou-se que a condutividade da manta já se torna significativa com a concentração de 7% de POMA. Conclui-se também que a porcentagem de dopagem da POMA promove variações significativas na condutividade da manta também.

REFERÊNCIAS

-
- [1] NAVARRO, Rômulo Feitosa. A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 1, n. 1, p. 01-11, 2006.
- [2] HAHN, Sookap. Os papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável. **Estudos Avançados**, v. 8, n. 20, p. 36-42, 1994.
- [3] CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [4] DOBRZAŃSKI, L. A. Significance of materials science for the future development of societies. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, n. 1, p. 133-148, 2006.
- [5] KAROLEWICZ, Bożena. A review of polymers as multifunctional excipients in drug dosage form technology. **Saudi Pharmaceutical Journal**, 2015
- [6] CANEVAROLO, SEBASTIÃO V. JR. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2002.
- [7] PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A. C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da UNIFEFE**, v. 1, n. 09, 2011.
- [8] SPINACÉ, S. M. A.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.
- [9] ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- [10] WONGTSCHOWSKI, P. Indústria química. **Ed. Edgard Blücher**, 1999.
- [11] HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003
- [12] TSURUTA, T. Biomedical applications of polymeric materials. CRC, 1993.
- [13] BAKIS, C., BANK, L. C., BROWN, V., COSENZA, E., DAVALOS, J. F., LESKO, J. J., TRIANTAFILLOU, T. C. Fiber-reinforced polymer composites for construction-state-of-the-art review. **Journal of Composites for Construction**, v. 6, n. 2, p. 73-87, 2002.
- [14] LLORENS, E.; ARMELIN, E.; MADRIGAL, M. P. D. M.; M.; VALLE, L. J.; ALEMÁN, C.; PUIGGALÍ, J. Nanomembranes and nanofibers from biodegradable conducting polymers. **Polymers**, v. 5, n. 3, p. 1115-1157, 2013.

-
- [15] GILMORE, Charles M. Fundamentals and Applications of Micro-and Nanofibers. **MRS BULLETIN**, v. 40, p.87-88, 2015.
- [16] RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216, 1996.
- [17] DZENIS, Y. SPINNING CONTINUOUS FIBERS FOR NANOTECHNOLOGY. **Science**, v. 304, n. 5679, p. 1917-1919, 2004.
- [18] COSTA, R. G.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. D. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação teórica. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 170- 177, 2012.
- [19] KOUSAALYA, A. B.; BIDDAPPA, B. I.; RAI, S.; PILLA, S. Mechanical performance of poly (propylene carbonate)-based blends and composites. In: **Elsevier Inc.** 2015.
- [20] NUNES-PEREIRA, J.; COSTA, C. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends. **Journal of Power Sources**, v. 281, p. 378-398, 2015.
- [21] KRUTOF, A.; HAWBOLDT, K. Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 406- 419, 2016.
- [22] SRIDHAR, R.; LAKSHMINARAYANAN, R.; MADHAIYAN, K.; BARATHI, V. A.; LIM, K. H. C.; RAMAKRISHNA, S. Electrosprayed nanoparticles and electrospun nanofibers based on natural materials: applications in tissue regeneration, drug delivery and pharmaceuticals. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 3, p. 790-814, 2015
- [23] HUANG, Z. M.; ZHANG, Z. Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
- [24] SONG, J.; GUO, X. SrTi_{0,65}Fe_{0,35}O₃ nanofibers for oxygen sensing. **Solid State Ionics**, v. 278, p. 26-31, 2015.
- [25] LI, H. Y.; YANG, H.; GUO, X. Oxygen sensors based on SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-δ} thick film with MgO diffusion barrier for automotive emission control. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 213, p. 102-110, 2015.
- [26] NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. **Journal of Membrane Science**, v. 73, n. 1, p. 25-35, 1992.

-
- [27] GIBSON, P.; SCHREUDER-GIBSON, H.; RIVIN, D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. **Colloids and Surfaces A: Physic chemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 187, n. 1, p. 469-481, 2001.
- [28] RIBOLDI, S. A.; SAMPAOLESI, M.; Neuenschwander, P.; Cossu, G.; Mantero, S. Electrospun degradable polyesterurethane membranes: potential scaffolds for skeletal muscle tissue engineering. **Biomaterials**, v. 26, n. 22, p. 4606-4615, 2005.
- [29] KHIL, M.S.; BHATTARAI, S. R.; KIM, H.Y.; KIM, S. Z.; LEE, K. H. Novel fabricated matrix via electrospinning for tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 72, n. 1, p. 117-124, 2005.
- [30] DHANDAYUTHAPANI, B.; YOSHIDA, Y.; MAEKAWA, T.; KUMAR, D. Polymeric scaffolds in tissue engineering application: a review. **International Journal of Polymer Science**, v. 2011, 2011.
- [31] BALL, C., KROGSTAD, E., CHAOWANACHAN, T., WOODROW, K. A. Drug-eluting fibers for HIV-1 inhibition and contraception. **PLoS One**, v. 7, n. 11, p. e49792, 2012.
- [32] ABRIGO, M.; KINGSHOTT, P.; MCARTHUR, S. L. Electrospun Polystyrene Fiber Diameter Influencing Bacterial Attachment, Proliferation, and Growth. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 14, p. 7644-7652, 2015.
- [33] BENDAHO, A.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 46, n. 4, p. 609-620, 2010.
- [34] COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e perspectivas. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.
- [35] FOMHALS, A. **Artificial fober construction**. Patente US210933, 1938.
- [36] THERON, S. A.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. **Polymer**, v. 45, n. 6, p. 2017-2030, 2004.
- [37] BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fibers fabrication technique. **Biootechnology Advances**, Oxfröd, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.

-
- [38] ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli (fluoreto de vinilideno)-PVDF obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- [39] LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials*, **Weinheim**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.
- [40] FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 1999.
- [41] MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H., ITO, E. N., GREGOSRKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFERMAN, R. D., IMAM, S. H. Electrospun nanofibers of poly (vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, n. 3, p. 231-242, 2008.
- [42] MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. **Solution blow spinning**. 2010. US Patent, 0062.08
- [43] MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H.C. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- [44] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física: gravitação, ondas e termodinâmica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- [45] ZHANG, M.; ZHANG, A.; ZHU, B.; DU, C.; XU, Y. Polymorphism in porous poly(vinylidene fluoride) membranes formed via immersion precipitation process. **Journal of Membrane Science**. v. 319, p. 169-175, 2008.
- [46] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; FILHO, R. G. Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 19, n.3, p. 183-189, 2009.
- [47] LOVINGER, A. J. Poly (vinylidene fluoride). In: **Developments in crystalline polymers—1**. Springer Netherlands, 1982. p. 195-273.
- [48] BACHMAN, M. A.; LANDO, J. B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*. v. 14, p. 40-46, 1981.

-
- [49] SILVA, R. L. **Influência do substrato e do solvente na cristalização do poli(fluoreto de vinilideno)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.
- [50] MILLER, R. L.; RAISONI, J. Single crystals of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. v. 14, p. 2325-2326, 1976.
- [51] GAL'PERIN, Y. L.; STROGALIN, Y. V.; MLENIK, M. P. Crystal structure of polyvinylidene fluoride. **Polymer Science U.S.S.R.** v. 7, p. 1031-1039, 1965.
- [52] WANG, X.; ZHANG, L.; SUN, D.; AN, Q.; CHEN, H. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method. **Desalination**. v. 236, p. 170-178, 2009.
- [53] THÜRMER, M. B.; POLETTO, P.; MARCOLIN, M.; FERREIRA, D. G.; ANDRADE, M. Z. **Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli (fluoreto de vinilideno) suportadas em poliéster-i**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.
- [54] OGEDA, T. L. **Ângulo de contato**. São Carlos: Usp, 2010. 6 p.
- [55] SIMIELLI, E.R. Aspectos históricos de ciência e tecnologia de polímeros no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 4, p. 6-8, 1998.
- [56] MATTOSO, LUIZ HENRIQUE C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [57] STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of electroceramics**, New York, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
- [58] SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. R.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W. & HEEGER, A. J.; Electrical conductivity in doped polyacetylene, **Physical Review Letters**, v.17, p. 1098, 1977.
- [59] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, São Carlos, v. 11, p. 13-18, 2000.
- [60] PADILLA, R. M. A. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina**. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [61] MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Efeito das condições de preparação na condutividade elétrica de blendas de PVDF com POMA. **Polímeros**, Brasil, v. viii, n.3, p. 72-78, 1998.

-
- [62] MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Electroactive blends of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives. **Polymer** (Guildford) , USA, v. 36, n.2, p. 245-249, 1995.
- [63] MARTINS, J. N. Nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno)/polianilina/nanotubos de carbono; Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- [64] MACDIARMID, A. G. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001.
- [65] IBALDO, A. P. **Estudo de materiais, estruturas de dispositivos e fenômenos de transporte em sistemas fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânico**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- [66] GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; SANTOS, D. P.; MALMONGE, L. F. Compósitos de borracha natural com polianilina. **POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA**, v. 17, n. 2, p. 93, 2007.
- [67] LI, Q.; CHEN, Y.; LEE, D. J.; LI, F.; KIM, H. Preparation of Y-zeolite/ CoCl₂ doped PVDF composite nanofiber and its application in hydrogen production. **Energy**, v.38, p. 144-150, 2012.
- [68] KANG, G. D.; CAO, Y. M. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—A review. **Journal of Membrane Science**, v.463, p.145-165, 2014.
- [69] PENDERGAST, M. M.; HOEK, E. M. A review of water treatment membrane nanotechnologies, **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 1946–1971, 2011.
- [70] LIAO, Y.; WANG, R.; TIAN, M.; QIU, C.; FANE, A. G. Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 425, p. 30-39, 2013.
- [71] Weber, N.; Lee, Y. S.; Shanmugasundaram, S.; Jaffe, M.; Arinzeh, T. L. Characterization and in vitro cytocompatibility of piezoelectric electrospun scaffolds, **Acta Biomater**, v.9, p. 3550–3556, 2010.
- [72] ZHANG, Y.; LIM, C. T.; RAMAKRISHNA, S.; HUANG, Z. M. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, n. 10, p. 933-946, 2005.

-
- [73] HUANG, Z. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 63, p. 2223–2253, 2003.
- [74] WEBER, N.; LEE, Y. S.; SHANMUGASUNDARAM, S.; JAFFE, M.; ARINZEH, T. L. . Characterization and in vitro cytocompatibility of piezoelectric electrospun scaffolds. **Acta biomaterialia**, v. 6, n. 9, p. 3550-3556, 2010.
- [75] ZHONG, Z.; CAO, Q.; JING, B.; WANG, X.; LI, X.; DENG, H. Electrospun PVdF–PVC nanofibrous polymer electrolytes for polymer lithium-ion batteries. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 1, p. 86-91, 2012.
- [76] KOCHERVINSKII, V. V. Specifics of structural transformations in poly (vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers in high electric fields. **Polymer Science Series C**, v. 50, n.1, p. 93-121, 2008.
- [77] SIROHI, J.; CHOPRA, I. Fundamental understanding of piezoelectric strain sensors. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 11, n.4, p. 246-257, 2000.
- [78] SHARMA, T.; JE, S. S.; GILL, B.; ZHANG, J. X. Patterning piezoelectric thin film PVDF– TrFE based pressure sensor for catheter application. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 177, p. 87-92, 2012.
- [79] MERLINI, C.; BARRA, G. M. D. O.; RAMÔA, S. D. A. D. S.; CONTRI, G.; ALMEIDA, R. D. S.; D’ÁVILA, M. A.; SOARES, B. G. Electrically conductive polyaniline-coated electrospun poly (vinylidene fluoride) mats. **Frontiers in Materials**, v. 2, p. 14, 2015.
- [80] SARVI, A.; CHIMELLO, V.; SILVA, A. B.; BRETAS, R. E. S.; SUNDARARAJ, U. Coaxial electrospun nanofibers of poly (vinylidene fluoride)/polyaniline filled with multi-walled carbon nanotubes. **Polymer Composites**, v. 35, n. 6, p. 1198-1203, 2014.
- [81] ABREU, M.; MONTAÑEZ, S.; PINTO, N. J. Electrospun composite nanofibers of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/polyaniline-polystyrene sulfonic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 3640-3644, 2011.
- [82] SHIN, M. K.; KIM, Y. J.; KIM, S. I.; KIM, S. K.; LEE, H.; SPINKS, G. M.; KIM, S. J.; Enhanced conductivity of aligned PANi/PEO/MWNT nanofibers by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, p. 122-126, 2008.

-
- [83] Wu, J. C. C.; Ray, S.; Gizdavic-Nikolaidis, M.; Uy, B.; Swift, S.; Jin, J.; Cooney, R. P. Nanostructured bioactive material based on polycaprolactone and polyaniline fiberscaffolds. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 41-50, 2014.
- [84] MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. Electrically pressure sensitive poly (vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, n.30, p. 15749-15758, 2014.
- [85] MALMONGE, L. F. **Preparação e Caracterização de Blendas de Poli(Fluoreto de Vinilideno) com Polianilinas**. São Carlos, 1996. 80p. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [86] Malmonge, L. F.; Mattoso, L. H. C.; *Polymer*. 1995, 36, 245.
- [87] DA SILVA, A. B. **Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do Poli (fluoreto de vinilideno)**. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, São Carlos, 2010.
- [88] LEI X.; GUO, X.; ZHANG, L.; WANG, Y.; SU, Z. J. Synthesis and properties of novel conducting polyaniline copolymers. **Applied of Polymer Science**, v. 103, n. 1, p. 140-147, 2007.
- [89] GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. **American Journal of Polymer Science**, Rosemead, v. 2, n. 2, p. 5-13, 2012.