



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".

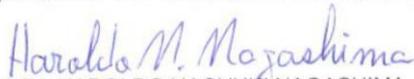
AUTOR: DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

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(ometoxianilina) (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 0,22 μ m 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: Difratoograma 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: Difratoogramas de raios X das mantas microfibras 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 microfibras 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.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Micro e nanofibras

Os nanomateriais em geral não tem chamado atenção por acaso, as pesquisas nesta área tem aumentado muito nos últimos anos devido à grande abrangência de aplicações empregadas a estes materiais²² (Figura 1). A este fato se atribui a vantagem de se trabalhar em escalas tão pequenas quanto ao tamanho de vírus e bactérias, ou seja, em tamanhos menores que ao de células biológicas. Assim, tornou-se possível fazer controle e corrigir alguns defeitos estruturais que antes nem mesmo podiam ser observados²³.

Figura 1: Várias aplicações de nanotecnologia no dia-a-dia.



Fonte: Adaptado de Sridhar, R. et al.²²

As nanofibras fazem parte desta categoria. Sua característica principal é sua grande área superficial, a qual se resume na quantidade maior de fibras que se tem em um mesmo volume quando comparadas às fibras de escalas maiores²³. Além disso, o grande interesse pelas nanofibras também se remete à diversidade das propriedades poliméricas, pois a grande vantagem de se trabalhar com polímeros é a possibilidade de alterar suas propriedades mediante a alterações nos métodos de processamento e síntese dos mesmos. Assim é possível obter-se produtos com características diferentes mesmo com um único polímero. Entretanto, os recursos não terminam aí, pois ainda é possível se fazer blendas com dois ou mais polímeros. Esta combinação permite obter mantas fibrosas com propriedades cada vez mais

interessantes, assim, muitos estudos voltados a diversas aplicações hoje tem sido feitos utilizando-se essa possibilidade. Na área tecnológica, por exemplo, pesquisadores tem desenvolvido mantas nanofibrosas para utilização em sensores^{24,25} de pressão com grande sensibilidade, devido à maior área superficial que essas fibras apresentam, resultando conseqüentemente em um ganho de superfície de contato. Filtros com alta eficiência em filtragem^{26,27} também tem se aproveitado dessa propriedade, além do fato da alta porosidade que as fibras apresentam. Um importante destaque tem sido dado também para a área de medicina, na qual diversos trabalhos de materiais nanofibrosos tem sido desenvolvidos. Entre eles, as fibras têm sido testadas para fins cirúrgicos, reparativos e preventivos, tais como: suporte para crescimento de células^{28,29} e tecido ósseo³⁰, liberação controlada de drogas³¹ e até como ação antimicrobiana³². Isso é possível a partir do uso de polímeros biocompatíveis, com fibras e poros na ordem de grandeza nanométrica.

2.2 Obtenção de nanofibras

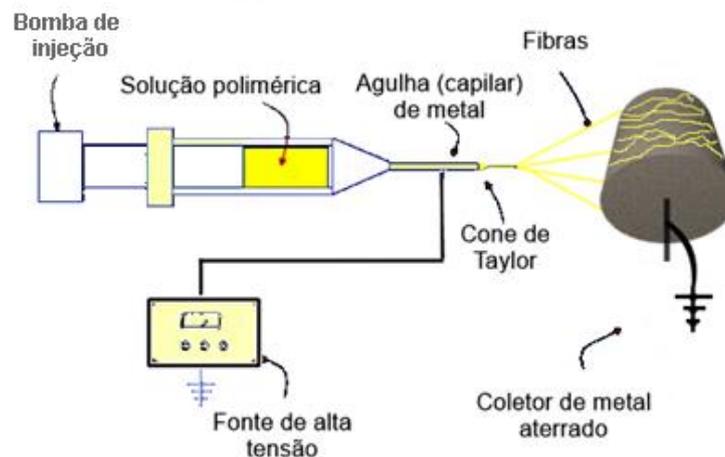
Nanofibras podem ser obtidas na forma de pequenas fibrilas mediante processos químicos em alguns polímeros³³, entretanto existem também alguns processos físicos que podem promover a formação das nanofibras e com algumas vantagens em relação aos processos puramente químicos. No segundo caso o resultado pode ser obtido na forma de mantas fibrosas com grande área e baixo custo de produção. Para a obtenção dessas mantas constituídas de micro e nanofibras destaca-se atualmente duas técnicas: a *Electrospinning* (eletrofiação) e a *Solution Blow Spinning* (fiação por sopro em solução).

2.2.1 Técnica de eletrofiação

A técnica de eletrofiação ainda é a mais utilizada para se produzir as nanofibras, sendo considerada uma técnica eficiente, simples, e que comporta uma grande variedade de polímeros³⁴. Embora patenteada desde 1938 por Formhal³⁵, essa técnica ficou sem grande utilização até metade da década de 90, quando foi então retomada por Doshi e Reneker¹⁶, muito em função dos avanços das pesquisas em nanotecnologia. Assim, muitos trabalhos^{14,18,22,23} tem sido publicados com a utilização desta técnica. A eletrofiação na verdade é uma técnica que consiste de três elementos básicos³⁶: uma fonte de alta tensão, um coletor

metálico aterrado e uma seringa com bico também de metal, a qual contém a solução polimérica a ser fiada. Na Figura 2 pode-se observar o esquema representativo da eletrofiação. A solução polimérica é ejetada a uma taxa constante utilizando-se uma bomba de injeção acoplada a uma seringa, a qual contém uma agulha metálica conectada a uma fonte de alta tensão. A tensão aplicada varia de 5kV até 30kV, e o sistema ainda deve possuir um coletor metálico³⁷ aterrado, para que se forme um campo elétrico na região entre o bico da agulha e o coletor. Deste modo, a solução carregada eletricamente será arrastada por esse campo elétrico até se depositar no coletor. A distância entre o bico da agulha e o coletor é chamada de “distância de trabalho” e também é um parâmetro importante nesta técnica.

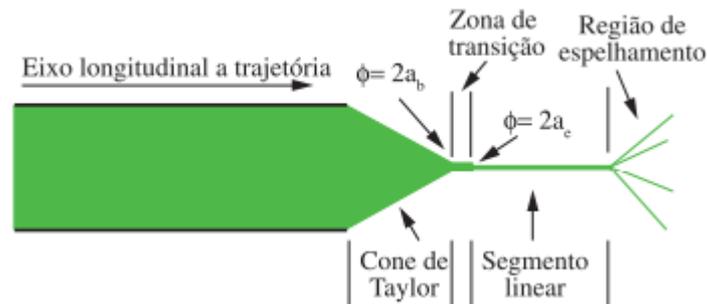
Figura 2: Esquema representativo do aparato experimental da técnica de Eletrofiação.



Fonte: Próprio autor

A Figura 3 é uma representação da transição da solução polimérica saindo da agulha até seu estiramento máximo, nela pode-se ver que logo no bico a solução forma um cone denominado cone de Taylor. Esse cone se forma devido ao balanceamento de forças entre a tensão superficial e a tensão elétrica³⁴, pois a medida em que a tensão elétrica é aumentada a tensão superficial vai sendo vencida e a solução vai sofrendo um estiramento. A partir do momento em que a tensão superficial é de fato superada (ponto nomeado como tensão crítica) a solução passa a transitar como um segmento linear aproximadamente cilíndrico. Com a alteração da geometria do jato no ato do estiramento, ocorre na solução uma redistribuição das cargas, e a tensão superficial é novamente superada pela força elétrica resultando no espalhamento da solução estirada. No trajeto até o coletor, o solvente é totalmente (ou parcialmente) evaporado e as fibras então depositadas no coletor.

Figura 3: Etapas do processo de eletrofiiação.

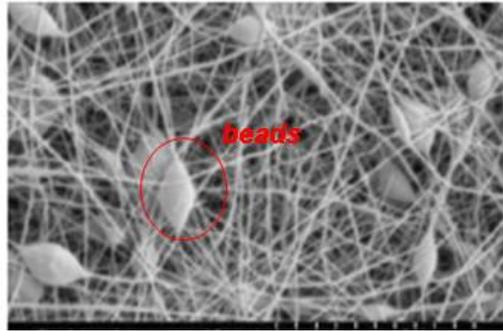


Fonte: Medeiros¹⁸

Para Reneker¹⁶, a força motriz do processo é unicamente a força elétrica, entretanto, a tensão elétrica não é o único parâmetro a ser cuidado para que a membrana fibrosa possa ser formada. Alguns trabalhos posteriores^{36,38} apresentaram a importância também da distância de trabalho, da massa molecular do polímero, da condutividade e constante dielétrica do solvente, taxa de injeção, velocidade de rotação do coletor, mas principalmente da concentração da solução polimérica. O controle desses parâmetros não interfere apenas na formação ou não da membrana, mas também na morfologia das fibras, como por exemplo no seu diâmetro, rugosidade etc³⁶.

Defeitos nas fibras também podem aparecer e o mais comum é o aparecimento de algumas contas³⁹ (no inglês *beads*), espalhadas ao longo das fibras como se fossem gotas esféricas e provocadas muito em função da tensão superficial não superada e uma má evaporação do solvente. O que ocorre neste caso é que para que a fibra se forme de maneira eficiente é necessário que a solução polimérica seja estirada, fato que ocorre quando a tensão superficial do solvente é vencida pela pressão do ar e subsequentemente o solvente evapora³⁹. Entretanto, caso a tensão superficial seja muito alta e a evaporação do solvente não ocorra de modo efetivo, a fibra pode até mesmo depois de ser parcialmente estirada, conformar-se em uma gota esférica, ou ter essa conformação em ao longo de seu comprimento⁴⁰ (Figura 4), tendo como contribuição a viscoelasticidade da solução⁴⁰. Deve-se ressaltar também que a tensão superficial também é influenciada pela viscosidade da solução, aumentando quando esta é menor concentrada, devido à maior quantidade de solvente³⁹. Assim, um dos cuidados necessários é a escolha de um solvente com baixa tensão superficial, e alta volatilidade.

Figura 4: Nanofibras de PVA/Cnf eletrofiadas. Contas em destaque.



Fonte: Medeiros⁴¹

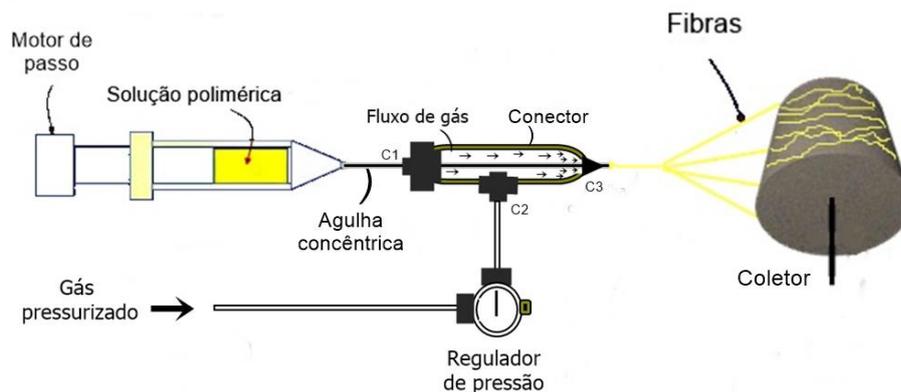
Apesar de ser a técnica mais utilizada atualmente, a eletrofiação tem como desvantagem uma baixa produtividade de fibras, sendo um processo considerado lento. Além disso, outra desvantagem é a necessidade de se trabalhar com alta tensão e coletores aterrados, o que nem sempre é tão conveniente. Deste modo algumas outras técnicas têm sido desenvolvidas, e até a própria eletrofiação tem recebido algumas alterações em busca de aumentar sua eficiência³⁹.

2.2.2 Solution Blow Spinning

Partindo do mesmo conceito da técnica de eletrofiação, a técnica *solution blow spinning* (fiação por sopro em solução) apresentada por Medeiros⁴², tem ganhado espaço na última década, pois apresenta algumas vantagens na produtividade e utiliza de aparatos mais simples do que na eletrofiação. A grande diferença entre as técnicas é a força motriz do processo, pois ao invés de utilizar uma fonte de alta tensão para promover o campo elétrico responsável pela formação e transporte das fibras, na fiação por sopro um gás pressurizado é quem faz este papel. Sendo assim, os cuidados que se tinha a respeito das propriedades elétricas inexistem neste caso, pois nem mesmo há a necessidade de se utilizar um coletor aterrado ou solventes dielétricos⁴³. A Figura 5 é um esquema representativo que apresenta os componentes básicos desta técnica. Uma bomba de injeção responsável por manter a taxa de ejeção constante é acoplado à seringa contendo a solução polimérica. O gás pressurizado é conectado ao sistema pelo orifício C2, e a agulha conectada a seringa entra no conector por C1⁴³. A solução polimérica é ejetada pelo bico da seringa (C3) e a gota formada (devido à tensão superficial), é estirada e carregada até o coletor pelo jato do gás formando um filme fibroso. O coletor pode ter diferentes formatos e ser constituído de diferentes materiais além de pode estar em rotação ou não.

Na Figura 6 está representado o bico do conector (C3). A agulha contendo a solução polimérica está inserida (concêntrica) dentro de um tubo onde há um fluxo de gás constante. Devido à velocidade do ar, a pressão P_2 é menor⁴⁴ do que a pressão da solução dentro da agulha (P_1). Devido a essa variação de pressão, a solução polimérica sofre uma força de arrasto para fora da agulha. Do mesmo modo, a bomba de injeção tem a função de auxiliar na ejeção da solução, bem como manter o controle da taxa com a qual a solução sai da agulha, medida geralmente em $\mu L/min$. Deste modo, quando a solução polimérica sai pelo bico da agulha e tenta formar uma gota esférica devido à tensão superficial, o ar em volta em alta velocidade atua com uma tensão de cisalhamento sobre a solução produzindo a geometria cônica representada⁴³.

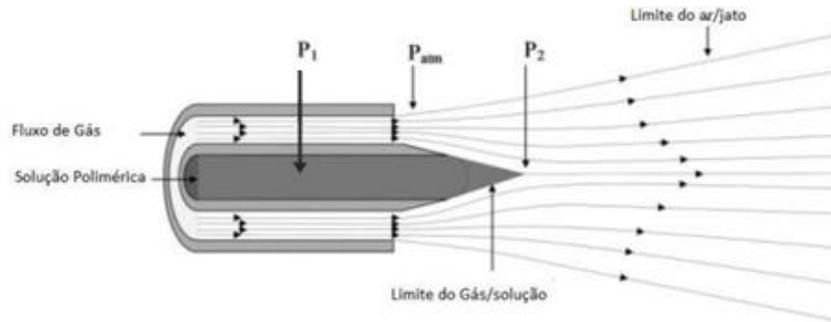
Figura 5: Esquema representativo do aparato experimental da técnica da técnica solution blow spinning.



Fonte: Próprio autor

A partir daí então, a solução começa a ser estirada pelo jato de ar formando pequenos filamentos bem ao mesmo tempo em que o solvente começa a evaporar. Percorrida certa distância o fluxo de ar diminui e as fibras poliméricas se formam e se espalham e se depositam no coletor. É necessário destacar que para que isso ocorra o coletor tem que estar em uma distância adequada do bico da agulha, em um comprimento “d” chamado na técnica de distância de trabalho.

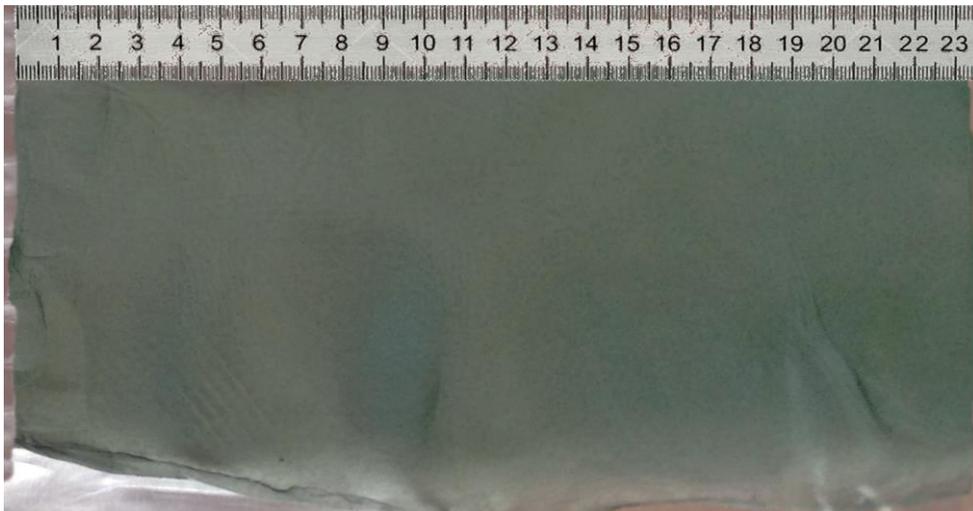
Figura 6: Esquema representativo do processo de ejeção da solução. Bico da agulha concêntrico ao conector.



Fonte: Medeiros⁴³

Conforme esse processo vai sendo executado, as fibras vão sendo depositadas umas sobre as outras de modo que o produto final é uma manta fibrosa como apresentada na Figura 7.

Figura 7: Manta de nanofibras de PVDF obtida pela técnica de solution blow spinning.



Fonte: Próprio autor

Na técnica de solution blow spinning os parâmetros que podem ser variados são: a taxa de ejeção (β), a distância de trabalho (d), a rotação do coletor e a pressão do ar, os quais podem influenciar na formação das fibras e em sua morfologia⁴³. Entretanto, a concentração da solução polimérica foi destacada³⁴ como sendo a principal variável, tanto na obtenção quando na morfologia das fibras.

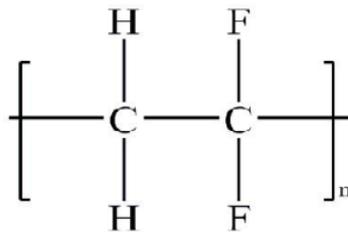
A vantagem da fiação por sopro em relação à eletrofiação, além do aparato mais simplificado, é uma taxa de produção mais elevada, sendo em geral até três vezes maior⁴³.

2.3 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico semicristalino sintetizado a partir do monômero Fluoreto de Vinilideno⁴⁵. Sua forma estrutural está representada na Figura 8. Possui temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de -34°C, temperatura de fusão em aproximadamente 170°C e massa molecular da ordem de 10⁵g/mol, com cerca de 2000 unidades de repetição. O PVDF é comumente obtido em forma de pó ou grânulos, e pode ser dissolvido facilmente com solventes como acetona, acetato de etil, dimetilformamida, entre outros solventes polares. Apresenta excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica, alta resistência química, excelente resistência à abrasão, não é tóxico e é biocompatível⁴⁵.

O PVDF apresenta uma estrutura linear com os átomos de carbono orientados na cadeia principal e os átomos de flúor subsequentemente acima destes, formando assim dipolos elétricos devido à diferença de eletronegatividade entre os dois. Outra propriedade do PVDF é o polimorfismo, ou seja, propriedade de assumir diferentes estruturas cristalinas. Isso ocorre porque sua fórmula estrutural contém flúor, o qual tem um raio atômico muito pequeno, facilitando diferentes arranjos estruturais. Tais estruturas são denominadas como fases α , β , γ e δ , as quais apresentam morfologias diferentes atribuindo propriedades distintas ao polímero^{46,47}.

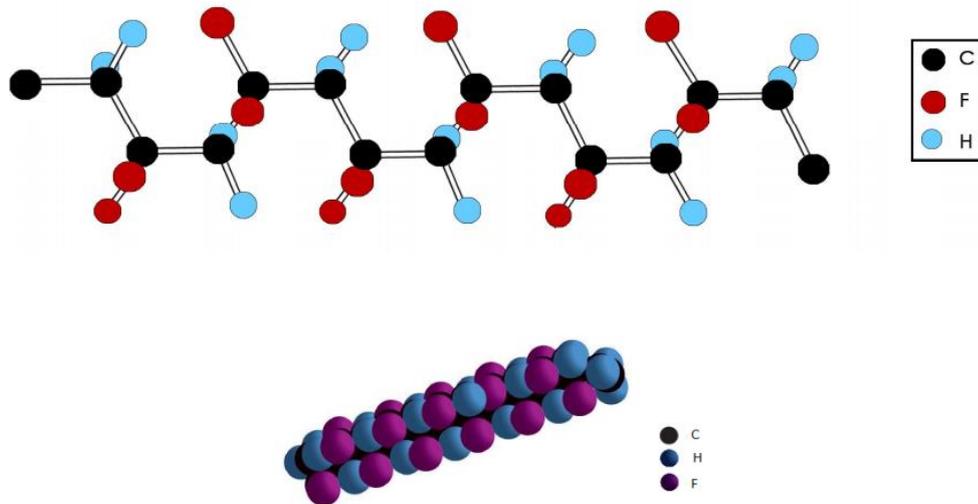
Figura 8: Fórmula estrutural do PVDF.



Fonte: Próprio autor

Entretanto as fases mais comuns e mais estudadas são as fases cristalinas α e β . A fase α é a mais comum e a mais fácil de ser obtida, pois ocorre por meio de cristalização do estado fundido em altas temperaturas. Além disso, nesta fase os átomos podem ocupar distâncias mais afastadas um dos outros pelo fato da configuração trans-cis helicoidal característica⁴⁸.

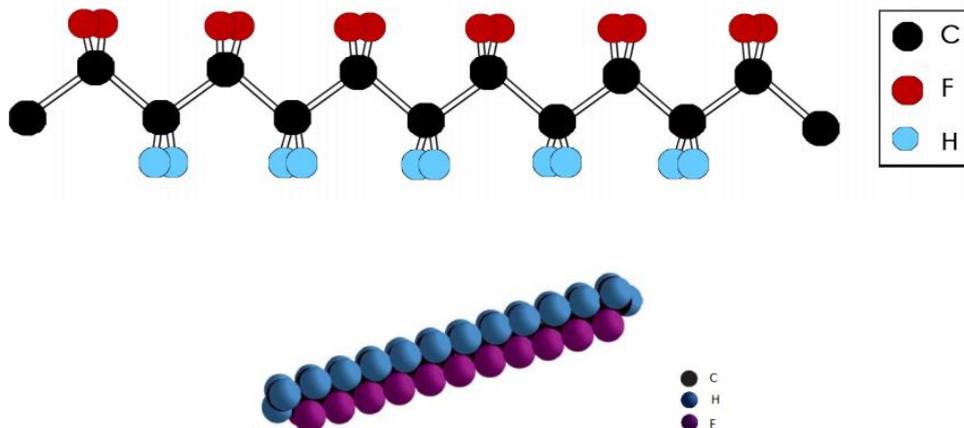
Figura 9: Representação esquemática das cadeias de α -PVDF.



Fonte: BACHMAN⁴⁸

Porém, a fase β , tipo de estrutura obtida devido ao estiramento mecânico de filmes na fase α ⁴⁹, ou pela temperatura de cristalização do polímero em solução⁵⁰ é a fase mais desejada, pois é neste estado que o polímero desenvolve as propriedades piro, piezo e ferroelétricas. Dentre as fases do PVDF é a que apresenta maior empacotamento molecular, possui conformação zig-zag planar e estrutura ortorrômbica⁵¹. Nesta fase também alcança-se um valor de momento de dipolo consideravelmente alto, em torno de 7×10^{-28} C.cm.

Figura 10: Representação esquemática da conformação das cadeias de β -PVDF.



Fonte: GAL'PERIN⁵¹

Outra propriedade muito característica do PVDF é sua hidrofobicidade, ou seja, a propriedade de um material em não se dissolver, misturar e, dependendo do grau, até repelir moléculas de água. E por este fato também, o PVDF tem sido muito utilizado em membranas de microfiltração e ultrafiltração, visando aplicações em células combustíveis, purificação de água, tratamento de efluentes e também na indústria petroquímica⁵². Esta propriedade em membranas feitas de PVDF se deve às ligações C-F em sua superfície, bem como sua rugosidade⁵³. Um dos modos de se medir a hidrofobicidade do PVDF, e de materiais em geral, é a partir do ângulo de contato⁵⁴, sendo esta uma análise que permite aferir a propriedade de um material ser molhado ou não, ou em termos técnicos, um estudo da molhabilidade da superfície.

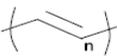
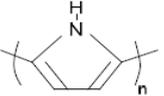
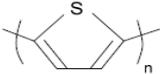
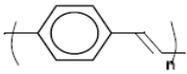
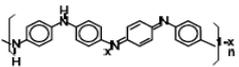
2.4 Polímeros condutores

Durante muito tempo considerou-se que os polímeros em geral eram materiais isolantes, uma vez que, plásticos, fibras e borrachas sempre apresentaram baixíssima condutividade, com valores entre 10^{-14} e 10^{-18} S/cm. Entretanto, em 1950⁵⁵ iniciaram-se pesquisas em polímeros considerados isolantes a fim de se alterar os valores de condutividade elétrica. Nesses polímeros eram introduzidas cargas condutoras como negro de fumo, fibras metálicas ou até fibras de carbono, e quando essas cargas atingiam certa quantidade na matriz polimérica (razão conhecida como limiar de percolação⁵⁶), o material passava a conduzir corrente elétrica⁵⁷. Esses materiais passaram a ser conhecidos como polímeros condutores extrínsecos, pois havia a necessidade de se introduzir as cargas condutoras para que o composto pudesse conduzir eletricidade. Entretanto, em 1977, *Shirakawa et al.*⁵⁸ descobriram uma nova classe de polímeros condutores, nos quais não havia a necessidade de se inserir cargas. A descoberta se deu acidentalmente durante a síntese do poliacetileno, quando um dos alunos de Shirakawa utilizou uma quantidade de catalisador mil vezes maior que a necessária, obtendo um material com uma coloração e estrutura diferente do normal. Posteriormente Shirakawa et al.⁵⁸ dopou o poliacetileno com iodo obtendo um filme metálico de cor dourada, e verificou que a condutividade elétrica do poliacetileno podia aumentar em várias ordens de grandeza atingindo níveis semelhantes a metais condutores como o cobre. A partir desta descoberta vários estudos foram realizados em outros polímeros⁵⁹ como o polifenileno, polipirrol, politiofeno, a polianilina e seus derivados etc., mostraram ter propriedades semelhantes, ou seja, altos valores de condutividade quando dopados. (Figura 11).

Uma característica comum entre os polímeros condutores intrínsecos é que eles apresentam ligações duplas entre carbonos ao longo da cadeia alternadas com ligações simples, condição esta que possibilita a criação de um fluxo de elétrons quando ligações entre elétrons de ligação π são rompidas, gerando-se portadores de cargas⁶⁰. Para que ocorram esses rompimentos é necessário que se insira aceptores ou doadores de cargas, ou ainda, como foram nomeados, agentes “dopantes”, sendo que a relação entre a massa do dopante e a massa do polímero pode chegar até a uma porcentagem máxima de 50%⁵⁶.

Dentre os polímeros condutores intrínsecos, a polianilina (PANI) e seus derivados tem atraído grande interesse da comunidade científica devido à sua excelente estabilidade química no estado dopado em condições ambientais, ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e ópticas, facilidade de polimerização e de dopagem e é considerada um polímero de baixo custo⁶⁰, se comparada a polímeros como o próprio PVDF, PLGA, e outros polímeros utilizados na área médica em geral. Além disso, a PANI é um polímero capaz de formar blendas com uma boa variedade de polímeros^{61,62}, o que então torna atraente a possibilidade de se obterem materiais com boas propriedades mecânicas e elétricas.

Figura 11: Polímeros condutores intrínsecos e seus respectivos valores de condutividade.

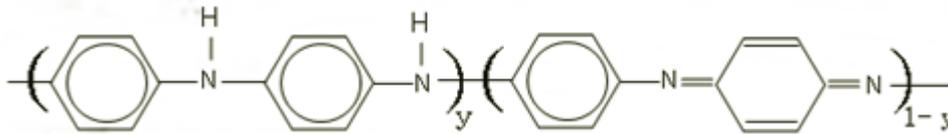
Polímero	Estrutura	Condutividade (S/cm)
I. Poliacetileno (1977)		$10^3 - 1.7 \times 10^5$
II. Polipirrol (1979)		$10^2 - 7.5 \times 10^3$
III. Politiofeno (1981)		$10 - 10^3$
IV. Poli(p-fenileno) (1979)		$10^2 - 10^3$
V. Poli(p-fenileno vinileno) (1979)		$3 - 5 \times 10^3$
VI. Polianilina (1980)		30 - 200

Fonte: PADILLA⁶⁰

2.5 Polianilina e sua derivada a Poli(o-metoxianilina)

A estrutura básica da PANI é dada pela fórmula geral representada na Figura 12:

Figura 12: Representação da estrutura química da polianilina.



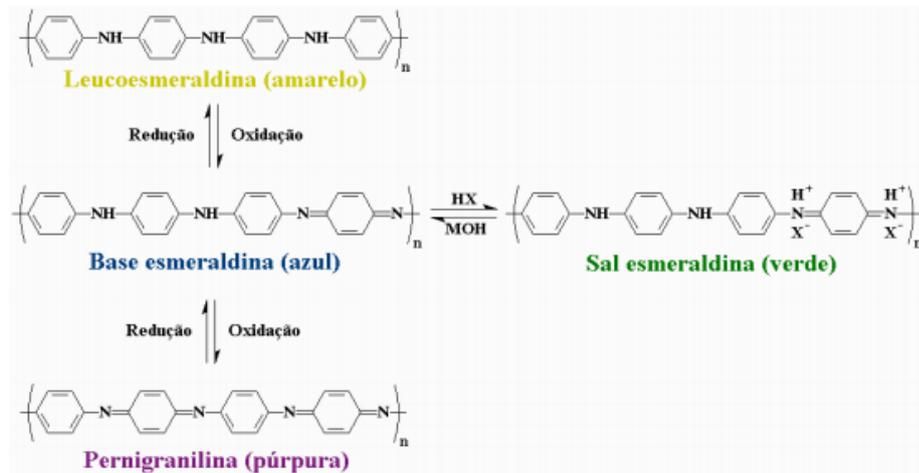
Fonte: Próprio autor

Onde y e $(1-y)$, correspondem a fração das unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente de 0 a 1. Quando y assumir o valor 1, tem-se o polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênio amina (-N-), conhecido como base leucoesmeraldina⁵⁶. No caso do polímero estar completamente oxidado apresentando apenas nitrogênio imina (-N=), ($y = 0$), ele é conhecido como base pernigranilina^{56,63}. O estado mais estável e que apresenta maior condutividade elétrica depois de protonado é quando y é igual a 0,5, que é conhecido como base esmeraldina (EB)⁶³.

A PANI e a sua derivada, a POMA, apresentam a cor azul escuro quando estão na base esmeraldina. O seu espectro de absorção na região UV-visível apresenta duas bandas de absorção, uma em 320 nm (3,87 eV) atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides e a segunda em torno de 620 nm (2,0 eV) devido à transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides⁵⁶.

A dopagem, da polianilina e seus derivados, é um processo reversível que ocorre por meio de protonação, quando na presença de ácidos⁵⁶. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) resulta na formação de defeitos na cadeia (pólarons). O espectro da polianilina dopada apresenta bandas de absorção em torno de 325 nm (3,8 eV) atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides em aproximadamente 439 nm (2,9 eV) e em 860 nm (1,5 eV), correspondentes às bandas que são interpretadas como excitação para a banda de pólarons formados pela protonação^{56,60,64}.

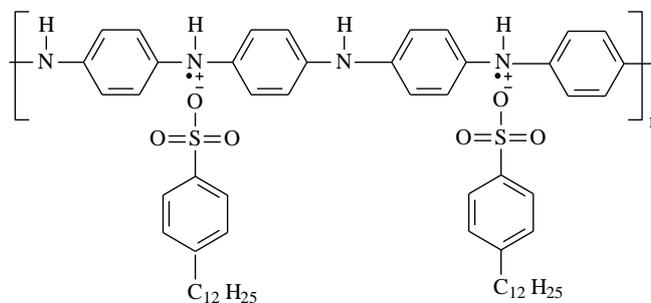
Figura 13: Representação das formas da PANI e suas respectivas cores.



Fonte: IBALDO⁶⁵

No estado dopado a polianilina apresenta a cor verde escuro e sua estrutura química pode ser representada como na Figura 14, onde o ácido utilizado neste exemplo é dodecilbenzeno sulfônico (DBSA)⁶⁶.

Figura 14: Estrutura química da PANI dopada com ácido dodecilbenzênico sulfônico.



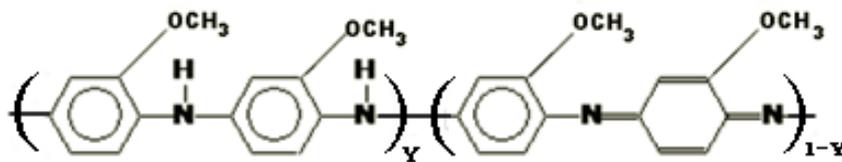
Fonte: GALIANI⁶⁶

A polianilina é usualmente obtida por meio da síntese química oxidativa da anilina usando um oxidante forte como persulfato de amônio HCl 1M⁵⁶. Pesquisas focalizando outros ácidos e oxidantes sempre aparecem relatadas nas revistas científicas, onde na maioria das vezes procura-se obter uma polianilina mais solúvel com alto valor de condutividade⁵⁶.

Pelo método de síntese química a polianilina obtida, geralmente está na forma de pó com tamanho de grãos irregulares. Existem algumas limitações que dificultam o uso da polianilina, bem como outros polímeros condutores, em larga escala industrial. Isto ocorre

porque esses materiais apresentam uma baixa solubilidade em solventes orgânicos, baixa resistência mecânica e dificuldade de processamento por fusão. A solubilidade da polianilina é bastante melhorada⁶⁰ substituindo um dos hidrogênios de posição pelo grupo metoxi. Esta derivada da polianilina, conhecida como Poli(o-metoxianilina) (POMA), apresenta um solubilidade maior do que a PANI para diferentes solventes orgânicos⁶⁰, por outro lado, a condutividade elétrica é diminuída de quase duas ordens de grandeza.

Figura 15: Fórmula estrutural da Poli(o-metoxianilina) (POMA)



Fonte: Próprio autor

2.6 Trabalhos e aplicações das nanofibras

Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando as técnicas citadas anteriormente, e várias são suas aplicações, entretanto há de se destacar que tais técnicas estão em constante evolução, objetivando obter um produto final desejado^{14,15,16}. Porém, as grandes responsáveis pelo sucesso dos muitos fins que se tem para esta linha de pesquisa são as propriedades dos polímeros, que permitem não só que se explorem as características de um único polímero, mas que se agregue um a outro aumentando as potencialidades do produto que irá se obter.

Para este trabalho destacam-se alguns estudos com mantas fibrosas de blendas poliméricas utilizando o polímero PVDF, o qual tem sido amplamente estudado nas últimas décadas, explorando suas propriedades hidrofóbica^{67,68,69,70}, biocompatível^{71,72,73,74} e elétrica^{75,76,77,78}. Como exemplo, se tem o trabalho de Zheng Zhong e colaboradores⁷⁵, onde obtiveram uma membrana da blenda PVDF/PVC por meio da técnica de eletrofiação visando sua aplicação em baterias de lítio. A incorporação do PVC aumentou a condutividade iônica da blenda em relação ao PVDF puro. Em outro trabalho, Qiming Li e colaboradores⁶⁷, utilizaram técnica de eletrofiação para fazer uma blenda de PVDF/CoCl₂/Y-zeolite, estando a Y-zeolite/CoCl₂ no estado dopado, o que resultou em um aumento na hidrofobicidade das nanofibras, ou seja, intensificou esta propriedade já bem presente no PVDF. O aumento da

hidrofobicidade promoveu uma eficiente atividade catalítica na produção de hidrogênio por meio de NaBH_4 , aumentando consideravelmente a taxa de produção de hidrogênio.

É conveniente também para este trabalho, destacar pesquisas encontradas na literatura onde se obtiveram mantas de nanofibras envolvendo o polímero condutor polianilina^{79,80,81,82}. Como exemplo podemos citar o trabalho Chun-Cheng Wu e colaboradores⁸³, no qual a PANI foi adicionada à uma matriz de Poli(caprolactona) (PCL), pelo fato do PCL apresentar propriedades como boa ductilidade, hidrofobicidade, e por ser biocompatível, servindo como alternativa para implantes celulares, liberadores de drogas e suturas cirúrgicas. A nanofibra de PCL/PANI obtida por Chun-Cheng Wu e colaboradores⁸³ apresentaram a PANI dispersa em forma de partículas na matriz. Eles avaliaram que a concentração de PANI em PCL altera a condutividade elétrica da fibra, melhora a eficiência de remoção de radical livre e ação antimicrobiana.

Na literatura, são encontrados alguns trabalhos sobre nanofibras de PVDF com polímeros condutores obtidas pelas técnicas de eletrofição^{79,80,81}. C. Merlini e colaboradores⁸⁴ estudaram a possibilidade do uso de fibra sub-micron de PVDF e polipirrol (PPY) para sensores elétricos de pressão, por meio de uma manta condutora formada a partir da inserção de partículas de PPY em PVDF previamente dissolvido, e a eletrofição desta solução. Foi observado que a manta PVDF/PPY apresentou resposta na resistência elétrica quando pressionada, o que até então não se nota na fibra de PVDF puro, e constatou-se também que o valor dessa resposta é dependente do número de partículas condutoras inseridas na matriz PVDF. C. Merlini e colaboradores⁷¹ obtiveram nanofibras de PVDF com PANI através da polimerização *in situ* da anilina na presença das nanofibras de PVDF. As nanofibras eletrofiadas foram imersas em uma solução de HCl com monômero de anilina e depois foi adicionado um oxidante para início da polimerização. Os resultados apontaram que este processo utilizado obteve êxito, de modo que as mantas produzidas tiveram a condutividade aumentada significativamente, além do módulo de Young e o valor da tensão de ruptura.

Não foi encontrado nenhum trabalho onde se obteve mantas de nanofibras (ou microfibras) de PVDF com poli(o-metoxianilina) (um polímero condutor derivado da polianilina) pela técnica de eletrofição ou por solution blow spinning. A proposta dessa pesquisa foi obter mantas microfibras de PVDF/POMA por meio da técnica de solution blow spinning e estudar a influência da concentração de POMA sobre as propriedades da manta, visando futuras aplicações da manta principalmente em filtros e sensores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

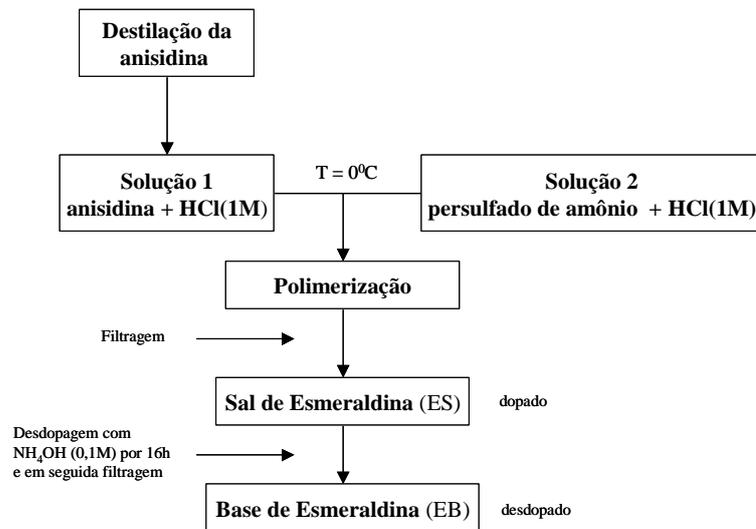
O polímero Poli(Fluoreto de Vinilideno)- PVDF, Forafilon 4000 HD, fornecido pela Atochem na forma de grânulos foi utilizado como recebido. O monômero de anisidina foi adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado após destilação sob vácuo. O agente oxidante peroxidissulfato de amônio (Aldrich), o ácido p-toluenosulfônico –TSA (Aldrich), O solvente N,N-Dimetilformamida –DMF (Dinâmica), ácido Clorídrico –HCl (Chemis) e acetona (Chemco), foram utilizados como recebidos.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese da POMA

Para a síntese química da POMA⁸⁵ a partir do monômero em excesso, utilizou-se a razão molar monômero/oxidante de 4:1. Para isso, 27 mL (0,219 mol) de anilina foram adicionados em um béquer contendo 300 mL de HCL na concentração de 1,0 M e mantidos em agitação mecânica. Esse béquer foi inserido em um recipiente com gelo para resfriamento da solução até 0°C. Em outro béquer, foram adicionadas 11,5g (0,0504 mol) do agente oxidante persulfato de amônio em 200 mL de HCL (1,0M), e o sistema também foi resfriado até 0°C em constante agitação. Adicionou-se lentamente a solução contendo o oxidante no béquer contendo monômero e deixou-se em agitação mecânica por 4 horas, mantendo-se a temperatura entre 0 e 2°C. Após esse tempo o polímero foi lavado com acetona, até o líquido filtrado tornar-se incolor. O polímero assim obtido na forma de pó, de cor verde escura (dopado), apresenta-se em seu estado condutor (sal de esmeraldina)⁵⁶. A desdopagem foi realizada deixando o polímero em solução aquosa de hidróxido de amônio 0,1 M, por 16 horas. Após este período a dispersão foi filtrada novamente utilizando-se acetona para lavagem, e o polímero resultante foi um pó de cor azul escuro, característico do polímero no estado não dopado (base de esmeraldina)⁵⁶. Por fim, o pó foi seco sob vácuo dinâmico por 24 horas a temperatura ambiente. Na Figura 16 está representada esquematicamente o processo da síntese.

Figura 16: Esquema representativo da síntese da poli(o-metoxianilina)



Fonte: MALMONGE⁸⁵

3.2.2 Preparação das blendas

A POMA foi dissolvida em DMF em uma concentração de 3% m/v sob agitação mecânica, a temperatura ambiente, durante 2 horas. E deste modo foi usada como sendo a POMA não dopada. Em seguida o ácido tolueno sulfônico (TSA) previamente pesado em uma quantidade a satisfazer a dopagem máxima (50% m/m), foi adicionado na solução a qual permaneceu sob agitação por mais 30 minutos. Com a adição do ácido, a solução que apresentava a coloração azul (característico do estado não dopado) (Figura 17a) passou a apresentar o verde (característico do estado dopado) (Figura 17b).

Figura 17: (a) POMA desdopada (azul); (b) POMA dopada com TSA (verde).



Fonte: Próprio autor

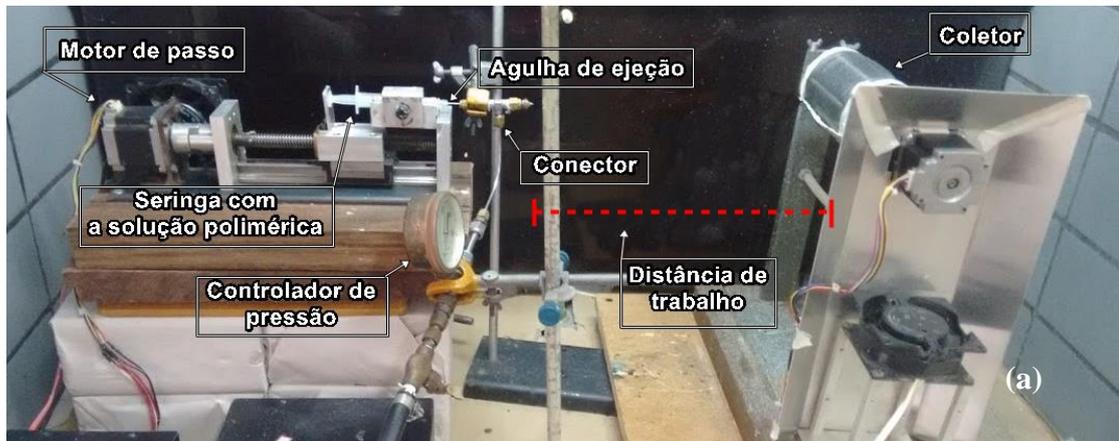
Paralelamente o PVDF, inicialmente em forma de grânulos, foi dissolvido também em DMF em uma concentração de 30% m/v, sob agitação mecânica e temperatura de 70°C. As soluções finais de PVDF e POMA foram misturadas nas proporções desejadas, e deixadas por

1 hora sob agitação mecânica. Foram feitas soluções de PVDF/POMA dopada e não dopada nas concentrações, de massa/massa em relação à massa total da solução, de 100/0, 97/03, 95/05, 93/07, 90/10 e 85/15. Foram também testadas blendas de PVDF/POMA com a POMA dopada na proporção de 30 e 40% de TSA.

3.2.3 Processo de obtenção das fibras

Para a obtenção das microfibras utilizou-se a técnica solution blow spinning, conforme aparato apresentado na Figura 18. A solução (5mL) foi posta em uma seringa hipodérmica de 5mL e acoplada ao sistema de injeção. O gás utilizado para formação e arraste das fibras foi o ar (atmosférico) previamente filtrado. Para encontrar os melhores parâmetros para obtenção das mantas diversos testes foram feitos. Partiu-se de valores mínimos para pressão do ar, taxa de injeção, distância de trabalho e rotação do coletor, promovendo variações necessárias para se obter mantas consistentes para os testes de concentração de POMA, objetivo deste trabalho. Após então o período de levantamento dos melhores parâmetros de fiação, elencou-se estes como padrão para todas as amostras realizadas. O Quadro 1 apresenta os melhores parâmetros obtidos para o processo de fiação.

Figura 18: (a) Aparato experimental utilizado: Técnica solution blow spinning. (b) Bico de ejeção.



Fonte: Próprio autor

Quadro 1: Parâmetros utilizados para obtenção das mantas.

Distância de trabalho (d)	Taxa de injeção (β)	Pressão do gás (p)	Rotação do coletor (ω)
<i>23 cm</i>	<i>78 μL/min</i>	<i>80 kPa</i>	<i>100 rpm</i>

Fonte: Próprio autor

Um parâmetro que teve que ser modificado ao longo dos testes foi o diâmetro da agulha do bico de ejeção, no qual notou-se que para as blendas com maior concentração de POMA era necessário utilizar agulhas com diâmetros menores. Na Tabela 1 estão contidas as diferentes proporções utilizadas na blenda e os diâmetros das agulhas utilizadas, respectivamente.

Tabela 1: Parâmetros: concentrações das blendas, dopagem e diâmetro da agulha.

Blenda PVDF/POMA - Relação de % (m/m_{total})	Porcentagem de TSA (m/m_{POMA})	Diâmetro da agulha
100/0	--	22G
97/03	(50%)	22G
	(0%)	22G
95/05	(50%)	22G
	(0%)	22G
93/07	(50%)	22G
	(0%)	22G
90/10	(50%)	22G
	(0%)	25G
85/15	(50%)	25G
	(40%)	25G
	(30%)	25G

Fonte: Próprio autor

Onde o diâmetro de 20 Gauge (G) corresponde a aproximadamente 0,8mm, 22 G a 0,6mm e 22 G a 0,5mm.

3.3 Caracterização

3.3.1 Viscosidade

A viscosidade das soluções foram medidas utilizando um viscosímetro da marca BROOKFIELD, modelo DV – II + Pro, pertencente ao grupo de desenvolvimento e aplicação de materiais (GDAM) da UNESP campus de Ilha Solteira. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente (27 °C). A velocidade de rotação utilizada variou para cada concentração (entre 0,5 até 22 rpm) a fim de se manter constante o valor do torque.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As fibras obtidas foram analisadas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo EVO LS15. Para tal as mantas foram fixadas em suportes (stubs) e posteriormente recobertas com uma fina camada de ouro. Um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) também foi utilizado para detecção dos elementos químicos nas mantas.

Para medição dos diâmetros médios das fibras foi utilizado o *software* ImageJ 1.48, de distribuição livre.

3.3.3 Difratomia de Raios X

As análises de difratometria de raios-x foram feitas utilizando-se um difratômetro da marca *Shimadzu*, modelo XDR-6000, com comprimento de onda Cu - K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). A faixa de varredura angular utilizada foi 2θ de 5° a 40°. Foram feitas análises com as amostras fibrosas e em forma de filme.

3.3.4 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas

A condutividade elétrica das fibras foi determinada pelo método de duas pontas, utilizando uma fonte tensão/corrente *Keithley Instruments*, modelo 236. Para tal, foram feitas

pastilhas (Figura 19) com as fibras por meio de prensagem hidráulica a temperatura ambiente, e posteriormente pintadas com tinta prata em ambas as faces na forma circular, com diâmetro de aproximadamente 8 mm, para melhorar o contato elétrico com os eletrodos.

Figura 19: Pastilhas das fibras obtidas por prensagem hidráulica.



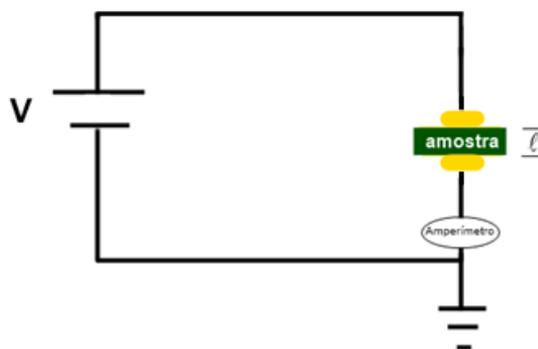
Fonte: Próprio autor.

A Figura 20 é um esquema representativo do método. A condutividade elétrica é obtida por meio da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{l}{A} \cdot \frac{i}{V} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde l é a espessura da amostra, A a área da superfície pintada com prata, V a tensão aplicada e i a corrente medida.

Figura 20: Esquema representativo do método de duas pontas.



Fonte: Próprio autor

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica utilizou-se um equipamento da empresa *TA Instruments*, modelo SDT Q600. Para tal, utilizou-se aproximadamente 10mg de amostra a qual foi colocada em um cadinho de cerâmica. A análise foi feita com uma rampa de aquecimento de 10°C/min partindo de 30°C até a temperatura de 700°C, sob uma atmosfera de nitrogênio.

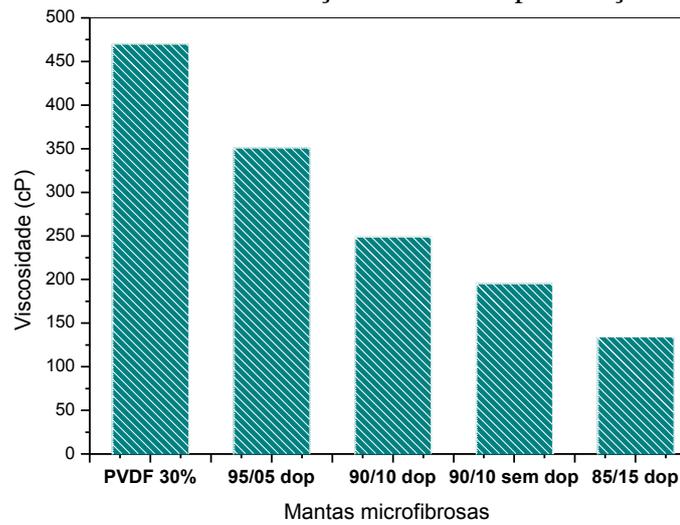
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentadas as discussões e evidências que respondem ao objetivo do trabalho, sendo ele a obtenção das microfibras da blenda PVDF/POMA, bem como a caracterização da mesma visando aplicações futuras.

4.1 Formação das mantas

Inicialmente destaca-se que a intenção de utilizar a técnica solution blow spinning para obter as mantas fibrosas de PVDF/POMA foi concretizada, salientando que a maior dificuldade ficou por parte de encontrar os melhores parâmetros para a fiação, dado que mantas obtidas a partir dessa blenda ainda não se encontravam na literatura. Alguns trabalhos como os de Costa³⁴ e Zadorosny³⁸ destacaram a importância dos parâmetros utilizados nessa técnica, nos quais fica evidente que a viscosidade das soluções tem papel fundamental na formação ou não formação das fibras. Para a obtenção das mantas de PVDF/POMA este parâmetro também foi determinante. Na Figura 21 é apresentado um gráfico com os valores de viscosidade encontrados para algumas das soluções utilizadas no processo de fiação das mantas.

Como se pode notar, o aumento da concentração de POMA na blenda diminui a viscosidade da solução para fiação, pois a baixa solubilidade da POMA requer uma grande quantidade de solvente. Deste modo a concentração máxima alcançada até então para a obtenção das mantas foi de PVDF/POMA (90/10) para o caso POMA não dopada e de PVDF/POMA (85/15) com a POMA dopada. Para concentrações maiores que estas (e consequentemente menores viscosidades) as fibras até se formavam, mas mais finas e em quantidade muito inferior, de modo que não se conseguia coletá-las, não obtendo as mantas. O fato de se conseguir uma concentração de POMA maior no segundo é devido à melhora da compatibilidade entre os dois polímeros promovido pelo ácido aumentando assim a viscosidade da solução como é verificado quando se compara a viscosidade da blenda PVDF/POMA (90/10) dopada com a desdopada. Observa-se que a dopada tem uma viscosidade de aproximadamente 25% maior.

Figura 21: Viscosidade das soluções utilizadas para fiação das mantas.

Fonte: Próprio autor

Para ajuste dos outros parâmetros foi necessário fazer modificações no sistema de fiação. O sistema utilizado inicialmente, disponível no laboratório, continha um coletor cilíndrico de metal e maciço (ver Figura 22a), no qual as fibras se depositavam. Entretanto notou-se que o coletor gerava muita turbulência na região de coleta e dificultava o processo de deposição das mesmas no cilindro. Tal fato tinha grande influência principalmente para as blendas com grande conteúdo de POMA. Como opção foi feito um coletor (ver Figura 22b) a partir de uma tela perfurada de aço, a qual revestia uma armação cilíndrica, permitindo então que, ao contrário do cilindro maciço, o ar pudesse atravessá-la. Com esse coletor notou-se uma diminuição na turbulência, pois as fibras já não espalharam tanto como antes.

Figura 22: (a) Coletor cilíndrico maciço de ferro – sistema anterior. (b) Armação cilíndrica revestida por uma tela perfurada de aço – sistema novo.

Fonte: próprio autor

Outra modificação feita foi em relação à agulha, o sistema inicial era constituído de uma seringa conectada por um capilar de teflon de cerca de 20 cm a uma agulha metálica com

10 cm, a qual tinha diâmetro de 1mm. A alteração consistiu em trocar tanto o capilar de plástico, quanto o metálico, por uma única agulha, a qual é conectada diretamente à seringa. Esta alteração também auxiliou na redução da turbulência, pois como o diâmetro da agulha foi reduzido, o diâmetro da gota formada no bico da agulha devido à tensão superficial também foi reduzido, o que permitiu usar o jato de ar em uma pressão menor para efetuar o estiramento do polímero.

Para exemplificar, a Figura 23 contém as fotografias de mantas obtidas com a blenda PVDF/POMA dopada e não dopada na razão 90/10, utilizando sistema citado. As mantas obtidas apresentam em média 23 cm por 8,5 cm, de comprimento e largura, respectivamente, e como se pode ver a manta da Figura 21a apresenta uma cor verde, a qual é característica da POMA no estado dopado, enquanto a na Figura 21b se tem a manta obtida com a POMA não dopada.

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.



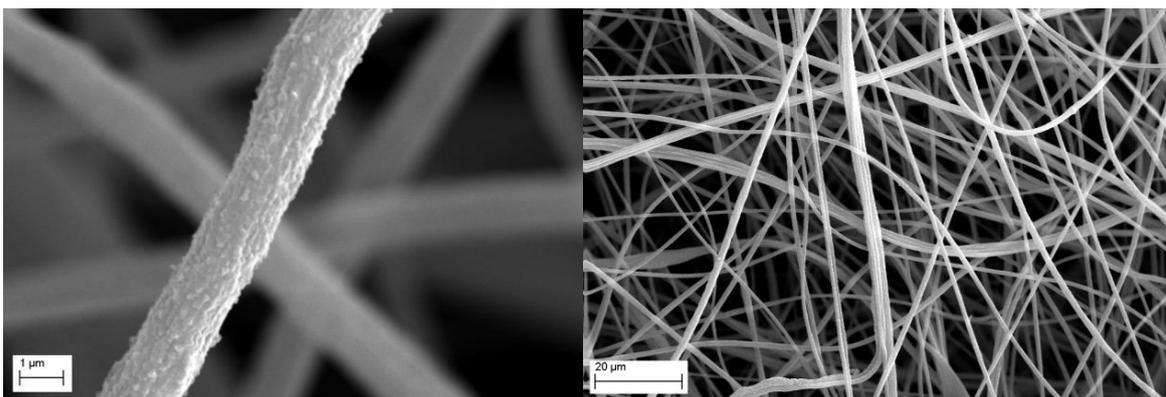
Fonte: Próprio autor

4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 24-33 ilustram a morfologia das mantas obtidas das blendas com diferentes conteúdos de POMA, tanto em seu estado dopado quanto desdopado. Observa-se

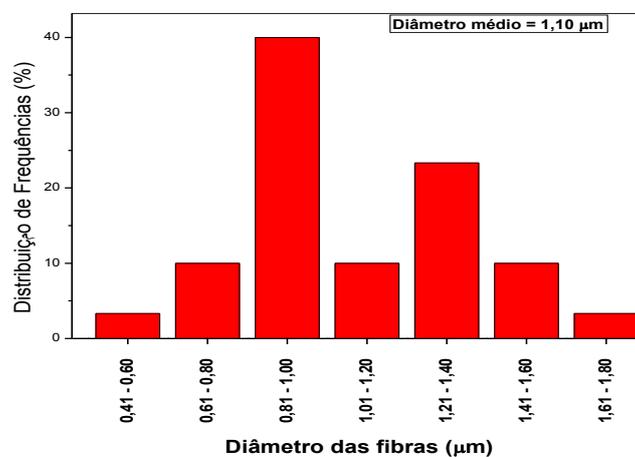
que as mantas obtidas realmente apresentam a morfologia fibrosa, caracterizada pelo extenso comprimento das fibras em relação a seu diâmetro, o qual em variou de 2,5 μm até 0,22 μm . Nota-se que mesmo se tratando de uma mistura entre dois polímeros com propriedades bem diferentes, as fibras se mostram bastante homogêneas ao ponto de não ser possível observar qual a localidade de um ou de outro polímero na fibra. Em trabalhos anteriores de MATOSO et al.⁸⁶ foi estudada a influência da POMA dopada com TSA em uma matriz de PVDF, mas para a blenda em forma de filme obtida por *casting*. Eles observaram que presença da POMA em concentrações a partir de 5% de POMA já alteravam a morfologia da matriz de maneira significativa. Entretanto, para o caso das fibras obtidas neste trabalho, nota-se que até a concentração de 15% de POMA, tanto dopada quanto não dopada, a morfologia das fibras não sofre grandes alterações.

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.



(a)

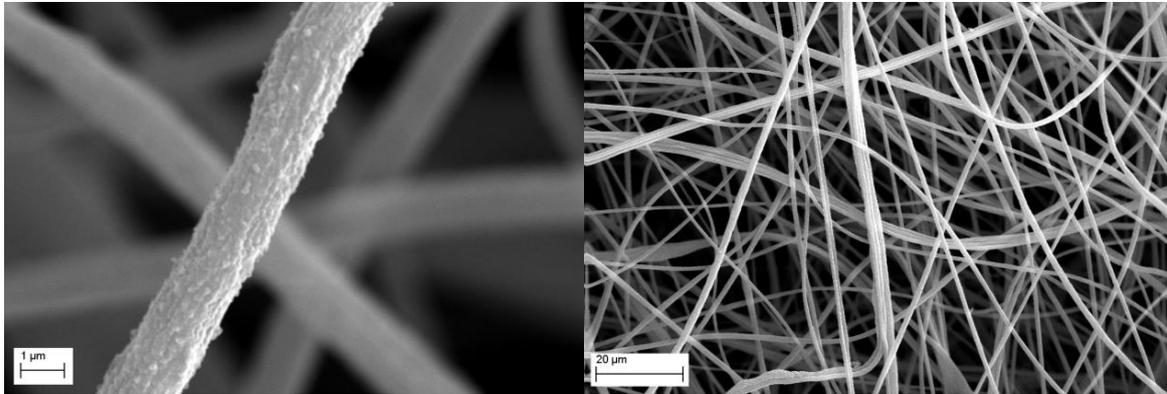
(b)



(c)

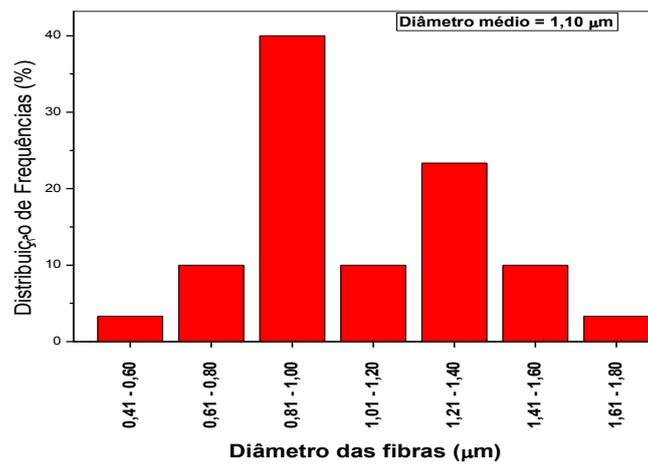
Fonte: próprio autor

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.



(a)

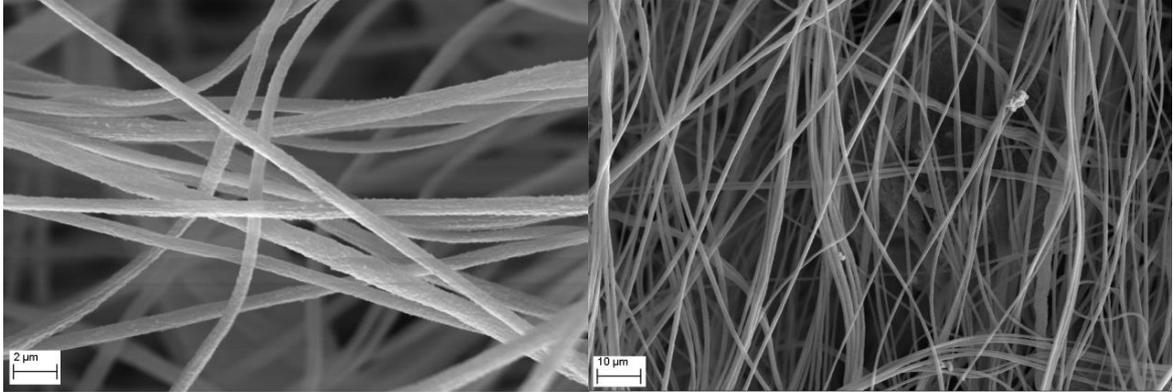
(b)



(c)

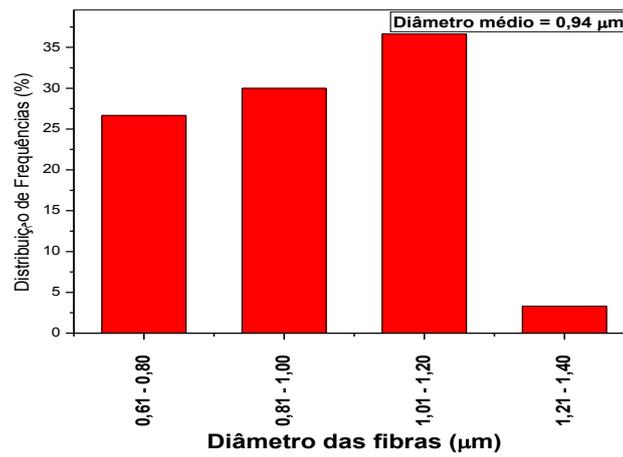
Fonte: próprio autor

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.



(a)

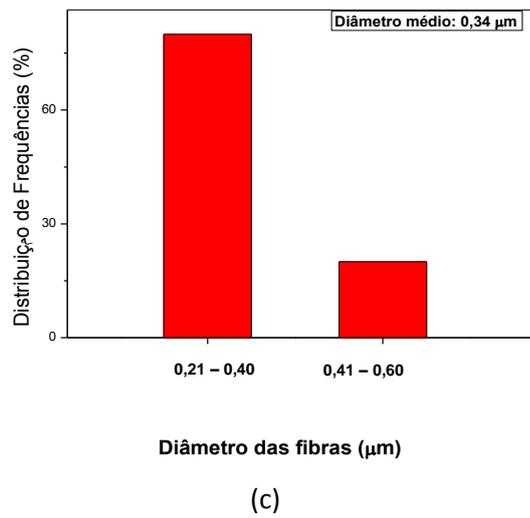
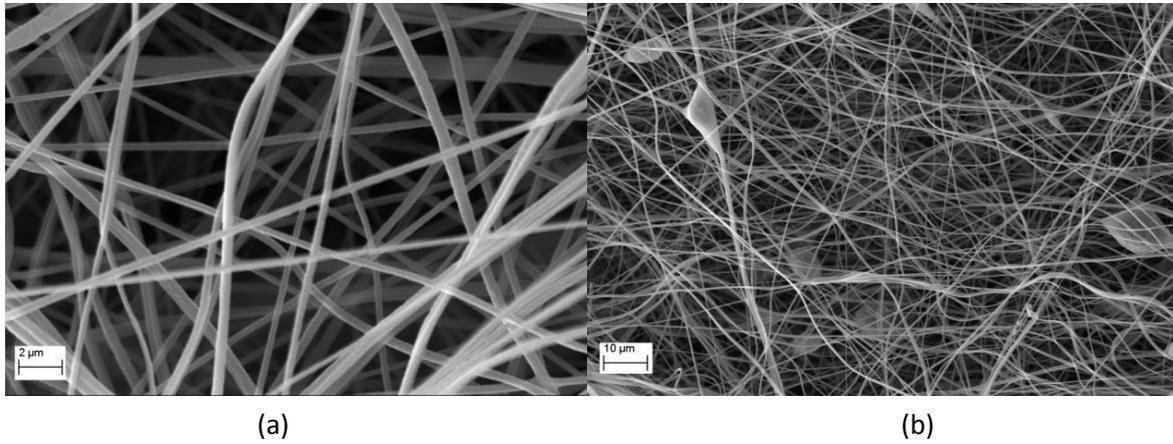
(b)



(c)

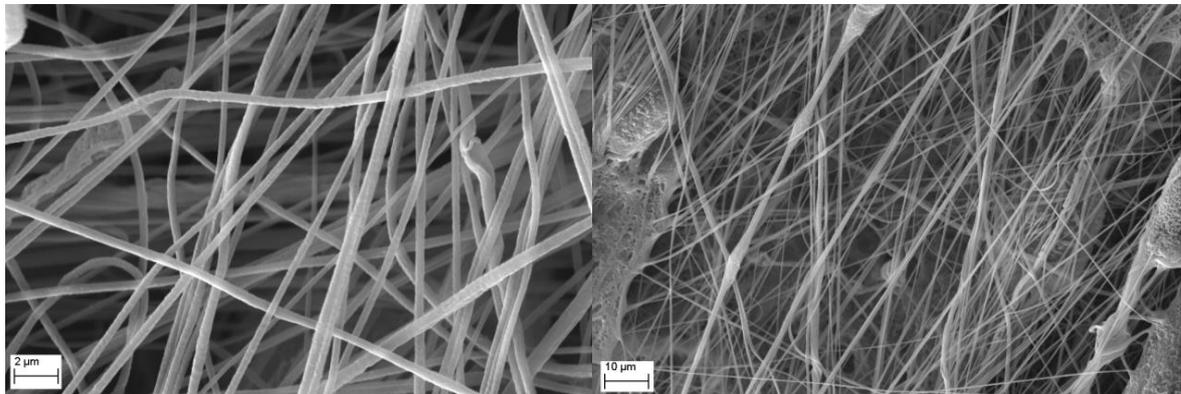
Fonte: próprio autor

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.



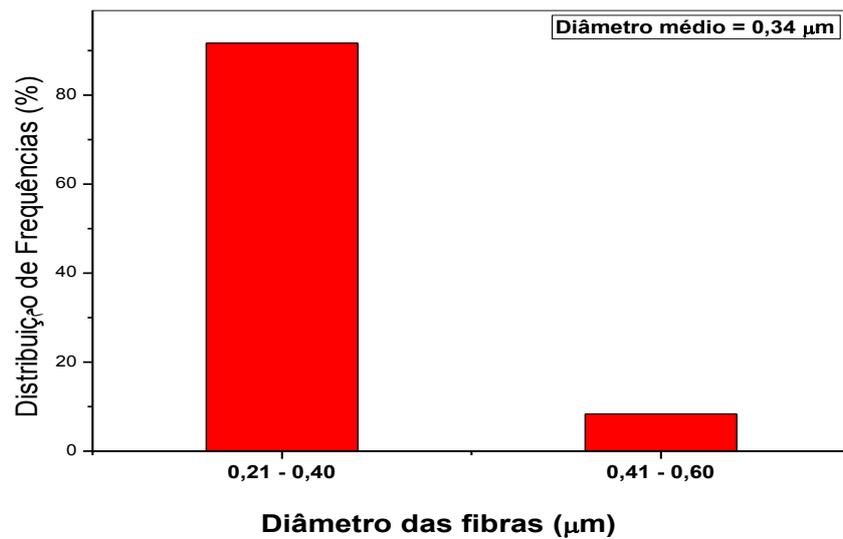
Fonte: Próprio autor

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.



(a)

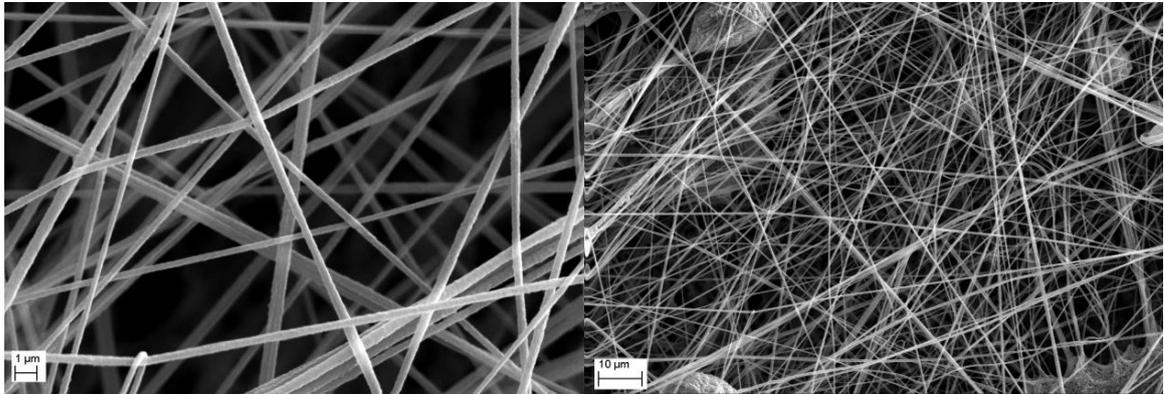
(b)



(c)

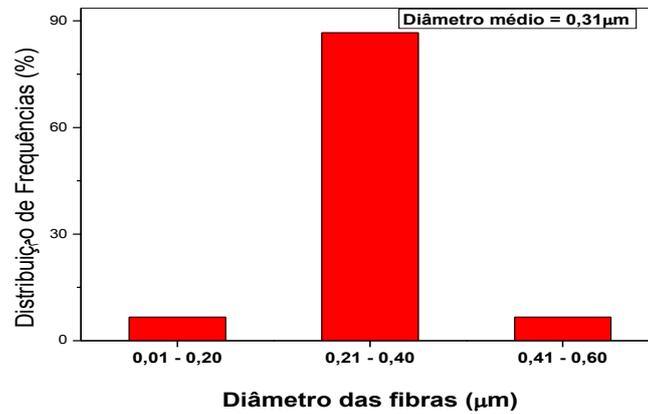
Fonte: Próprio autor

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.



(a)

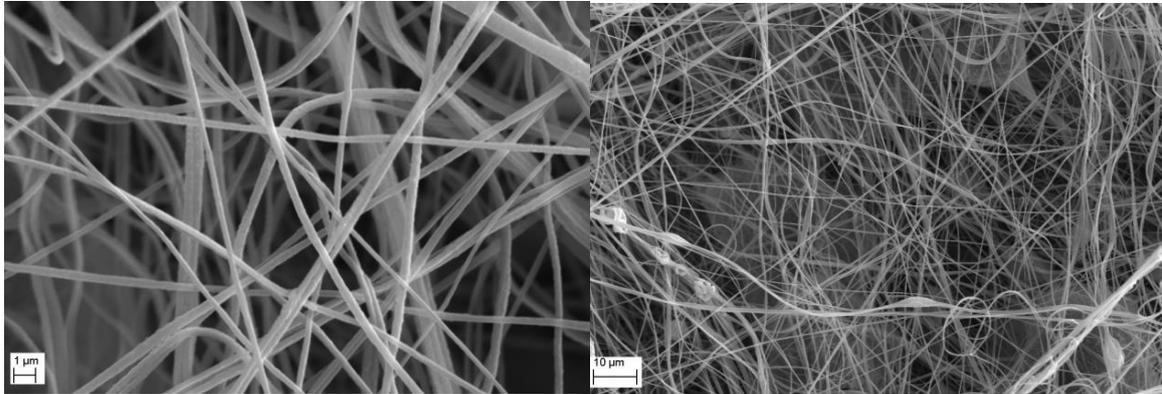
(b)



(c)

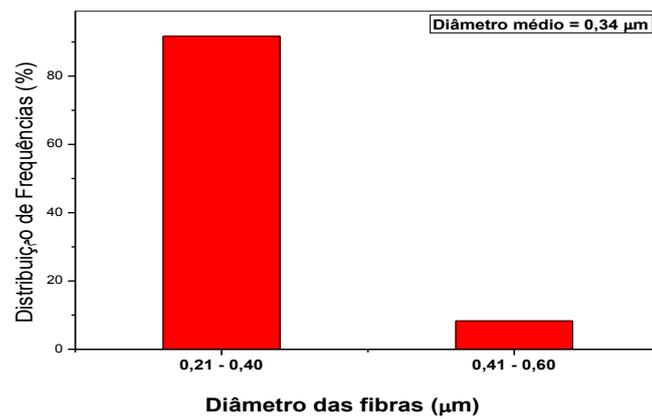
Fonte: Próprio autor

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.



(a)

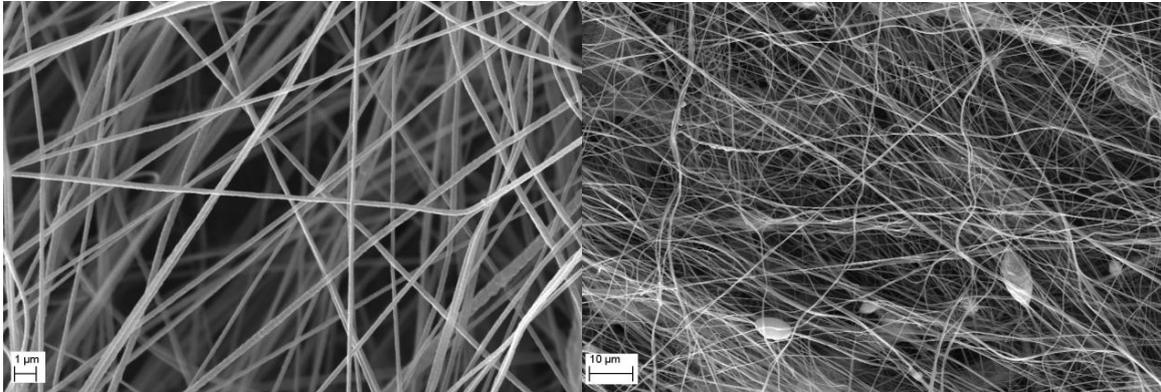
(b)



(c)

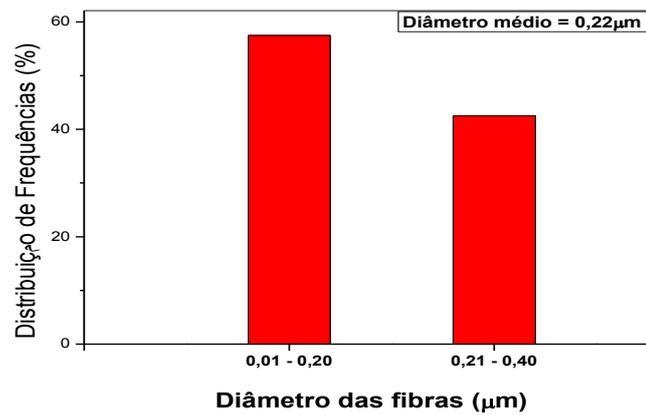
Fonte: Próprio autor

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.



(a)

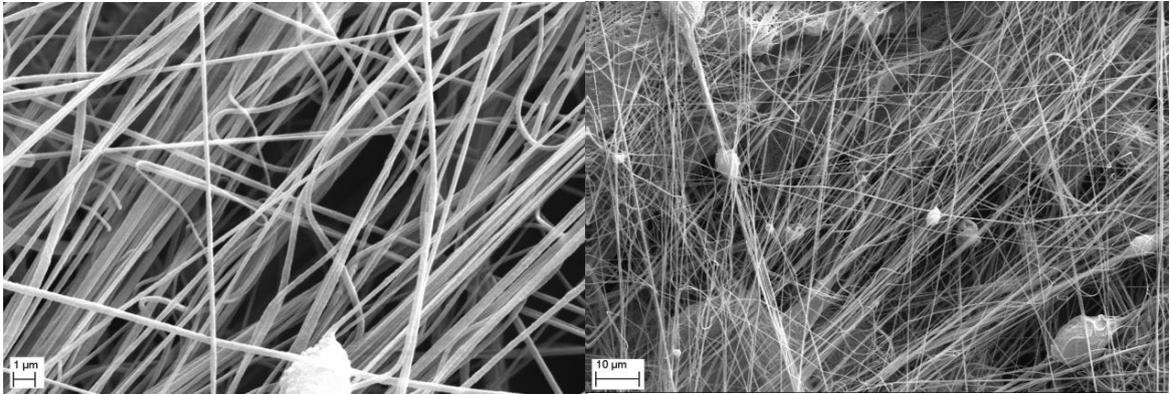
(b)



(c)

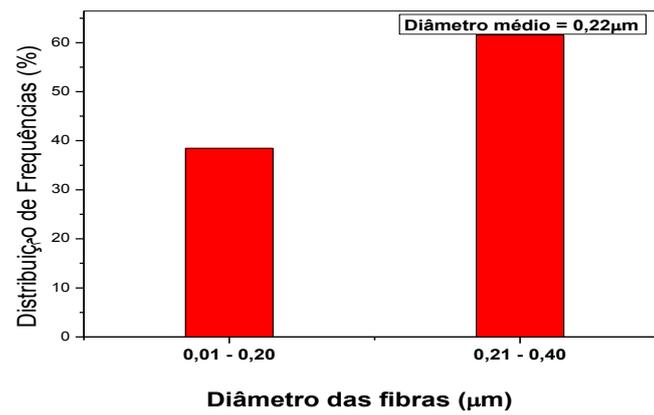
Fonte: Próprio autor

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.



(a)

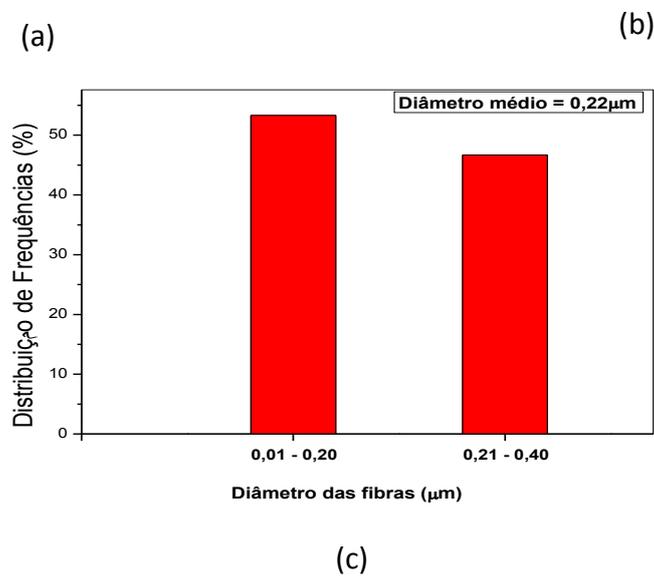
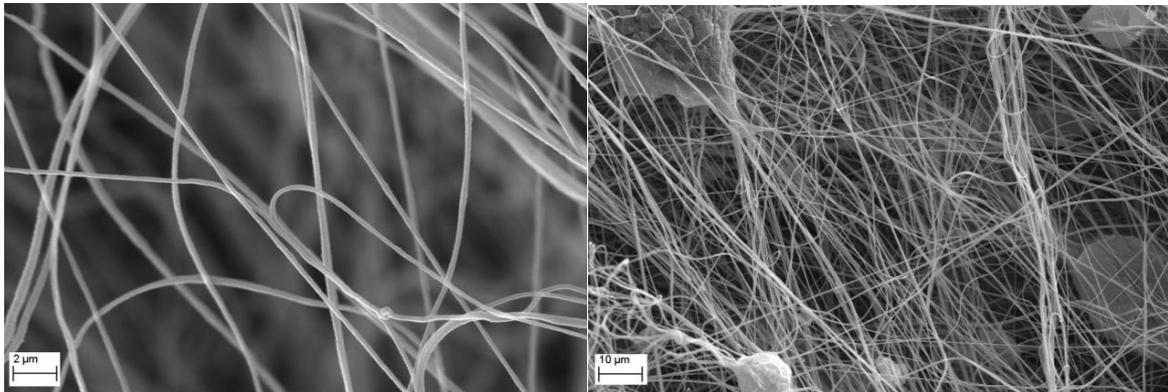
(b)



(c)

Fonte: próprio autor

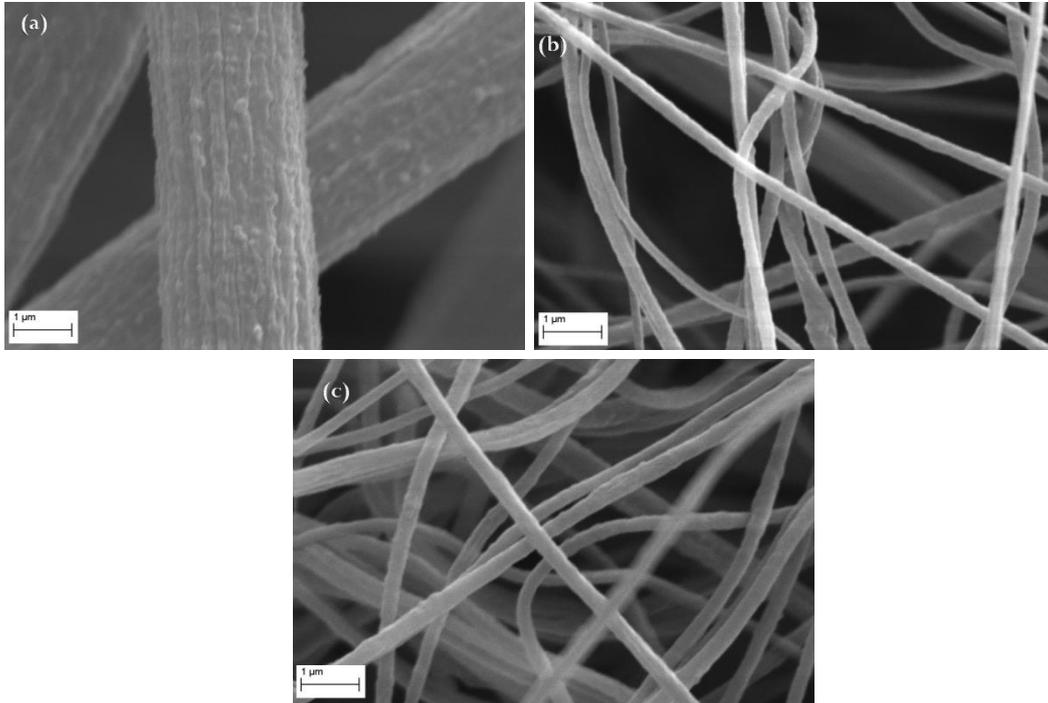
Figura 33: Micrografia obtida por MEV referente à manta de PVDF/POMA (85/15) dopada com ampliação de 10000 vezes e (b) de 2000 vezes. (c) Histograma da distribuição dos diâmetros das fibras e valor médio obtido.



Fonte: Próprio autor

O que se pode perceber é que as fibras aparentam ser menos rugosas quando se tem concentrações maiores de POMA. Este fato pode ser melhor observado na Figura 34. Nessa imagem ficam nítida a rugosidade da fibra de PVDF puro, bem como seu diâmetro muito maior do que a fibra da blenda com 15% de POMA, neste aspecto pensa-se que a rugosidade pode ter sido amenizada devido ao maior estiramento sofrido pelas fibras contendo a POMA.

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.



Fonte: próprio autor

É possível observar também que as fibras não apresentam uma direção preferencial nas mantas e são relativamente bem espaçadas uma das outras, deste modo, aliando-se esta característica à presença de vários planos fibrosos sobrepostos que também podem ser observados, cria-se existência de muitos poros na manta.

Outro resultado importante observado é quanto ao diâmetro das fibras. Observa-se que a medida em que a concentração de POMA (nos dois estados) aumenta na blenda, os diâmetros das fibras diminuem. Essa alteração ocorre porque o aumento da concentração de POMA na blenda resulta diretamente no aumento de solvente na solução a ser fiada, devido à sua baixa solubilidade. Assim, no processo de fiação, mantendo-se a taxa de ejeção constante, apesar de um mesmo volume de solução ser ejetado, uma menor quantidade de polímero é soprada. O estiramento da solução, responsável pela formação das fibras, torna-se mais fácil pois diminui a tensão de cisalhamento.

Esse aumento da concentração de POMA na blenda também influi na viscosidade da solução, como apresentado na Figura 21. Este parâmetro também mostra-se fundamental no processo de redução do diâmetro das fibras. Pois, com a diminuição da viscosidade da blenda as cadeias poliméricas tem um aumento em mobilidade, pois há uma maior quantidade de solvente. Isso permite que as fibras então sejam estiradas com maior facilidade com o jato de ar além da menor quantidade de polímero para a mesma vazão.

Observando entretanto os histogramas e comparando-se com o diâmetro médio das fibras, nota-se que aparentemente ocorre uma estabilização no tamanho dos diâmetros das fibras a partir da concentração de 10% de POMA, atingindo um valor médio limite de 0,22 μm . Este resultado então contradiz o que foi dito a respeito da viscosidade, pois essa continua diminuindo com o aumento de POMA e o diâmetro não. Porém, também já foi discutido que para soluções com viscosidade menor as fibras ficam mais leves (mais finas) e em alguns casos nem é possível coletá-las, então, acredita-se que o fato de se obter essa normalização nos diâmetros a partir da concentração de 10% de POMA é devido ao fato de que as fibras com diâmetros menores estão se espalhando para fora do coletor. A Figura 35 retrata o processo de fiação da manta com a solução de baixa viscosidade, na qual é possível notar muitas fibras espalhadas em volta do mecanismo de coleta.

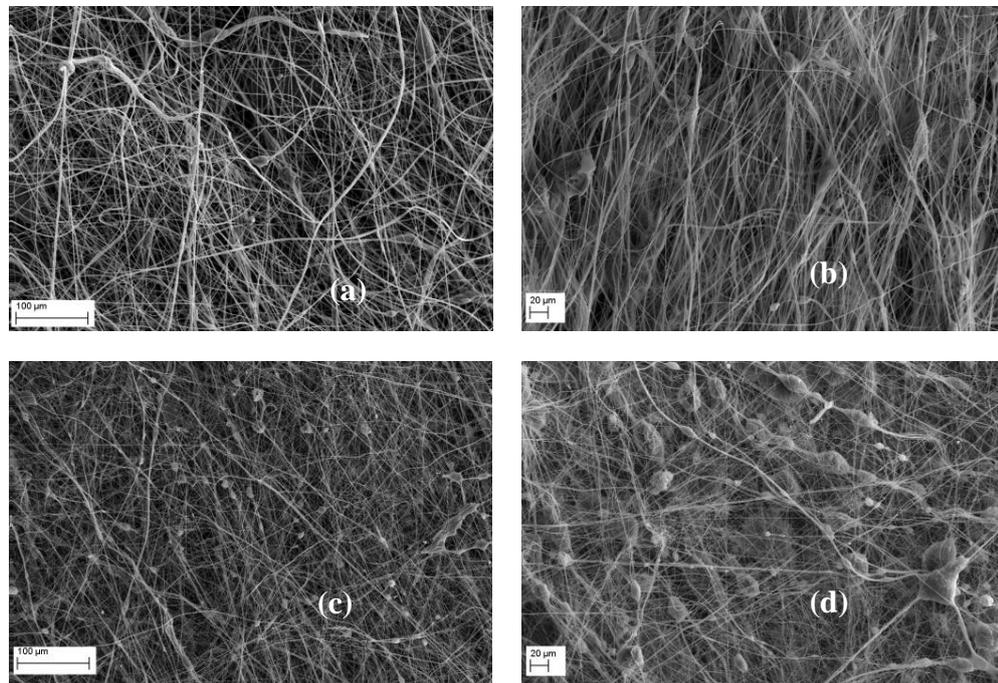
Figura 35: Coletor durante processo de fiação da manta PVDF/POMA (90/10) não dopada, com várias fibras espalhadas em volta do coletor e na parede.



Fonte: Próprio autor

Além da variação do diâmetro pode-se notar que com o aumento da concentração de POMA as mantas apresentaram maior quantidade de contas, como pode ser visto nas Figuras 22-27 com menores aumentos.

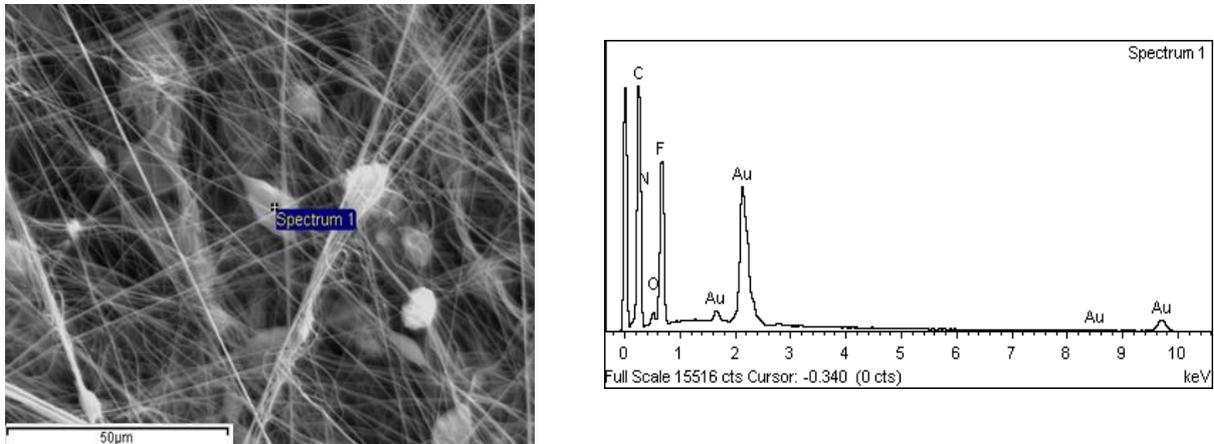
Figura 36: Mantas de (a) PVDF/POMA (97/03) dopada, (b) PVDF/POMA (97/03) não dopada, (c) PVDF/POMA (93/07) dopada e (d) PVDF/POMA (93/07) não dopada. Todas as imagens apresentam um aumento de 400 vezes.



Fonte: Próprio autor

Esse resultado condiz com os estudos já apresentados no capítulo 2, baseado no fato de que a diminuição da viscosidade da solução aumenta a tensão superficial da solução devido a maior quantidade de solvente. Assim, ainda no percurso da distância de trabalho, enquanto o solvente está em processo de evaporação, o jato estirado tende a conformar-se em gotas esféricas ao longo do comprimento das fibras, devido à atuação da tensão superficial mais elevada. Outro fator que pensava-se influir no aumento das contas é a miscibilidade entre os dois polímeros, pela qual se justificaria que as contas ocorrem devido às grandes quantidades de POMA na solução. A hipótese era de que as contas em sua maioria eram formadas pela POMA precipitada. Mas, imagens do EDS (Figura 37) apontaram que a composição das contas apresenta essencialmente o flúor, que é o elemento químico que caracteriza o PVDF, e com nitrogênio e oxigênio em menores quantidades, o qual está associado à composição da POMA.

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.



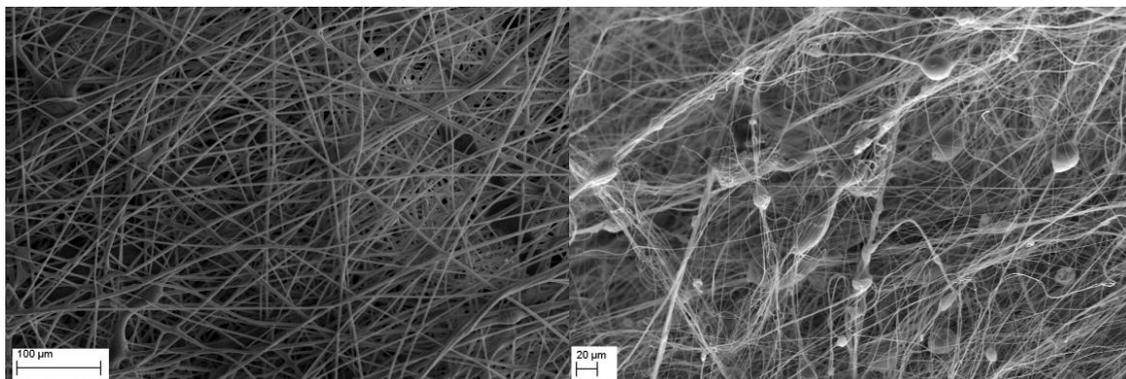
(a)

(b)

Fonte: Próprio autor

Sendo assim, para corroborar esse resultado, e reafirmar a análise feita sobre a influência da viscosidade, fiou-se uma manta de PVDF puro, sob os mesmos parâmetros, mas com concentração de 20% (m/v), e conseqüentemente menor viscosidade. Como ilustra a Figura 38 o número de contas também é significativo quando compara-se ao PVDF puro concentrado a 30% (m/v) em DMF, descartando a influência direta da quantidade de massa de POMA na formação das contas.

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.



Fonte: Próprio autor

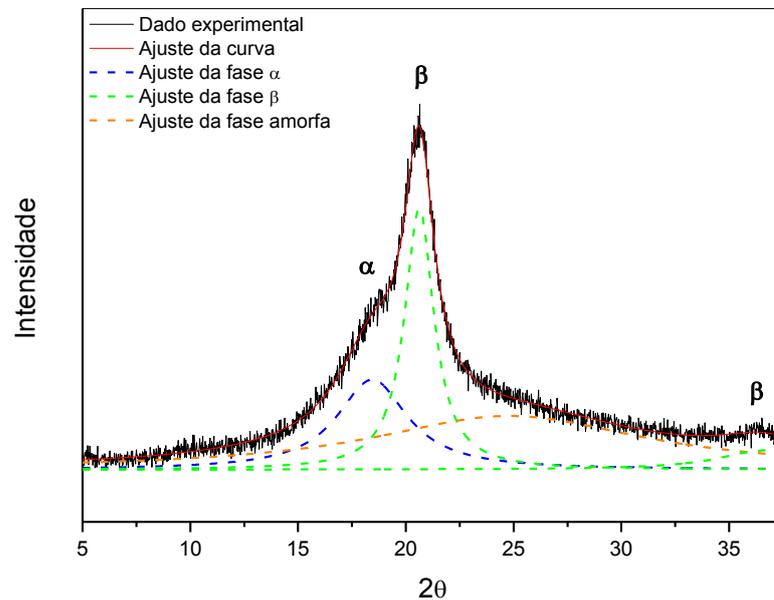
4.3 Difractometria de raios X

A análise feita a partir dos resultados da Difractometria de raios X (DRX) auxiliou na identificação das fases cristalinas presentes na manta de PVDF puro, e também possibilitou fazer-se uma estimativa de sua cristalinidade.

Segundo a literatura⁸⁵, as fases do PVDF podem ser obtidas quando ocorre cristalização a partir de soluções do polímero em solventes como o DMF, ou em condições de estiramento do material a partir de seu estado fundido. Estudos afirmam que quando o PVDF cristaliza-se a partir da solução em temperaturas acima de 120°C, se obtém exclusivamente a fase α , devido à alta taxa de evaporação do solvente. Já a fase β é obtida quando essa cristalização ocorre em temperaturas inferiores a 70°C, pois sua formação é favorável em baixas taxas de evaporação. Afirma-se também que a fase β pode ser predominantemente obtida a partir do estiramento do material cristalizado na fase α em temperaturas maiores que 70°C. Caso promova-se esse estiramento entre as temperaturas de 70° e 100°C, o que se obtém é uma transição de fase de $\alpha \rightarrow \beta$.

Como se pode ver na Figura 39, a qual apresenta o difratograma de raios X obtidos para a manta de PVDF puro, é possível observar um intenso pico em $2\theta = 20,8^\circ$, característico⁸⁷ da fase β polar do PVDF e ao qual são atribuídos os planos (110) e (200). O pico em $2\theta = 36,4^\circ$ também é atribuído à fase β do PVDF, e referente ao plano (001). No ângulo de difração $2\theta = 18,8^\circ$ o pico observado pode ser atribuído à fase α apolar do PVDF, sendo esta relacionada ao plano (020)⁷⁴. Deste modo, pode-se inferir que as fibras apresentam uma transição de fase de $\alpha \rightarrow \beta$, o que corrobora com os resultados já obtidos pela técnica de eletrofiação, e recentemente estudados pela técnica SBS^{46,38}. Essa transição ocorre porque no processo de fiação, o qual é feito em temperatura ambiente, tem-se com altas taxas de evaporação devido à velocidade do gás de arraste, favorecendo-se a formação da fase α . Entretanto, neste mesmo percurso o polímero é estirado, promovendo-se a transição da fase α para a fase β .

Figura 39: Difratoograma 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.



Fonte: Próprio autor

A Figura 39, além dos padrões de difração experimental, apresenta o ajuste matemático da curva, bem como a deconvolução dos picos, ambos feitos em software de análise de dados. Para tal utilizou-se funções gaussianas conforme melhor adequação. A deconvolução dos picos permite que se faça uma estimativa teórica do grau de cristalinidade do material, calculando-se a razão entre as áreas dos picos cristalinos pela área dos picos referente à fase amorfa. Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade utilizou-se a Equação 2.

$$C\% = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde $C\%$ é a porcentagem da fase cristalina, A_c a soma das áreas referente aos picos cristalinos e A_a a área dos picos da fase amorfa.

Da mesma forma foi estimado também, utilizando-se os picos encontrados na Figura 39, a porcentagem de fase α e β presentes nas fibra da manta de PVDF puro. Entretanto, destaca-se que o uso desta técnica, tanto o cálculo do grau de cristalinidade, quanto o grau referente às fases, se trata de uma boa estimativa, porém são ajustes matemáticos aos dados experimentais e conseqüentemente carregam erros.

O Quadro 2 apresenta a porcentagem de cristalinidade da manta de PVDF e de cada uma das fases obtidas.

Quadro 2: Porcentagem de cristalinidade e das fases presentes nas fibras de PVDF obtidas pela técnica de SBS. Resultados obtidos por deconvolução a partir do difratograma de raios X a manta.

Fases	Posição do pico (2θ)	Fase presente	% Cristalinidade
α	18,4°	20,8%	51,7%
β	20,6°	31,0%	
	36,6°		
Amorfa	24,8°	48,2 %	

Fonte: Próprio autor

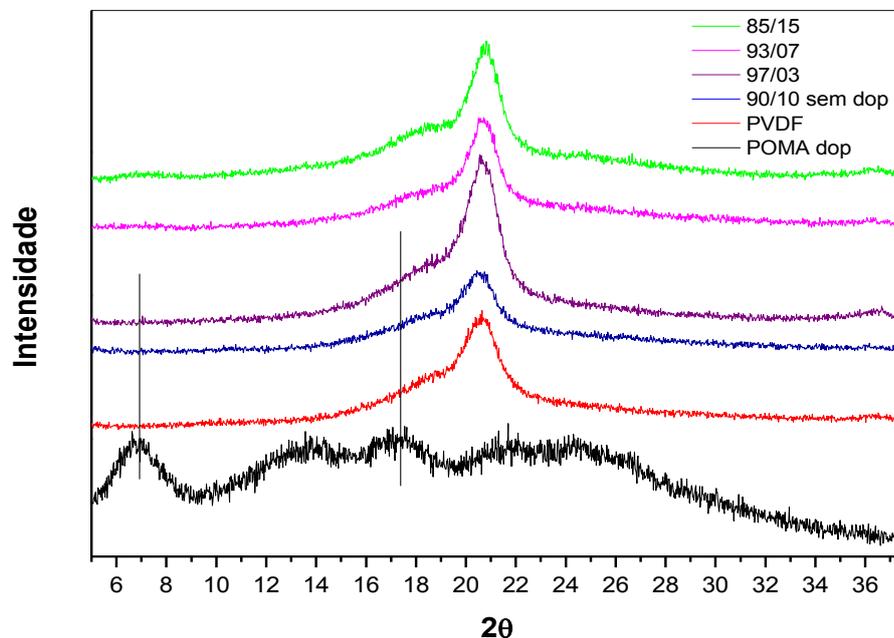
Este resultado indica que a fase β é predominante nas fibras obtidas pela técnica de SBS, o que está de acordo com a literatura. Porém há uma porcentagem considerável de fase α , o que pode ter ocorrido devido ao não estiramento uniforme de todas as fibras, nas quais prevaleceu a influência da alta taxa de evaporação. O outro resultado importante é quanto a cristalinidade obtida, que trata-se de um valor aceitável já que a cristalinidade teórica do PVDF varia de 40 a 60%.

Por meio do DRX também se pode compreender a influência da POMA na composição das fibras. Entretanto, sabe-se que a POMA é considerada um material amorfo em seu estado não dopado, mas que apresenta um pequeno grau de cristalinidade quando está em seu estado condutor. Na Figura 40 estão apresentados os difratogramas de raios X da POMA dopada (50% TSA) em forma de filme obtida pelo método de casting, das mantas obtidas de PVDF puro e nas concentrações PVDF/POMA (93/07), (97/03) e (85/15) com a POMA dopada.

O DRX para a POMA dopada (50% de TSA) apresenta um pico relativamente intenso em torno de $2\theta = 7,5^\circ$, seguidos de bandas que vão de $2\theta = 13^\circ$ à $2\theta = 18^\circ$ e também de $2\theta = 21^\circ$ à $2\theta = 27^\circ$. E como se pode observar, a quantidade de POMA na blenda e o fato dela estar dopada ou não, não altera as posições dos picos referentes ao PVDF, entretanto é possível notar um pequeno alargamento do ombro em $2\theta = 17,7^\circ$ na blenda com maior conteúdo de POMA dopada, quando compara-se com as de menores teores. Além disso,

também para a manta com 15% de POMA dopada, pode-se notar um discreto pico em $2\theta = 7,5^\circ$, característico da POMA dopada, como já afirmado. Tais influências já haviam sido observadas em filmes de PVDF/POMA-TSA obtidos por *casting* em um trabalho de Mattoso et. al.⁶¹. No referido trabalho os autores observaram que em concentrações com teores de POMA a partir de 25% a influência POMA dopada se torna bastante visível no difratograma de raios X. Esses resultados indicam que a fase β do PVDF está presente nas mantas fiadas e não se altera significativamente com presença da POMA, nas porcentagens aqui utilizadas.

Figura 40: Difratogramas de raios X das mantas microfibras 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.



Fonte: Próprio autor.

4.4 Condutividade elétrica

Uma das propriedades na qual pode-se notar nitidamente a direta influência da concentração de POMA na blenda é a condutividade elétrica. Na Tabela 3 é apresentado os valores de condutividade elétrica da manta em função do conteúdo de POMA. O valor da condutividade das fibras de PVDF puro é aproximadamente 10^{-12} S/cm, valor típico de material isolante, entretanto, quando se acrescenta 3% de POMA (dopada com TSA na razão de 50% m/m) esse valor já aumenta em três ordens de grandeza. Porém, quando a concentração é de 15% esse valor é ainda mais alto, saltando oito ordens de grandeza em

relação ao PVDF puro, chegando a uma condutividade da ordem de $(1,4\pm 0,6)\times 10^{-4}$ S/cm. Com o aumento da concentração do polímero condutor as distâncias entre suas regiões condutoras diminuem ocorrendo a percolação elétrica e física. Conseqüentemente o fluxo de carga aumenta com o conteúdo de POMA na blenda refletindo em um aumento na sua condutividade elétrica que, no caso em questão, chegou ao valor de (manta PVDF/POMA 85/15) do que a condutividade da POMA na forma de filme (obtida por *casting*).

Tabela 3: Tabela com os valores obtidos de condutividade elétrica para cada manta.

PVDF/POMA (razão massa)	Condutividade (S/cm)
100/0	$\sim 10^{-12}$
97/03 (50% dop.)	$(1,1\pm 0,4)\times 10^{-9}$
95/05 (50% dop.)	$(0,7\pm 0,2)\times 10^{-7}$
93/07(50% dop.)	$(1,9\pm 0,6)\times 10^{-6}$
90/10 (50% dop.)	$(0,5\pm 0,2)\times 10^{-5}$
85/15(50% dop.)	$(1,4\pm 0,6)\times 10^{-4}$
85/15 (40% dop.)	$(1,5\pm 0,5)\times 10^{-6}$
85/15 (30% dop.)	$(1,4\pm 0,5)\times 10^{-7}$
90/10 (Não dop.)	$\sim 10^{-10}$
0/100 (filme) (50% dop.)	$(1,3\pm 0,5)\times 10^{-2}$

Fonte: Próprio autor

A Tabela 3 também apresenta uma variação feita com a porcentagem de dopagem da POMA com TSA. Sendo a dopagem máxima obtida na razão de 50% (massa do dopante/massa do polímero), variou-se este valor para 40%, 30% e 0% de dopante, obtendo posteriormente as fibras na composição PVDF/POMA (85/15) dopadas a 40% e a 30 % e PVDF/POMA (90/10) não dopada. Como resultado houve um decréscimo no valor da condutividade elétrica das fibras como já esperado, uma vez que o nível de protonação é reduzido. Este resultado é interessante porque ele mostra que é possível obter mantas com diferentes valores de condutividade elétrica para o mesmo conteúdo de POMA.

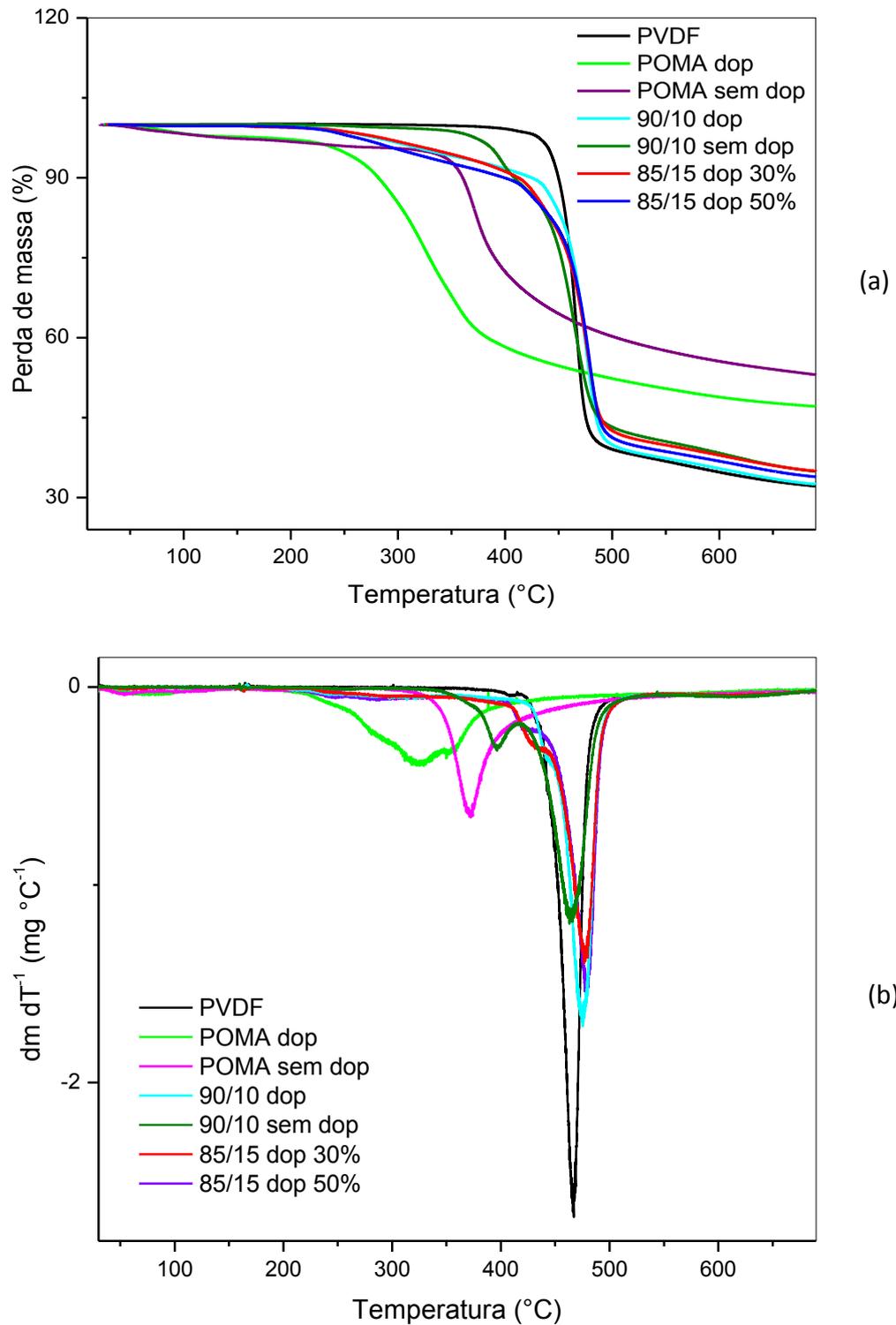
4.5 Análise termogravimétrica

Análises de termogravimetria foram feitas a fim de se estudar a estabilidade térmica das mantas microfibrosas, e de compreender sua relação com a variação da concentração de POMA nas blendas. A Figura 41 (a) apresenta os termogramas referentes às mantas de PVDF, da blenda PVDF/POMA (90/10) sem dopar e dopada, PVDF/POMA (85/15) dopada a 50% e a 30%, bem como a POMA em pó sem dopar e também da POMA dopada (50%) obtida na forma de filme por casting. A necessidade de se utilizar o filme da Poma dopada se deve ao fato da dopagem com TSA ser feita com o polímero dissolvido. Já na Figura 41 (b) estão apresentadas as derivadas dessas curvas (DTG). Verificou-se que o PVDF é estável termicamente até aproximadamente 400°C. Para a POMA, tanto dopada quanto sem dopar, notou-se uma perda de massa de aproximadamente 3% entre 60°C e 130°C atribuída à evaporação da água⁸⁸ absorvida pelo material. A POMA sem dopar se manteve estável até 300°C, quando então sofreu grande perda de massa até 700°C, atribuída à degradação das cadeias poliméricas⁸⁸. Notou-se que o mesmo não ocorreu para a POMA dopada. Esta sofreu uma perda de massa entre 200°C e 300°C, a qual foi associada a degradação do ácido utilizado como dopante⁸⁹. O terceiro estágio de degradação observado para a POMA dopada entre 300°C e 400°C foi atribuído a degradação das cadeias poliméricas assim como para POMA sem dopar.

A manta de PVDF/POMA (90/10) sem dopar, apresentou o mesmo perfil de degradação que o do PVDF até aproximadamente 300°C, quando iniciou-se o processo de degradação da POMA. Notou-se que até 400°C (ponto no qual atribui-se ao início da degradação do PVDF) essa perda de massa é de aproximadamente 10%, condizente com a concentração de POMA na blenda. Em contraste, as mantas de PVDF/POMA (90/10) dopada, apresentaram uma perda de massa a partir de 200°C, a qual (até 300°C) é creditada à degradação do dopante, seguida do estágio de degradação da POMA e do PVDF.

Em geral as curvas de degradação mostraram que quanto maior a porcentagem de TSA, maior a perda de massa entre 200°C e 300°C, faixa em que ocorre a degradação do dopante. De mesma maneira, quanto maior a concentração de POMA, maior a perda de massa entre 300°C e 400°C, fato facilmente observado por meio dos perfis de degradação das mantas PVDF/POMA (85/15) dopada a 30% e a 50%.

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.



Fonte: Próprio autor

Esses resultados demonstram que as blendas são menos estáveis termicamente que o PVDF devido à concentração de POMA, sendo que para o caso das mantas com a POMA não dopada observou-se uma boa estabilidade até a temperatura de 300°C, e com a POMA dopada, a manta ainda apresenta uma boa estabilidade térmica até aproximadamente 200°C.

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. Eletrofição 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. Electrospayed 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. Eletrofição de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e perspectivas. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.
- [35] FOMHALS, A. **Artificial fiber 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. **Biotechnology Advances**, Oxford, 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.