

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e
Materiais Avançados

GIULIA MARIA RODRIGUES ALVARES

**OBTENÇÃO DE FIBRAS DE POLI(ACRILONITRILA-CO-ACETATO DE
VINILA) FUNCIONAIS UTILIZANDO-SE O PROCESSO DE
ELETROFIAÇÃO**

SANTO ANDRÉ - SP
2019

GIULIA MARIA RODRIGUES ALVARES

OBTENÇÃO DE FIBRAS DE POLI(ACRILONITRILA-CO-ACETATO DE VINILA) FUNCIONAIS UTILIZANDO-SE O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientadores:

Prof. Dr. Roosevelt Droppa Junior

Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio

**SANTO ANDRÉ - SP
2019**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Alvares, Giulia Maria Rodrigues

OBTENÇÃO DE FIBRAS DE POLI(ACRILONITRILA-CO-ACETATO DE VINILA)
FUNCIONAIS UTILIZANDO-SE O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO / Giulia Maria
Rodrigues Alvares. — 2019.

131 fls. : il.

Orientador: Roosevelt Droppa Junior

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André,
2019.

1. Eletrofiação. 2. Poli(Acrilonitrila-co-Acetato de Vinila). 3.
Polianilina. 4. Tratamento Térmico Oxidativo. 5. Mantas para Filtração.
I. Droppa Junior, Roosevelt. II. Programa de Pós-Graduação em
Nanociências e Materiais Avançados, 2019. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).

Santo André/SP

28 de JUNHO de 2019

Assinatura do(a) autor(a):



Assinatura do(a) orientador(a):





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Teresinha – Santo André – SP

CEP 09230-280 – Fone: (11) 4996-0017

pg.nanomaterials.ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Giulia Maria Rodrigues Alvares, realizada em 29 de março de 2019:

Prof.(a) Dr.(a) **Roosevelt Droppa Junior** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Christiane Bertachini Lombello** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Mariselma Ferreira** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Hueder Paulo Moisés de Oliveira** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Shirley Possidonio** (Universidade Federal de São Paulo) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Mathilde Julienne Gisèle Champeau Ferreira** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Wendel Andrade Alves** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Jose Fernando Queiruga Rey** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Laura Oliveira Péres Philadelphi** (Universidade Federal de São Paulo) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas bênçãos alcançadas, por ter me dado condições de lutar e por me ajudar a alcançar os objetivos pretendidos.

Aos meus familiares que me apoiaram em todas as etapas de minha vida, em especial minha mãe Maria Eduarda pelo carinho, compreensão, dedicação e amor incondicional.

Aos Prof. Dr. Roosevelt Droppa Junior e Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio pelas orientações nesse trabalho, assim como, ao Hugo, ao Luís, ao Diego, à Prof^a Dra. Márcia Escote e à Jéssica por me ajudarem no laboratório durante as etapas do experimento.

À Universidade Federal do ABC e professores do programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados pelos ensinamentos que foram fundamentais para minha formação.

A CAPES pela bolsa e suporte concedidos para a realização deste projeto de pesquisa. Às demais agências de fomento pelo suporte concedido para a realização deste projeto de pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se os efeitos dos parâmetros de processamento da poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA) por meio do uso da técnica de eletrofiação na morfologia e diâmetro das fibras, bem como os processos de funcionalização da PANVA através da modificação das nanofibras com polianilina (PANI) e partículas de prata (PANI-Ag) e por meio de um tratamento térmico oxidativo. No processo de eletrofiação, foram avaliados o efeito da viscosidade e taxa de alimentação da solução polimérica, a distância de trabalho e o potencial elétrico aplicado. As nanofibras de PANVA foram então submetidas a um tratamento térmico oxidativo na presença de ar usando-se duas temperaturas diferentes, 220 e 260 °C, por tempos que variaram entre 30 e 90 minutos. Os resultados de espectroscopia de FT-IR confirmaram que o processo de estabilização envolveu a ciclização da cadeia de PANVA, onde a absorção da nitrila (2244 cm^{-1}) diminuiu e aumentou a absorção das bandas C-C e C=N (1585 cm^{-1}) à medida que a temperatura e o tempo de tratamento aumentaram, bem como o aparecimento das bandas D e G nos espectros de Raman da amostra tratada a 260 °C por 90 minutos. Os ensaios mecânicos de tração mostraram que as nanofibras adquirem um comportamento frágil após tratamento. A taxa de aquecimento influenciou na morfologia da amostra, onde observou-se a coalescência das fibras para taxas de aquecimento relativamente altas (10 °C/minuto) e, com taxas relativamente baixas (1 °C/minuto), a morfologia inicial de nanofibras foi preservada. A funcionalização com PANI e PANI-Ag foi realizada com sucesso por meio do uso de um processo realizado em duas etapas, (i) a modificação superficial das nanofibras de PANVA com PANI seguida da (ii) deposição de partículas de prata na PANI, resultando em um sistema PANVA/PANI-Ag, que apresentou propriedades eletroativas, demonstrando a possibilidade de uso deste material em processos de filtração de gases e líquidos.

Palavras-chave: Poli(Acrilonitrila-co-Acetato de Vinila), Polianilina, tratamento térmico oxidativo, mantas para filtração.

ABSTRACT

In this work it was studied the electrospinning processing parameters effect on the poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) morphology and fibers diameters, as well as the functionalization of the nanofibers by the fibers modification with polyaniline (PANI) and silver particles (PANI-Ag) and by the thermal oxidative treatment of the PANVA nanofibers. It was studied several parameters related to the electrospinning process, such as the working distance, the applied electric potential, polymer solution viscosity and the polymer flow rate. The PANVA nanofibers samples were then submitted to a thermal oxidative process in the presence of air at two different temperatures, 220 and 260 °C, for 30 and 90 minutes at each temperature. From the FTIR and raman spectroscopy results it was confirmed that the thermal oxidative stabilization process resulted from the cyclizing process of the PANVA polymer chain, where the nitrile band absorption (2244 cm^{-1}) decreased and the C=C and C=N band absorption increased (1585 cm^{-1}) as the temperature and time were increased in the oxidative thermal treatment, as well as the appearance of a D and G band in the Raman spectra of the sample treated at 260 °C for 90 minutes. The mechanical properties measurements showed the nanofibers behaved as a brittle material after the oxidative thermal treatment. The heating rate used during the oxidative thermal process allowed the control of the morphology of the sample, where at relatively high heating rates (10 °C/minute), it was observed the coalescence of the PANVA nanofibers, and at relatively low heating rates (1 °C/minute) the PANVA nanofiber morphology did not change. The PANVA nanofibers functionalization with polyaniline and silver particles was carried out successfully by using a two step process, (i) the PANVA nanofibers surface modification with polyaniline followed by (ii) silver particles deposition onto polyaniline, which resulted in the PANVA/PANI-Ag with electroactive properties, which could be used in gas and liquid filtration process.

Keywords: Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate), Polyaniline, thermal oxidative treatment, blanket filter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da (a) poliacrilonitrila (PAN) e (b) poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA) (neste trabalho, $x = 0,94$ e $y = 0,06$).....	2
Figura 2: Ilustração de um sistema para eletrofiação. Adaptado de MacDiarmid ¹³	8
Figura 3: (a) Cone de Taylor. (b) Etapas do processo de eletrofiação ^{2,48}	10
Figura 4: (a) Imagem capturada de um vídeo mostrando a gota formada na ponta da agulha. (b) Mesma imagem de (a), no entanto a imagem foi manipulada para melhor visualização da forma da gota. A linha que tangencia a região B mostra um meio ângulo igual a $37,5^\circ$. (c) Forma da gota no estado crítico. (d) Imagem vista em (c) após manipulação, mostrando uma ampliação da ponta da gota. Adaptado de Yarin <i>et al.</i> ⁴⁸	11
Figura 5: Processos de transformação para a produção de fibra de carbono a partir da PAN ¹³⁰	32
Figura 6: Estrutura química da PANI.....	36
Figura 7: Estados de oxidação da polianilina (PANI) ¹³⁸	37
Figura 8: Representação esquemática da interação eletrostática entre as cargas do íon de prata (Ag) com o micro-organismo ¹⁴⁶	39
Figura 9: Forma estrutural da N,N-dimetilformamida (DMF).....	40
Figura 10: Sistema de eletrofiação desenvolvido neste projeto de pesquisa...	43
Figura 11: Determinação da intensidade relativa de absorção das bandas referentes aos grupos nitrila ($C\equiv N$) e ao grupo $C=N$	48
Figura 12: Célula eletroquímica utilizada.....	52
Figura 13: (a) Gráfico do efeito da viscosidade na morfologia e diâmetro das fibras eletrofiadas de PANVA. Distância de trabalho, 10 cm. Vazão, 1 mL h^{-1} . Tensões elétricas aplicadas, 20 e 25 kV, conforme indicado na figura. Imagens de MEV das fibras eletrofiadas de PANVA; barra de escala, $1\text{ }\mu\text{m}$: (b) P1 (2% m/v); (c) P2 (4% m/v); (d) P3 (6% m/v); (e) P4 (8% m/v); (f) P5 (10% m/v).....	55
Figura 14: Imagens de MEV das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Tensão elétrica aplicada: 20 kV. Distância de trabalho: 10 cm.....	57

Figura 15: Imagens de MEV das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Tensão elétrica aplicada: 20 kV. Distância de trabalho: 15 cm.....	58
Figura 16: Imagens de MEV das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Tensão elétrica aplicada: 20 kV. Distância de trabalho: 20 cm.....	59
Figura 17: Micrografias das fibras de PANVA comparativas: (a) 10 kV; (b) 15 kV; (c) 20 kV. Distância de trabalho, 10 cm. Taxa de alimentação da solução de polímero, 1 mL h ⁻¹	60
Figura 18: Imagens de MEV das fibras eletrofiadas de PANVA, com diferentes taxas de vazão e distâncias de trabalho, onde: (a) 1 mL h ⁻¹ , 10 cm; (b) 1 mL h ⁻¹ , 20 cm; (c) 2 mL h ⁻¹ , 10 cm; (d) 2 mL h ⁻¹ , 20 cm. Tensão elétrica aplicada, 20 kV.....	63
Figura 19: Imagens de MEV das amostras de nanofibras de PANVA eletrofiadas com diferentes tempos de eletrofiação: (a) amostra 1, 1 hora; (b) amostra 2, 1 hora; (c) amostra 3, 2 horas; (d) amostra 3 depositada no substrato de alumínio; (e) amostra 3 removida do substrato de alumínio (filme autossustentável).....	65
Figura 20: Imagens de MEV das amostras eletrofiadas de PANVA tratadas termicamente. (a) 220 °C, 90 minutos; (b) 260 °C, 90 minutos. Taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ . Condições experimentais do processo de eletrofiação: distância de trabalho, 10 cm; tensão elétrica aplicada, 20 kV; vazão, 1 mL h ⁻¹ . Imagens fotográficas das amostras de PANVA tratadas termicamente (a) 220 °C e (b) 260 °C.....	67
Figura 21: Imagens de MEV das amostras eletrofiadas de PANVA tratadas termicamente durante 90 minutos a 260 °C. Taxa de aquecimento 1 °C.min ⁻¹ . Condições experimentais do processo de eletrofiação: distância de trabalho, 10 cm; tensão elétrica aplicada, 20 kV; vazão, 1 mL h ⁻¹ . (a) e (b) micrografias da amostra com diferentes ampliações.....	68
Figura 22: Espectros de FT-IR das amostras eletrofiadas de PANVA, onde: fibras sem tratamento (preto); fibras tratadas a 220 °C durante 30 minutos (vermelho); fibras tratadas a 220 °C durante 90 minutos (verde), fibras tratadas a 260 °C durante 30 minutos (azul escuro); Fibras tratadas a 260 °C durante 90 minutos (azul claro). (a) de 600 a 4000 cm ⁻¹ . (b) de 600 a 2300 cm ⁻¹	70

Figura 23: Eficiência do processo de estabilização térmica oxidativa, o processo de ciclização, em função da temperatura e do tempo do tratamento térmico.....	71
Figura 24: Espectro de FT Raman das amostras eletrofiadas de PANVA: (a) fibras sem tratamento; (b) fibras tratadas a 220 °C durante 90 minutos; (c) fibras tratadas a 260 °C durante 90 minutos.....	72
Figura 25: Análises de TGA para fibras eletrofiadas de PANVA: (a) fibras sem tratamento; (b) fibras tratadas a 220 °C por 30 minutos; (c) fibras tratadas a 260 °C por 30 minutos; (d) fibras tratadas a 260 °C por 90 minutos. Análises realizadas sob atmosfera de N ₂ (g).....	73
Figura 26: Distribuição das curvas de tensão para cada amostra não tratada.....	76
Figura 27: Distribuição das curvas de tensão para cada amostra tratada.....	78
Figura 28: (a) Amostra submetida ao tratamento termo oxidativo. (b) e (c) Imagem do corpo de prova após ensaio mecânico de tração.....	78
Figura 29: Distribuição dos módulos de elasticidade para cada amostra.....	79
Figura 30: Imagens obtidas do MEV. a) PANVA com 15% de PANI-Ag; b) PANVA com 25% de PANI-Ag; c) PANVA com 35% de PANI-Ag; d) PANVA pura.....	81
Figura 31: Imagens de MEV das fibras de PANVA com 15% de PANI-Ag obtidas por eletrofiação. (a) Aumento de 20.000X (b) Aumento de 30.000X....	82
Figura 32: Espectro de EDS da amostra de PANVA com 15% de PANI-Ag....	82
Figura 33: (a) Imagem de MEV e (b) mapeamento de Ag para a amostra de PANVA com 15% de PANI-Ag.....	83
Figura 34: Fotografia da manta de PANVA/PANI (a) após 20 minutos de deposição e (b) após 50 minutos de deposição, respectivamente.....	85
Figura 35: Imagens de MEV da manta de PANVA/PANI obtida com tempo de polimerização de 20 minutos. (a) Aumento de 5.000X (b) Aumento de 10.000X.....	86
Figura 36: Imagens de MEV da manta de PANVA/PANI obtida com tempo de polimerização de 50 minutos. (a) Aumento de 5.000X (b) Aumento de 10.000X.....	86

Figura 37: Imagens de MEV das fibras de PANVA/PANI-Ag <i>in situ</i> onde podem ser observadas nanopartículas de Ag e aglomerados de micropartículas. (a) Aumento de 5.000X (b) Aumento de 10.000X.....	88
Figura 38: Espectro de EDS da amostra de PANVA/PANI-Ag <i>in situ</i>	88
Figura 39: (a) Imagem de MEV e (c) mapeamento de Ag para a amostra de PANVA/PANI-Ag <i>in situ</i> . Em destaque em (b) a presença de aglomerados de prata e em (c) o mapeamento do aglomerado de Ag.....	89
Figura 40: Resposta eletroquímica das mantas de PANVA modificadas com (a) PANI e (b) PANI-Ag. Velocidade de varredura, 50 mV.s ⁻¹ . Atmosfera de gás nitrogênio (N ₂). São apresentados cinco ciclos de varredura.....	90
Figura 1(A): Distribuição das curvas de tensão para cada amostra não tratada.....	112
Figura 2(A): Distribuição das curvas de tensão para cada amostra tratada...	112
Figura 3(A): Distribuição dos módulos de elasticidade para cada amostra....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado do Ensaio de Viscosidade da PANVA.....	53
Tabela 2: Dimensões das amostras sem tratamento utilizadas durante o ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões.....	74
Tabela 3: Dimensões das amostras tratadas utilizadas durante o ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões.....	74
Tabela 4: Valores dos parâmetros selecionados obtidos para cada amostra de PANVA não tratada termicamente.....	76
Tabela 5: Valores dos parâmetros selecionados obtidos para cada amostra de PANVA tratada termicamente à 260 °C por 90 min.....	77

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AC - Corrente alternada

AFM - Microscopia de Força Atômica

Ag - Prata

cm - Centímetros

CRFC - Carbono Reforçado com Fibras de Carbono

DC - Corrente contínua

DMAc - Dimetilacetamida

DMF - *N,N*-dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

DSSC - Células Solares Sensibilizadas por Corante

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IC - Índice de Ciclização

kV - Kilovolt

LEDs - Dispositivos emissores de luz

m/v - Razão massa/volume

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

mm - Milímetros

NMP - *N*-metilpirrolidona

°C - Graus Célsius

PAN - Poliacrilonitrila

PANI - Polianilina

PANI-EB - Polianilina Base Esmeraldina

PANVA - Poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila)

PNMPy - Poli(*N*-metilpirrol)

PPy - Polipirrol

PVDF - Poli(fluoreto de vinilideno)

T_g - Temperatura de Transição Vítrea

TGA - Análise Termogravimétrica

VA - Acetato de Vinila

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	4
2.1. Gerais.....	4
2.2. Específicos	4
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Processo de Fiação	6
3.2. Eletrofiação.....	7
3.2.1. Parâmetros do Polímero em Solução	12
3.2.2. Condições de Processamento	19
3.3. Poli(acrilonitrila) (PAN) e Copolímeros de PAN	26
3.3.1. Fibras de Poli(acrilonitrila)	26
3.3.2. Técnica para a produção de fibras de poli(acrilonitrila) (PAN) e poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA).....	27
3.3.3. Propriedades e Aplicações de PANVA	31
3.3.4. Patentes.....	24
3.4. Polianilina (PANI)	36
3.4.1. Compósito de PANI-Ag.....	38
3.4.2. Propriedades Antimicrobianas e nanopartículas de prata.....	38
3.4.3. Filtração bacteriana	40
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. Reagentes.....	41
4.2. Eletrofiação da Poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila).....	41
4.2.3. Estabilização Térmica Oxidativa das Fibras de PANVA	43
4.3. Eletrofiação das Mantas de PANVA/PAN/Ag	44
4.3.1. Preparo do Nanocompósito PANI-Ag	44
4.3.2. Incorporação da PANI-Ag na solução de PANVA.....	44
4.3.3. Eletrofiação da PANVA com PANI-Ag (Método 1).....	44
4.4. Preparo das Mantas de PANVA/PANI/Ag in situ (Método 2).....	45
4.4.1. Eletrofiação das mantas de PANVA	45
4.4.2. Preparação da solução de PANI e imersão da manta	45

4.4.3. Preparação da solução de prata e imersão da manta de PANVA/PANI	46
4.5. Caracterização das Fibras.....	46
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.5.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)..	47
4.5.3. Espectroscopia Vibracional Raman	49
4.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
4.5.5. Caracterização das Propriedades Mecânicas - Tração	51
4.5.6. Caracterização Eletroquímica	51
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1. Estudo do Processo de Eletrofiação.....	54
5.1.1. Efeito da Viscosidade da Solução Polimérica	54
5.1.2 Estudo do Efeito da Distância de Trabalho.....	57
5.1.3 Estudo do Efeito da Voltagem Aplicada.....	60
5.1.4 Estudo do Efeito da Taxa de Alimentação	62
5.2 Estudo do Efeito do Tratamento Térmico Oxidativo das Nanofibras de PANVA	64
5.2.1. Resultados da Espectroscopia de FT-IR	70
5.2.2. Resultados de Espectroscopia Vibracional Raman	72
5.2.3. Resultados das Análises Termogravimétricas (TGA)	73
5.2.4. Resultados das Propriedades Mecânicas - Tração.....	75
5.3. Estudo da Modificação das Fibras de PANVA Com Polianilina (PANI) e Nanopartículas de Prata (Ag) – PANVA/PANI-Ag.....	80
5.3.1. Obtenção das Nanofibras de PANVA/PANI-Ag – Método 1	81
5.3.2. Obtenção das Nanofibras de PANVA/PANI-Ag – Método 2	85
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	93
SUGESTÕES PARA PROJETOS FUTUROS COM MANTAS DE PANVA	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
ANEXOS	112

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A técnica de eletrofiação é uma das mais utilizadas e mais versáteis para a obtenção de fibras utilizando-se diferentes tipos de materiais, tais como materiais poliméricos, biopolímeros, blends poliméricas e sistemas sol-gel^{1,2}. A técnica de eletrofiação de uma solução polimérica pode ser explicada como a aplicação de forças eletrostáticas e de arraste em uma solução para obtenção de fibras com diâmetros variáveis. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva ou negativa é fixado à agulha de uma seringa onde se encontra a solução polimérica. Inicialmente, o líquido é mantido pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar e, por meio do efeito da gravidade ou mesmo devido à ação de uma bomba dosadora, o fluxo inicia-se, ocorrendo o depósito das fibras formadas em um anteparo coletor.

A eletrofiação tem despertado um grande interesse como uma técnica para a produção de fibras poliméricas com diâmetro variando de micrômetros até nanômetros. Devido às suas propriedades únicas, tais como pequeno tamanho do poro, propriedades mecânicas superiores e grande área superficial em relação ao volume, as fibras obtidas por meio do uso da técnica de eletrofiação foram consideradas como possíveis candidatas para diversas aplicações como membranas multifuncionais, filtros e aplicações biomédicas tais como plataformas para engenharia de tecidos (*scaffolds*), emplastro para queimaduras (*burndressing*), enxertos vasculares e sistema de liberação controlada de fármacos³⁻¹¹.

Os polímeros são materiais amplamente utilizados em diferentes áreas da ciência, sendo que existem diversas aplicações para estes materiais nas áreas de medicina, biologia, farmácia, engenharia, química, entre outras¹²⁻¹⁴. Esta vasta utilização se deve à versatilidade que estes materiais podem apresentar, relacionada com a variedade de estruturas químicas, que podem ser conseguidas por meio do uso de diferentes métodos de síntese, bem como com suas propriedades, tais como facilidade de processamento, baixa densidade, possibilidade de variações de forma (*design*), resistência à corrosão, custo relativamente baixo, aditivação e isolamento térmico e elétrico,

e também condutividade elétrica, como no caso dos polímeros intrinsecamente condutores¹⁵⁻²².

A poliacrilonitrila (PAN) (cuja fórmula estrutural está representada na Figura 1a) tem sido amplamente estudada por quase um século no âmbito tecnológico e comercial²³. A PAN é um polímero classificado como um termoplástico, cuja patente foi depositada na década de 1920 na Alemanha, inicialmente para ser utilizada no setor têxtil. A PAN é produzida em diferentes formas, como por exemplo, na forma de fibra, também, é utilizada para a produção de novos materiais, tais como semicondutores, nanotubos, nanofibras, filmes, sensores, membranas e é um excelente precursor para a produção de fibras de carbono²⁴. Esse polímero pode ser reticulado, sendo que este processo de reticulação confere à PAN algumas propriedades físicas importantes, como solubilidade e a resistência ao inchamento na presença de solventes orgânicos²⁵. Os copolímeros de PAN, como por exemplo, a poliacrilonitrila-co-acetato de vinila (PANVA) (Figura 1b), tem apresentado interesse em seu uso em diferentes aplicações tecnológicas^{26,27}.

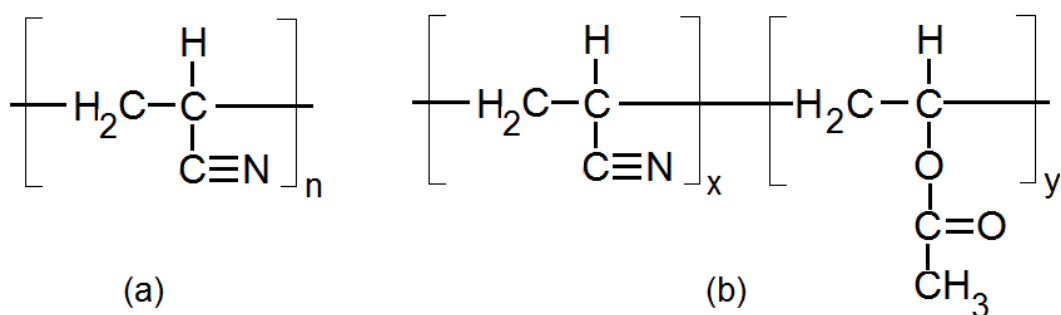


Figura 1: Estrutura química da (a) poliacrilonitrila (PAN) e (b) poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA) (neste trabalho, $x = 0,94$ e $y = 0,06$).

A principal motivação para a realização deste projeto é a possibilidade de obtenção de nanofibras de PANVA, caracterizar suas propriedades térmicas e mecânicas, bem como estudar o efeito da estabilização térmica oxidativa das nanofibras obtidas e avaliar suas propriedades térmicas e mecânicas. Assim, com base nestas informações, estudar a modificação das nanofibras de PANVA com um polímero condutor e com partículas de prata. Esta modificação possibilita a aplicação destas mantas de nanofibras de PANVA em processos de filtração de gases e líquidos. Também, os estudos de estabilização térmica

oxidativa permitirão compreender as condições necessárias para a manutenção da morfologia de nanofibras das mantas de PANVA, o que é de interesse para a obtenção de materiais de carbono derivados da PANVA, como por exemplo, nanofibras de carbono. As mantas de PANVA funcionalizadas com polímero condutor e partículas de prata, bem como os materiais à base de carbono, deverão permitir a realização de outros projetos de pesquisa, cujos objetivos serão focados na aplicação destes materiais, tais como em processos de filtração (manta de PANVA modificada com polímero condutor e partículas de prata) e armazenamento e conversão de energia e catálise (nanofibras de carbono).

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1. Gerais

Estudar os parâmetros de obtenção de fibras de PANVA por meio do uso da técnica de eletrofiação, realizar a estabilização térmica oxidativa e, finalmente, realizar a caracterização destes materiais.

Funcionalizar as membranas de PANVA através da incorporação de polianilina (PANI) e partículas de prata (Ag), por meio da obtenção de um nanocompósito de PANI-Ag, a fim de obter um material com atividade bactericida.

2.2. Específicos

1. Caracterizar as fibras por meio do uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para determinar a morfologia e o diâmetro médio das fibras obtidas, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e espectroscopia Raman, para a determinação da presença dos grupos funcionais característicos da PANVA, antes e após os processos de eletrofiação e após a estabilização térmica oxidativa, análise termogravimétrica (TGA), para verificar a estabilidade térmica antes e após a estabilização térmica oxidativa, caracterização eletroquímica, para verificar resposta eletroquímica da PANVA modificada com PANI e com PANI-Ag, por energia dispersiva de raios X (EDS), para confirmar e determinar a distribuição qualitativa das partículas de prata, e a caracterização das propriedades mecânicas (ensaios de tração) das mantas eletrofiadas, sem e com tratamento térmico oxidativo;
2. Estudar a influência dos parâmetros de processamento na morfologia das fibras resultantes:
 - i. viscosidade da solução polimérica;
 - ii. tensão elétrica aplicada (10, 15 e 20 kV);
 - iii. distância de trabalho (10, 15 e 20 cm);

- iv. vazão (1 e 2 mL/h);
-
- 3. Estudar o efeito da temperatura, do tempo e da taxa de aquecimento no processo de estabilização térmica oxidativa da PANVA;
 - 4. Estudar diferentes métodos de incorporação de PANI e da prata (Ag) nas mantas de PANVA.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processo de Fiação

Os processos de transformação de polímeros em mono e multifilamentos contínuos podem ser realizados por meio de diversas técnicas de fiação, como a fiação a seco (*dryspinning*), fiação via úmida (*wetspinnig*), fiação via gel (*gel spinning*) e fiação do fundido (*meltspinning*)²⁸⁻³⁰. Essas técnicas tradicionais de produção de fibras permitem obter fibras com diâmetros médios de 10 a 500 μm ³¹. Por outro lado, outra técnica bastante considerada, chamada eletrofiação (*electrospinning*), é utilizada para a fabricação de fibras com diâmetros muito menores^{31,32}, que variam de 10 nm a 10 μm ³³. Além da eletrofiação, existem outras técnicas que são utilizadas para a obtenção de nanofibras, como por exemplo, a técnica de fiação por meio da ação de força centrífuga, e a técnica de fiação por sopro³¹⁻³³. A técnica de fiação por meio da ação de força centrífuga consiste em um reservatório que contém o material polimérico, em solução ou no estado fundido, com múltiplas perfurações ou agulhas no seu perímetro. Este sistema contendo o reservatório rotacional com velocidades de até 20.000 rpm, onde o líquido é ejetado e coletado nas paredes internas do sistema na forma de fibras³³. A técnica de fiação por sopro consiste no uso de uma bomba de infusão que fornece a solução polimérica para um sistema de orifício que está acoplado a um cilindro contendo um gás (geralmente ar comprimido), que permite o controle da pressão aplicada ao sistema e, assim, a velocidade com a qual a solução polimérica é ejetada através de um orifício. O material ejetado é coletado em um anteparo. Este anteparo pode operar no modo estático como no modo rotatório, sendo que o modo de coleta rotatório pode permitir um maior grau de alinhamento das fibras³⁴.

Estudos de eletrofiação envolvem tipicamente polímeros de alta massa molar média devido às cadeias poliméricas sofrerem emaranhamentos e este ser um fator importante para que ocorra a formação de fibras eletrofiadas. Entretanto, trabalhos recentes mostraram que a alta massa molar média do polímero não é um fator determinante para a obtenção de fibras eletrofiadas, e

sim a presença de interações intermoleculares que proporcionam a conectividade intercadeias por meio do emaranhamento das fibras³⁵.

3.2. Eletrofiação

Os processos de obtenção de nanofibras (sistemas unidimensionais) ganharam destaque a partir da década de 1990, quando várias técnicas começaram a ser utilizadas, como, por exemplo, as técnicas envolvendo o uso de feixe de íons ou feixe de elétrons, litografia, métodos em fase líquida e a técnica de eletrofiação³⁶⁻³⁹.

A técnica de eletrofiação ganhou destaque devido ao fato de permitir a obtenção de sistemas com diferentes arranjos estruturais, como por exemplo, nanofibras, nanotubos, fibras alinhadas e fibras aleatoriamente dispostas, além de apresentar a possibilidade de modificação e funcionalização superficial *in situ* por meio do uso de diferentes técnicas⁴⁰⁻⁴³.

O processo de eletrofiação via solução polimérica consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste na solução para a formação de fibras. Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão positiva ou negativa é conectada a um tubo capilar metálico (agulha de uma seringa, por exemplo). Com o aumento do potencial elétrico aplicado, a superfície da gota se alonga para formar um cone, este é conhecido como cone de Taylor⁴⁴⁻⁴⁸.

No momento em que as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, um jato carregado da solução na extremidade da agulha é ejetado. Durante sua trajetória, o solvente evapora e o polímero solidifica, formando uma manta constituída de micro ou nanofibras que se deposita em um anteparo metálico (por exemplo, alumínio)⁴⁹⁻⁶¹.

Algumas variáveis podem influenciar na obtenção das mantas constituídas de micro e nanofibras durante o processamento, como por exemplo, a concentração do polímero (viscosidade da solução polimérica), a tensão elétrica aplicada, composição química, vazão de alimentação (saída de solução pela agulha) e distância de trabalho (distância entre a extremidade da agulha até o anteparo coletor).

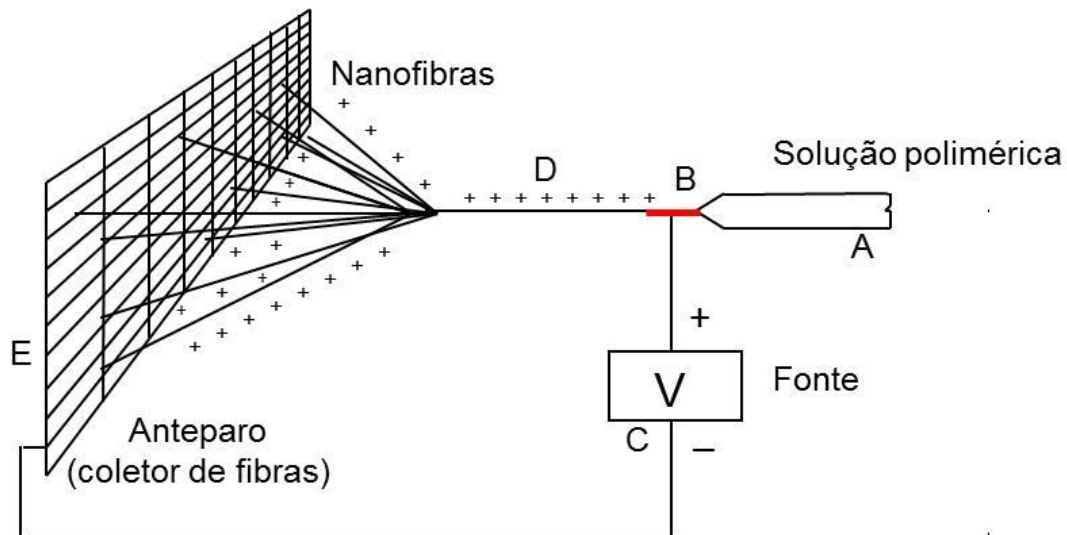


Figura 2: Ilustração de um sistema para eletrofiação. Adaptado de MacDiarmid¹³.

A Figura 2 apresenta um esquema simplificado de um sistema de eletrofiação, onde:

- (A) Seringa contendo a solução polimérica
- (B) Agulha de metal
- (C) Fonte de alta tensão (conectada à agulha)
- (D) Jato de solução polimérica
- (E) Anteparo metálico (geralmente alumínio)

Em 1964 Taylor⁶² propôs um modelo para explicar o processo de eletrofiação. Ele baseou seus estudos no modelo que descreve a deformação de uma gota de um líquido de volume pequeno, neste caso uma gota de uma solução polimérica, na presença de um campo elétrico forte. Este modelo ficou conhecido como o modelo do Cone de Taylor (Figura 3a). O modelo assume os seguintes critérios e condições de contorno:

- (1) Quando uma gota de um líquido eletricamente condutor de volume muito pequeno está sob a ação de um campo elétrico, uma forma estável pode ser adquirida devido ao equilíbrio existente entre as forças exercidas pelo campo elétrico e a tensão superficial, considerando líquidos de comportamento Newtoniano e viscoelástico (se o valor do campo elétrico aplicado não for muito grande);
- (2) Quando a tensão elétrica aplicada é aumentada, esta atingirá um valor crítico, a partir do qual o sistema sairá do estado de equilíbrio, e qualquer

incremento no aumento da tensão elétrica aplicada resultará na deformação da gota formada, resultando em uma estrutura na forma de cone. Esta estrutura na forma de cone é conhecida como Cone de Taylor, a qual possui um ângulo imaginário de $49,3^\circ$ (Figura 3a)⁴⁸.

Além disso, Taylor também demonstrou que a forma desse cone aproxima-se da forma teórica imediatamente antes da formação de um jato durante o processo de eletrofiação. O modelo de Taylor baseia-se em duas condições de contorno importantes:

- (1) A superfície do cone é uma superfície equipotencial
- (2) O cone existe em equilíbrio no estado estacionário; assim (equação 1):

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0,117\pi\gamma R) \quad (1)$$

onde V_c é tensão elétrica aplicada, H é a distância entre a ponta da agulha e o coletor (distância de trabalho), L é o comprimento da agulha (ou seringa), R é o diâmetro da agulha (ou da ponta da seringa) e γ é a tensão superficial da solução polimérica.

Yarin *et al.*⁴⁸ propuseram uma modificação do modelo de Taylor para a formação do jato da solução polimérica, o qual é formado no início do processo de eletrofiação (Figura 3), sendo o cone de Taylor (Figura 3a) descrito como sendo um resultado da aplicação de um potencial elétrico. Neste sistema, a solução polimérica é submetida a um processo de estiramento, em que os autores propuseram como sendo um fluido newtoniano, onde o jato polimérico formado pode ser composto por quatro regiões distintas (Figura 3b).

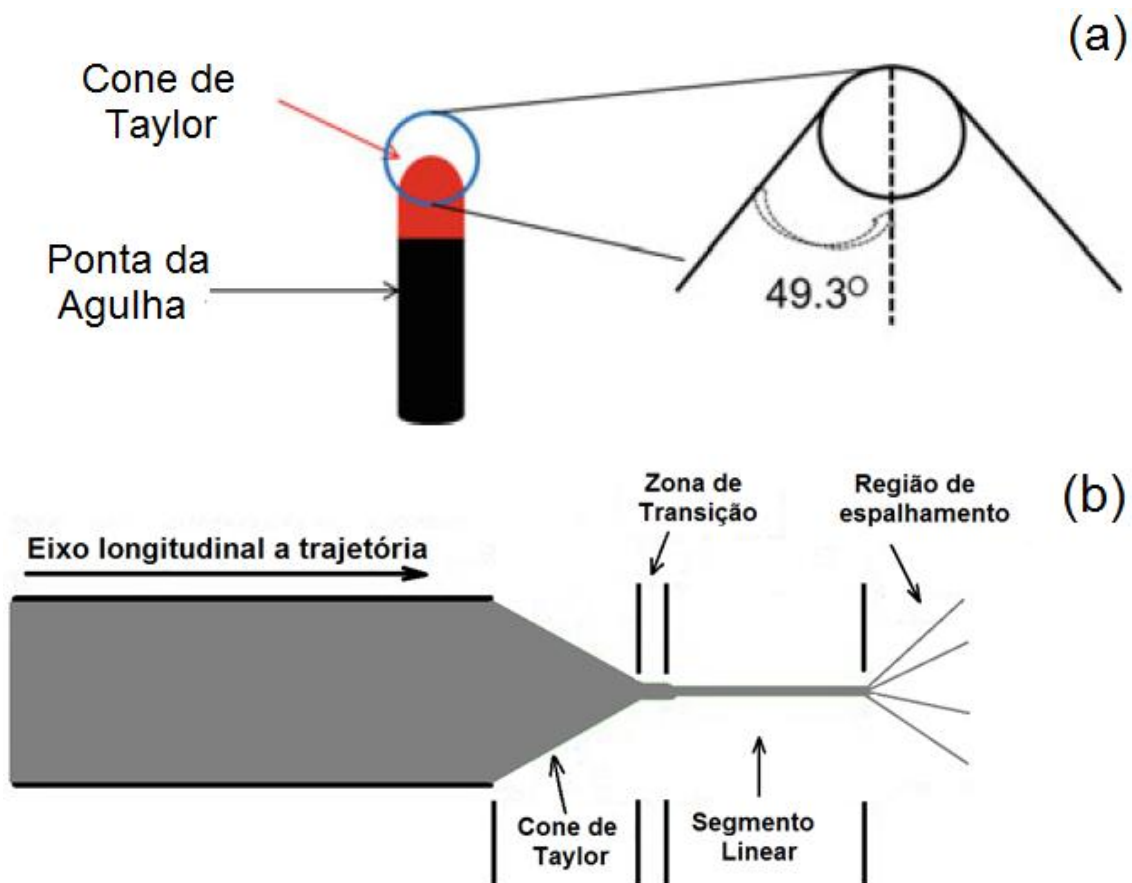


Figura 3: (a) Cone de Taylor. (b) Etapas do processo de eletrofiação^{2,48}.

No início da zona de transição ocorrem variações significativas do estiramento da solução polimérica. Esta zona de transição é a região compreendida entre o cone de Taylor e o segmento linear (Figura 3b)⁴⁸. No cone de Taylor a tensão de estiramento é pequena. No segmento linear o fluido polimérico se encontra pré-estirado, a partir do qual ocorre uma redução do diâmetro do jato. Como um resultado da ação da tensão longitudinal, ocorrem alterações na geometria do jato e uma redistribuição das cargas na superfície do jato polimérico formado. Esta tensão longitudinal é atenuada ao longo do jato, o que resulta na estabilidade do jato quando curtas distâncias em relação ao cone de Taylor são consideradas^{62,63}. Nesta região, o jato está submetido a altas tensões. O surgimento da região de espalhamento é uma consequência das tensões resultantes em regiões relativamente distantes do cone de Taylor, onde as forças elétricas na superfície do jato são equivalentes à tensão longitudinal. Reneker *et al.*⁴⁵⁻⁴⁷ mostraram que a teoria do Cone de Taylor falha quando a tensão elétrica aplicada aumenta e esta aproxima-se de um valor

crítico, onde a forma da gota torna-se menos prolata e tende a assumir a forma de uma esfera. No entanto, os resultados experimentais mostram que à medida que a tensão elétrica aplicada aumenta, a gota adquire a forma prolata. Também, eles mostraram que quando a gota atinge um formato crítico, uma forma imediatamente antes do início do processo de eletrofiação, a gota aproxima-se com um formato de um cone com um meio ângulo de $37,5^\circ$ (Figura 4b) e não de $49,3^\circ$ (Figura 3a) como previsto no modelo de Taylor.

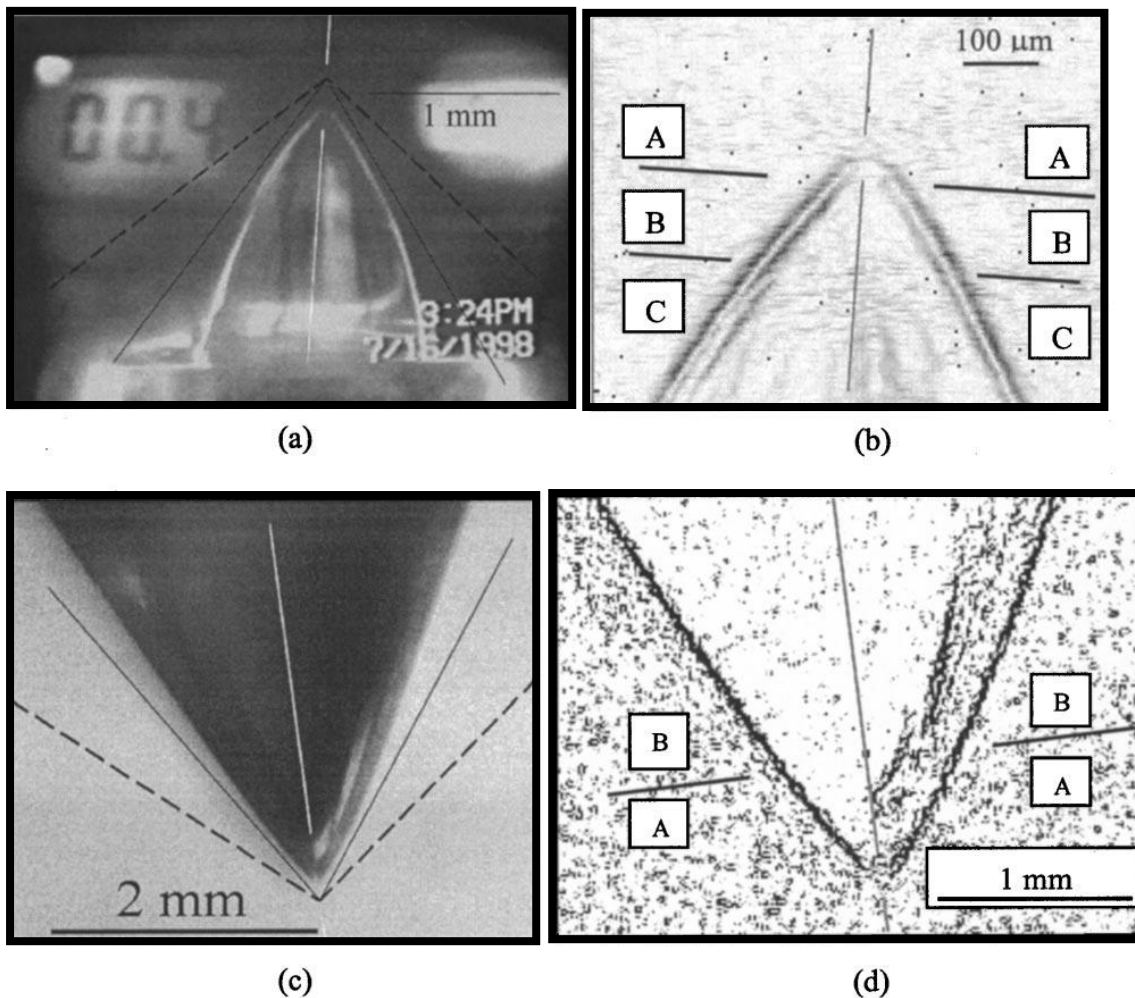


Figura 4: (a) Imagem capturada de um vídeo mostrando a gota formada na ponta da agulha. (b) Mesma imagem de (a), no entanto a imagem foi manipulada para melhor visualização da forma da gota. A linha que tangencia a região B mostra um meio ângulo igual a $37,5^\circ$. (c) Forma da gota no estado crítico. (d) Imagem vista em (c) após manipulação, mostrando uma ampliação da ponta da gota. Adaptado de Yarin *et al.*⁴⁸.

O método de eletrofiação proporciona uma elevada razão entre área superficial e volume (elevada área superficial) e uma elevada razão de aspecto

(comprimento/diâmetro), cujas aplicações dos materiais obtidos são várias, tais como: processos de filtração, roupas protetoras, cobertura de ferimentos, sistemas de liberação controlada de drogas (remédios e pesticidas), membranas de separação, vasos sanguíneos artificiais, elementos estruturais em órgãos artificiais e precursores poliméricos de nanofibras cerâmicas ou de carbono⁶⁴. O processo de eletrofiação pode ser utilizado para produzir diversas fibras poliméricas, como micro e nanofibras de homopolímeros como *Nylon*, poliésteres, compósitos reforçados, copolímeros, biopolímeros, blendas e o polímero em estudo, a poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA).

3.2.1. Parâmetros do Polímero em Solução

As propriedades do polímero em solução possuem uma significativa influência no processo de eletrofiação e na morfologia da fibra resultante. A tensão superficial exerce o papel na formação de glóbulos ao longo da fibra. A viscosidade da solução e suas propriedades elétricas irão determinar o alongamento limite das fibras. Ou seja, irá por sua vez ter efeito sobre o diâmetro resultante da fibra eletrofiada⁶⁵.

Para ser eletrofiado, o polímero deve estar na forma líquida, como polímero fundido ou em solução⁶⁶. Durante o processo de eletrofiação, as cadeias poliméricas presentes na solução são alongadas a partir da ponta da agulha. A propriedade elétrica da solução, a tensão superficial e a viscosidade, irão determinar o grau de elongação das cadeias poliméricas presentes na solução. A taxa de evaporação também terá influência sobre a viscosidade da solução, uma vez que as cadeias poliméricas estão sob a ação de um processo de elongação. A solubilidade do polímero no solvente, não só determina a viscosidade da solução, mas também os tipos de polímeros que podem ser misturados.

3.2.1.1. Solubilidade de Polímeros

O mais comum é o uso de polímeros em solução, apesar de polímeros fundidos poderem ser também eletrofiados. É importante a escolha de um solvente ideal para cada tipo de polímero que será eletrofiado, garantindo que

este seja totalmente solubilizado. A solubilidade do polímero em um determinado solvente pode afetar a morfologia da fibra. A solubilidade em polímeros é mais complexa do que compostos de massa molar relativamente baixa, devido às diferenças de tamanho entre o polímero e as moléculas do solvente. O processo de solubilização de polímeros em solventes consiste de duas etapas importantes⁴. Na primeira etapa as moléculas do solvente se difundem lentamente no seio do polímero, resultando no intumescimento do polímero. Se as forças intermoleculares polímero-polímero são elevadas, como por exemplo, devido à presença de ligações cruzadas, cristalinidade ou ligações de hidrogênio, as interações polímero-solvente não serão fortes o suficiente para superar a força de interação polímero-polímero. Na segunda etapa, a solução polimérica se formará somente se a força de interação polímero-polímero for superada pela força de interação solvente-polímero, dando lugar a uma solução verdadeira.

Geralmente, um polímero com alta massa molar é menos solúvel e leva mais tempo para se dissolver quando comparado com um polímero com uma massa molar menor utilizando-se o mesmo solvente⁶⁷. As forças intermoleculares entre moléculas com cadeias mais longas são mais fortes e as moléculas do solvente demoram mais tempo para se difundir no seio do polímero. Polímeros com ligações cruzadas não se dissolvem, as ligações covalentes entre as moléculas são muito mais fortes que as forças secundárias exercidas a partir das interações polímero-solvente. O grau de cristalinidade do polímero mede o grau de ordem da cadeia polimérica no polímero. Polímeros com maior grau de cristalinidade possuem baixa solubilidade devido ao fato de que as moléculas do solvente possuem dificuldade em penetrar no seio do polímero.

3.2.1.2. Massa Molar do Polímero e Viscosidade da Solução

Um dos fatores que afeta a viscosidade da solução é a massa molar do polímero. Geralmente, quando um polímero de alta massa molar é solubilizado em determinados solventes, a sua viscosidade será maior do que a solução do mesmo polímero de menor massa molar. Uma das condições necessárias para que ocorra a formação de fibras por meio da técnica de eletrospinning é que a

solução polimérica deve apresentar um valor de viscosidade adequado. O jato sai da ponta da agulha durante a eletrofiação, as cadeias poliméricas sofrem um processo de alongação e se deslocam até a placa coletora. Os emaranhamentos das cadeias poliméricas impedem que o jato polimérico se rompa, assim, é mantido um jato contínuo da solução polimérica. Portanto, uma solução contendo oligômeros (baixa massa molar) não formam fibras quando eletrofiadas⁶⁸.

A massa molar do polímero representa o tamanho da cadeia polimérica, que por sua vez, tem efeito sobre a viscosidade da solução já que o tamanho da cadeia polimérica irá determinar a quantidade de emaranhamentos das cadeias de polímero no solvente. Outra maneira de aumentar a viscosidade da solução é aumentar a concentração do polímero. Assim, como no aumento da massa molar, um aumento na concentração irá resultar em um aumento no emaranhamento das cadeias poliméricas presentes na solução, o que é necessário para manter a continuidade do jato durante a eletrofiação.

A quantidade de emaranhamentos das cadeias poliméricas irá determinar se o jato eletrofiado se fará em pequenas gotas ou se teremos fibras eletrofiadas com estruturas globulares⁶⁹. Embora exista uma quantidade mínima de emaranhamentos na cadeia polimérica, e a viscosidade da solução é um requisito importante para a eletrofiação, então, se temos uma solução com viscosidade muito elevada ficará muito difícil bombear a solução através da ponta da agulha⁶⁸, e, além disso, a solução pode secar na ponta da agulha antes mesmo do processo de eletrofiação ser iniciado.

Experimentos têm mostrado que uma viscosidade mínima para cada solução polimérica será necessária para obtenção de fibras sem estrutura globular⁶⁹. Em baixa viscosidade se torna comum encontrarmos grânulos ao longo das fibras. No momento em que a viscosidade é aumentada teremos uma mudança gradual no formato dos grânulos, passando de esféricos para fusiforme até assumir a forma de uma fibra. Numa condição de viscosidade baixa teremos uma grande quantidade de moléculas de solvente e um menor emaranhamento das cadeias, ocasionando assim, a presença de grânulos ao longo da fibra. Quando aumentamos a viscosidade, teremos uma maior quantidade de emaranhamentos na solução, e as cargas no jato eletrofiado

serão capazes de alongar o jato contendo o polímero. Com o aumento da viscosidade o diâmetro das fibras também vai aumentar^{72,73}.

A interação repulsiva entre as cargas presentes na solução polimérica e consequentemente no jato, é um dos fatores que também contribuem para determinar a distribuição dos diâmetros das fibras obtidas. Durante a eletrofiação pode haver um jato secundário saindo do jato principal eletrofiado que é estável o suficiente pra a produção de fibras de menor diâmetro na viscosidade ideal. Isso pode explicar a diferença de distribuição de diâmetro das fibras observadas em alguns casos⁷².

A vasta maioria dos líquidos possui comportamento reológico intermediário entre os líquidos e os sólidos, apresentando, em variadas extensões, ambos os comportamentos elástico e viscoso, podendo ser chamados de viscoelásticos. Os fluidos ideais, quando sujeitos a uma tensão suficiente, se deformam. Um líquido em repouso ao ser submetido a uma dada tensão tem sua deformação ocorrendo pelo escorregamento das camadas de líquido entre si. A este escorregamento dá-se o nome de cisalhamento do líquido. A tensão que provoca este cisalhamento é chamada de tensão de cisalhamento. A resistência de um fluido à troca de posição de um volume do elemento, ou seja, a resistência contrária à tensão de cisalhamento é chamada viscosidade.

A tensão de cisalhamento f é a força necessária para mover um plano em relação a outro que é dependente de um fator de proporcionalidade, chamado de coeficiente de viscosidade de cisalhamento, onde η é a viscosidade e ds/dt é a taxa de cisalhamento (equação 2).

$$f = \eta (ds/dt) \quad (2)$$

A viscosidade é a medida da resistência de um material fluir. Há várias formas de viscosidade, viscosidade relativa (η_r), é a razão entre a viscosidade da solução polimérica e a dos seus solventes. Viscosidade relativa menos a viscosidade da água é a viscosidade específica (η_{sp}). Viscosidade reduzida ou índice de viscosidade (η_{red}) é obtida pela divisão de η_{sp} pela concentração da solução, c . A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) é obtida através da extrapolação dos

valores de viscosidade reduzida(η_{red}) para um valor de concentração tendendo a zero.

A viscosidade intrínseca está relacionada à massa molar média do polímero (M) por uma constante de proporcionalidade, K, o que é característico do polímero e do solvente e a exponencial a, que é uma função da forma enovelada do polímero em solução (equação 3).

$$[\eta] = K.M^a \quad (3)$$

Em uma solução polimérica, a configuração que é adotada pela cadeia do polímero afetará a viscosidade intrínseca da solução. Uma configuração sem dobras ou prolongada das moléculas da cadeia do polímero está associada a um aumento da viscosidade intrínseca da solução. Quando as cadeias poliméricas adotarem uma configuração enovelada no solvente irá resultar em uma queda na viscosidade intrínseca^{75,76}.

Para um polímero cujas moléculas são compostas por hidrocarbonetos de cadeias longas, o efeito do solvente em relação à viscosidade intrínseca poderá ser descrita em termos relativamente simples. Geralmente, a viscosidade intrínseca é alta em “bons solventes”, mas baixa em “solventes pobres”. Para um bom solvente, a interação polímero-solvente é maior que a interação polímero-polímero, sendo energeticamente favorável, portanto, favorecendo uma configuração desenovelada. No entanto, um “solvente pobre”, que é energeticamente desfavorável, a dissolução do polímero é um processo endotérmico e os segmentos do polímero serão atraídos um pelos outros na solução, ou seja, interação polímero-polímero será maior que a polímero-solvente. O efeito do solvente sobre a viscosidade intrínseca depende também da flexibilidade da cadeia polimérica. Se a cadeia polimérica é mais rígida, o efeito do solvente sobre a viscosidade intrínseca será menor⁷⁵⁻⁷⁷.

3.2.1.3. Tensão Superficial

As moléculas na superfície de um líquido estão sujeitas a fortes forças de atração das moléculas interiores. A resultante dessas forças, cuja direção é a mesma do plano tangente à superfície (em qualquer ponto desta) atua de

maneira que a superfície líquida seja a menor possível. A grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é conhecida como tensão superficial (γ). A superfície ou interface onde a tensão existe está situada entre o líquido e seu vapor saturado no ar, normalmente à pressão atmosférica. A tensão pode também existir entre dois líquidos imiscíveis, sendo então chamada de tensão interfacial⁷⁸.

No início do processo de eletrofiação é necessário que a tensão mecânica gerada pelo potencial elétrico aplicado na solução polimérica supere a tensão superficial da gotícula formada na ponta da agulha^{78,79}. No entanto, como o jato viaja até o coletor, a tensão superficial pode induzir a formação de glóbulos ao longo do jato. A tensão superficial tem o efeito de diminuir a área superficial por unidade de massa de um fluido. Neste caso, quando há uma alta concentração de moléculas do solvente livres, há uma tendência maior das moléculas do solvente se agregar e adotar uma forma esférica devido à tensão superficial. Uma viscosidade mais elevada significa que há maior interação entre as moléculas do solvente e do polímero, assim quando a solução é colocada sob a influência do potencial elétrico aplicado, as moléculas do solvente vão tender a se espalhar sobre o polímero emaranhado, reduzindo a tendência das moléculas do solvente de se unir sob a influência da tensão superficial⁷⁹.

3.2.1.4. Volatilidade (evaporação) do Solvente

Durante o processo de eletrofiação, o solvente evapora-se enquanto o jato de polímero é acelerado em direção ao coletor. Quando a maior parte do solvente é evaporada no momento em que o jato atinge o coletor, fibras individuais são formadas. No entanto, se a taxa de evaporação do solvente é muito baixa, de modo que a solução não tenha evaporado o suficiente quando o jato de polímero atingir o coletor, as fibras podem não ser totalmente formadas e um filme fino da solução polimérica é depositada sobre o mesmo⁷⁵.

Quando é usado um solvente com uma volatilidade muito baixa, as fibras recolhidas terão uma quantidade significativa de solvente, o que não é adequado, pois as fibras assim geradas são porosas. Por outro lado, se o solvente for demasiado volátil o cone de Taylor vai solidificar o que faz com que

a produção da nanofibra pare pelo entupimento da agulha. Durante o processo de separação de fase entre o polímero e o solvente, na deposição por eletrofiação, quanto maior a pressão de vapor do solvente, maior o tamanho médio de poro na superfície das estruturas depositadas. Isto ocorre quando a volatilidade do solvente é muito elevada à evaporação do mesmo ocorre muito rapidamente, deixando poros na superfície do polímero, enquanto este viaja até ser coletado no substrato⁷⁷.

3.2.1.5. Condutividade Elétrica da Solução

A eletrofiação envolve o alongamento das cadeias poliméricas presentes em solução, devido à repulsão eletrostática das cargas na superfície. Assim, se a condutividade elétrica da solução aumenta mais cargas podem ser transportadas no jato eletrofiado. A condutividade da solução pode ser aumentada por meio da adição de íons. Como mencionado anteriormente, a formação de glóbulos se dá também se as cadeias poliméricas presentes na solução não forem totalmente alongadas. Quando uma pequena quantidade de sal ou polieletrólito é adicionada na solução, há um aumento nos portadores de carga que, conseqüentemente, irá aumentar o grau de alongação das cadeias poliméricas⁶³. Como resultado, são formadas fibras lisas e, além disso, o aumento no alongamento das cadeias poliméricas também tende a produzir fibras de menor diâmetro. No entanto, há um limite para a redução do diâmetro da fibra.

Como as cadeias poliméricas estão sendo alongadas, haverá uma maior força viscoelástica agindo contra as forças de Coulomb das cargas. As soluções preparadas com solventes e que resulte em alta condutividade elétrica geralmente produzem fibras sem glóbulos, enquanto que nenhuma fibra é formada se a solução tiver condutividade elétrica igual à zero. Para o processo de eletrofiação ser iniciado, a solução deve possuir cargas suficientes para que as forças repulsivas dentro da solução sejam capazes de superar a tensão superficial da solução⁷⁹.

Geralmente, a condutividade elétrica de solventes puros é muito baixa (tipicamente entre 10^{-3} a $10^{-9} \text{ ohm}^{-1}.\text{m}^{-1}$), pois eles possuem poucos íons livres. A presença de ácidos, bases, sais e dióxido de carbono dissolvido podem

aumentar a condutividade do meio. Substâncias podem ser adicionadas à solução para aumentar sua condutividade, tais como, sais minerais, ácidos minerais, ácidos carboxílicos, alguns complexos de ácidos com aminas, entre outros⁷⁹.

3.2.1.6. Efeito da Constante Dielétrica do Solvente

A constante dielétrica do solvente tem uma influência significativa na eletrofiação^{77,78}. Geralmente, um solvente com constante dielétrica maior reduz a formação de grânulos e o diâmetro resultante das fibras. Solventes, tais como a N,N-Dimetilformamida (DMF), podem ser adicionados a uma solução para aumentar a sua constante dielétrica, e assim, melhorar a morfologia da fibra.

No entanto, se um solvente de constante dielétrica maior é adicionado na solução para melhorar a eletroinstabilidade da solução, a interação entre as misturas, tais como, a solubilidade do polímero, também terá impacto sobre a morfologia das fibras resultantes.

3.2.2. Condições de Processamento

Outros parâmetros importantes que influenciam o processo de eletrofiação são os vários fatores externos exercidos sobre o jato eletrofiado. Estes incluem: a tensão elétrica aplicada (campo elétrico aplicado entre a agulha e o coletor), a taxa de alimentação do polímero, a temperatura da solução, o diâmetro da agulha e a distância entre a ponta da agulha e o efeito do coletor².

3.2.2.1. Tensão Elétrica Aplicada

Um elemento crucial no processo de eletrofiação é a aplicação de um alto valor de tensão elétrica entre a agulha contendo a solução e o coletor. A alta tensão elétrica aplicada irá induzir as cargas sob a solução juntamente com o campo elétrico externo, sendo iniciado o processo de eletrofiação, assim que a força eletrostática superar a tensão superficial da solução. Geralmente, com uma tensão elétrica maior que 6 kV é possível formar uma gota da solução

na ponta da agulha e ocasionar uma distorção na forma do cone de Taylor durante o início do jato⁶⁰. Dependendo da taxa de alimentação da solução, uma tensão elétrica maior pode ser necessária para que o cone de Taylor seja estável. A força de Coulomb repulsiva no jato irá promover o processo de alongação das cadeias poliméricas presentes na solução de comportamento viscoelástico. Se a tensão elétrica aplicada é alta, uma grande quantidade de cargas fará com que o jato seja acelerado mais rápido e um volume maior de solução sairá da ponta da agulha. Isso poderá resultar em menores e menos estáveis cones de Taylor⁶³. Quando a velocidade na qual a solução é ejetada em direção ao coletor é maior do que a velocidade de fornecimento de solução à agulha, o cone de Taylor pode recuar para dentro da agulha⁸⁰. A tensão elétrica aplicada e o campo elétrico resultante modificam o alongamento das cadeias poliméricas e a aceleração do jato, influenciando assim a morfologia das fibras. Na maioria dos casos, uma alta tensão elétrica conduzirá um maior alongamento das cadeias poliméricas devido a força coulombiana no jato ser maior, o que resulta da presença de um campo elétrico elevado. Estes têm efeito de diminuir o diâmetro das fibras. Outro fator que poderá influenciar no diâmetro da fibra é o tempo de voo do jato que está sendo eletrofiado^{68,72}. O tempo de voo precisa ser grande o suficiente para que as fibras possam ser alongadas antes de serem depositadas no coletor. Assim, com uma tensão elétrica aplicada de baixa intensidade, a aceleração do jato diminui e o campo elétrico fica mais fraco, podendo aumentar o tempo de voo do jato que está sendo eletrofiado favorecendo a formação de fibras mais finas. Neste caso, uma tensão elétrica próxima da tensão elétrica crítica para a eletrofiação pode ser favorável para a obtenção de fibras mais finas. Em altos valores de tensão elétrica, verifica-se que há maior tendência na formação de estruturas globulares. O aumento do número de glóbulos devido ao aumento de tensão elétrica pode ser um resultado do aumento da instabilidade do jato e do cone de Taylor devido ao recuo da solução polimérica para dentro da agulha da seringa. Krishnappa *et al.*⁸¹ relataram que, com o aumento da tensão elétrica aplicada, ocorria um aumento da densidade de glóbulos, que em uma tensão elétrica ainda maior, os glóbulos poderiam fundir para formar fibras com diâmetros maiores. O efeito dos valores altos de tensão elétrica não interfere apenas no aspecto físico das fibras, ela também afeta a cristalinidade da fibra

de polímero. O campo elétrico pode fazer com que as moléculas do polímero fiquem mais ordenadas durante o processo de eletrofiação induzindo assim um maior grau de cristalinidade da fibra. No entanto, acima de um determinado valor da tensão elétrica aplicada, o grau de cristalinidade da fibra pode ser reduzido. Sabendo que o processo de orientação das moléculas do polímero necessita de um determinado intervalo de tempo para ocorrer, e o tempo de voo sendo reduzido, significa que as fibras serão depositadas antes das moléculas do polímero ter tempo suficiente para se alinharem. Assim, calculando o tempo de voo necessário para que ocorra a elongação e alinhamento das cadeias poliméricas, o grau de cristalinidade da fibra aumentará quando na presença de uma tensão elétrica aplicada maior.

A corrente DC é a mais utilizada na eletrofiação, entretanto é possível utilizar também a corrente alternada AC (alta frequência). Visto que a eletrofiação é gerada por cargas no jato, essas cargas podem ser influenciadas pelo campo elétrico que, por sua vez, afeta a trajetória do jato⁸¹.

3.2.2.2. Taxa de Alimentação (Vazão)

A taxa de alimentação determina a quantidade de solução disponível para eletrofiação. Para uma dada voltagem, há uma taxa de alimentação correspondente para que o cone de Taylor seja estável e contínuo. Quando há um aumento na taxa de alimentação ocorre um aumento correspondente no diâmetro da fibra ou no tamanho dos glóbulos. Devido ao grande volume de solução removida a partir da ponta da agulha, o jato necessita de um tempo maior para secar. Como resultado, o solvente presente nas fibras pode não ter tempo suficiente para evaporar devido a um tempo de voo relativamente curto. O solvente residual pode fazer com que as fibras se fundam, resultando no aumento do diâmetro da fibra. O ideal é que a taxa de alimentação seja baixa, da ordem de 0,1 a 15 mL/h, para que o solvente tenha tempo suficiente para evaporar⁸².

3.2.2.3. Temperatura

Um aumento da temperatura da solução faz com que ocorra um aumento na taxa de evaporação do solvente e uma redução da viscosidade da solução polimérica. Segundo Demir⁵⁴ quando o poliuretano é eletrofiado a uma temperatura relativamente elevada, as fibras produzidas apresentam uma baixa dispersão nos valores de diâmetros. Isso ocorre devido à diminuição da viscosidade da solução e maior solubilidade do polímero no solvente, permitindo que as cadeias poliméricas apresentem um maior grau de alongação. Com uma menor viscosidade, as forças de Coulomb são capazes de exercer um maior alongamento, resultando em fibras com menor diâmetro.

O aumento da mobilidade das moléculas do polímero devido ao aumento da temperatura também permite que as forças coulombianas, as quais estão atuando no sistema, aumente o grau de alongação das cadeias poliméricas⁵⁴. No entanto, em casos que substâncias biológicas tais como enzimas e proteínas são adicionadas à solução para eletrofiação, o uso de altas temperaturas pode fazer com que a substância perca a sua funcionalidade (atividade biológica).

3.2.2.4. Efeito do Coletor

Deve haver um campo elétrico aplicado entre a fonte e o coletor para que seja iniciado o processo de eletrofiação^{83,84}. Assim, na maioria das configurações dos equipamentos para eletrofiação, o coletor é feito de material condutor, como uma folha de alumínio que é aterrada de modo que haja uma diferença de potencial estável entre a fonte e o coletor. Quando é utilizado um material não condutor como coletor, as cargas do jato do material que está sendo eletrofiado rapidamente irá se acumular no coletor resultando em poucas fibras depositadas. Fibras que são coletadas sobre um material não condutor, geralmente têm menor densidade de empacotamento em comparação com aqueles que foram coletados em uma superfície condutora. Isso é causado pelas forças repulsivas das cargas acumuladas no coletor onde um maior número de fibras é depositado. Para um coletor condutor, as cargas sobre as fibras são dissipadas, permitindo assim um maior número de fibras sendo

atraídas pelo coletor. Para um coletor não condutor, o acúmulo de cargas resultará em forças repulsivas atuando no sistema. Quando há uma densidade suficiente de cargas nas fibras formadas, inicialmente, ocorre repulsão das fibras posteriores podendo formar estruturas com forma de favo de mel. No entanto, mesmo para um material não condutor, quando a taxa de deposição é alta e a malha das fibras é espessa o suficiente, haverá também um alto acúmulo de cargas residuais nas fibras poliméricas uma vez que nanofibras poliméricas geralmente são não condutoras⁸⁰.

3.2.2.5. Diâmetro da Agulha

O diâmetro interno da agulha certamente tem efeito sobre o processo de eletrofiação⁸⁵. Um pequeno diâmetro interno pode ser utilizado para reduzir o entupimento, bem como a quantidade de glóbulos nas fibras eletrofiadas. A redução do entupimento pode ser devido à menor exposição da solução para a atmosfera durante a eletrofiação, além de diminuir também o diâmetro das fibras eletrofiadas. Quando o volume da gota na ponta da agulha é reduzido, como no caso da diminuição do diâmetro interno da agulha, a tensão superficial da gota aumenta. Para a mesma tensão fornecida, a força coulombiana deverá ser maior para que se inicie o jato. Como resultado, a aceleração do jato diminui, fazendo com que haja um tempo maior que a solução seja esticada e alongada antes de ser coletada. No entanto, se o diâmetro da agulha é muito pequeno, não será possível expelir a gota da solução na ponta da agulha⁸⁶.

3.2.2.6. Distância entre a agulha e o Coletor (Distância de Trabalho)

Em muitos casos, o tempo de voo bem como a intensidade do campo elétrico irá afetar diretamente o processo de eletrofiação e, consequentemente, o diâmetro das fibras obtidas. Variando a distância entre a ponta da agulha e o coletor, também chamada de distância de trabalho, tem-se uma influência direta tanto no tempo de voo como na intensidade do campo elétrico. É necessário que o jato eletrofiado disponha de tempo suficiente para que a maior parte do solvente seja completamente evaporada. Quando a distância de trabalho é reduzida, o jato fica com uma distância menor para viajar antes de

atingir o coletor. A intensidade do campo elétrico também aumenta, consequentemente irá aumentar a aceleração do jato para o coletor e não haverá tempo suficiente para que todo o solvente seja evaporado. Dependendo da propriedade da solução (propriedade reológica), o efeito da variação da distância pode ou não ter efeito significativo sobre a morfologia da fibra⁶⁸. Portanto, a alteração da distância pode não apresentar efeitos significativos sobre o diâmetro da fibra. No entanto, glóbulos são observados em menores distâncias de trabalho. A formação de glóbulos pode ser um resultado do aumento da intensidade do campo elétrico aplicado na distância de trabalho.

Diminuindo a distância de trabalho, o efeito será o mesmo que aumentar a tensão aplicada e isso irá causar um aumento na intensidade do campo elétrico. Como mencionado anteriormente, se a intensidade do campo elétrico é muito alta, o aumento da instabilidade do jato poderá propiciar a formação de glóbulos. No entanto, se a distância é tal que a intensidade do campo está em um valor ideal, poderá resultar na formação de um número menor de glóbulos e o campo elétrico aplicado será suficiente para promover a elongação das cadeias poliméricas. Em outras circunstâncias, aumentar a distância resultaria na diminuição do diâmetro médio das fibras.

Há casos em que uma distância maior aumenta o diâmetro das fibras. Isto é devido à diminuição da força do campo elétrico, resultando em um menor estiramento das fibras.

3.2.3. Patentes

Os primeiros sistemas de eletrofiação construídos foram obtidos entre 1944 e 1974. Formhals depositou a primeira patente sobre eletrofiação, onde foi descrito um aparato experimental para a produção de filamentos utilizando força eletrostática⁸⁷. Esta patente descrevia o procedimento para transformar soluções contendo diferentes materiais, como por exemplo, o acetato de celulose, em filamentos, fibras, por meio do uso do processo de eletrofiação. Foi demonstrado que um dos fatores que poderia ser variado era a distância de trabalho entre a seringa e o coletor. Nesta patente foi descrito como a força eletrostática pode superar a tensão superficial da solução⁸⁸⁻⁹⁰

Em meados de 1939, Gladding⁹¹ patenteou sua nova invenção nos Estados Unidos com o título “*Apparatus for the production of filaments, threads, and the like*”, onde o objetivo da presente invenção era melhorar o processo de fiação elétrica de fibras. O novo equipamento tinha como principal objetivo superar as dificuldades encontradas em processos tradicionais de fiação utilizados naquela época.

Van Der *et al.*⁹² patentearam a invenção “*Non-woven layer consisting substantially of short polyolefin fibers*”. Nesta invenção é descrita a obtenção de fibras curtas de poliolefinas formando uma camada de não tecido. Estas camadas continham fibras orientadas aleatoriamente com um comprimento de 40-100 mm e resistência à tração de pelo menos 1,2 GPa. A invenção também se refere a um método para a fabricação de estruturas orientadas em camadas, os quais melhoraram as propriedades de resistência ao impacto de projéteis balísticos.

Em 1972 a DuPont⁹³ depositou uma patente com o título “*Electrostatic Repelling Cylinders for Filament Flyback Control*”, descrevendo o uso do processo de eletrofiação para a obtenção de fibras por meio do uso do processos de eletrofiação utilizando-se um sistema gerador de altas tensões elétricas do tipo *flyback*.

Em 2003 Kleinmeyer *et al.*⁹⁴ depositaram uma patente com o título “*Electrospinning of submicron diameter polymer filaments*”, sendo seu titular e detentor dos direitos sobre a patente o governo dos Estados Unidos da América (EUA). Esta patente destaca a obtenção de fibras com diâmetros na escala manométrica. Este processo combina processos de extrusão com processo de eletrofiação. O processo de extrusão ocorre através de um orifício metálico ao qual está acoplado o polo positivo, onde é aplicada alta tensão elétrica, sendo o material coletado em um eletrodo aterrado. Os filamentos obtidos por este método são particularmente úteis para produzir armaduras, fabricar vestuário de proteção químico/biológico e como suporte para crescimento de tecido biológico.

Laurencin *et al.*⁹⁵ depositaram duas patentes, uma sob o título “*Polymeric nanofibers for tissue engineering and drug delivery*”, e outra patente sob o título “*Biodegradable and/or bioabsorbable fibrous articles and methods for using the articles for medical applications*”⁹⁶, sendo que o detentor dos

direitos sobre estas patentes é a *The Reserch Foundation of State University of New York*. Estas patentes descrevem diferentes aplicações na área médica, como em processos de filtração, próteses, engenharia tecidual, curativos e sistemas para a liberação controlada de drogas. Estas aplicações foram demonstradas por meio do uso de polímeros biorreabsorvíveis e outros polímeros.

Pesquisadores do Instituto de Pesquisa de Tecnologia Química da Coréia do Sul (KRICT)⁹⁷ depositaram uma patente descrevendo um método para produzir nanofibras longas. Neste método o material em solução ou fundido é eletrofiado utilizando-se uma fieira onde um alto valor de tensão elétrica é aplicada e as fibras são continuamente coletadas em um sistema contendo múltiplos coletores. A solução utilizada no processo de eletrofiação é produzida dissolvendo-se uma blenda ou um copolímero que consiste em dois ou mais tipos de polímeros em um solvente adequado. O multicoletor é formado por um grupo de coletores, um coletor em forma de placa, um coletor em forma de um cilindro e outro coletor formado pela combinação destes. A invenção refere-se à fiação elétrica de filamentos, fios e similares a partir de soluções contendo celulose.

Portanto, por meio deste breve histórico de patentes relacionadas ao processo de eletrofiação, é possível perceber que o processo de eletrofiação é relativamente antigo, entretanto muitas são as patentes depositadas que melhoram a invenção inicial e tratam de aplicações e possibilidades de uso de diferentes materiais que possam ser eletrofiados para as mais diversas aplicações.

3.3. Poli(acrilonitrila) (PAN) e Copolímeros de PAN

3.3.1. Fibras de Poli(acrilonitrila)

O uso da PAN para produção de fibras somente foi possível em 1925 por causa da dificuldade de sua dissolução para fiação. A viabilidade do uso do homopolímero de PAN para a fabricação de fibras em escala comercial somente ocorreu em 1940, após um solvente adequado ter sido descoberto pela DuPont^{98,99}. A PAN é solúvel em solventes polares, como DMF (N,N-

dimetilformamida), DMSO (dimetilsulfóxido), DMAc (N,N-dimetilacetamida), dimetilsulfona, soluções de carbonato de etileno, bem como alguns sais minerais. A PAN e seus copolímeros são predominantemente pós de coloração branca até 250 °C, temperatura na qual eles se tornam mais escuros, devido à degradação que, quando realizado na presença do oxigênio, este processo é de interesse tecnológico para a produção de fibras de carbono. Tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente elevada, estes polímeros têm baixa plasticidade térmica e não podem ser usados como um material plástico. A sua alta temperatura de fusão (317 °C), sua solubilidade limitada em certos solventes, juntamente com as propriedades mecânicas superiores de suas fibras se deve a forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas⁹⁸⁻¹⁰⁰.

Forças eletrostáticas apreciáveis ocorrem entre os dipolos de grupos nitrila ($C\equiv N$) adjacentes e esta interação intramolecular restringe a rotação da ligação, levando a uma cadeia rígida. As propriedades do material obtido dependem da microestrutura das fibras de PAN¹⁰¹⁻¹⁰³.

3.3.2. Técnica para a produção de fibras de poliacrilonitrila (PAN) e poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila) (PANVA)

Recentes abordagens são feitas sobre as tendências para a obtenção de nanofibras de PAN com ênfase em técnicas de eletrofiação para sua fabricação¹⁰⁴.

Brito *et al.*¹⁰² mostraram que o uso das fibras de PAN está associado principalmente ao setor têxtil e aeronáutico (como principal precursora para fibras de carbono). Atualmente, o processo de fiação úmida tornou-se o único meio para produção industrial de fibras de PAN, que emprega o DMF como principal solvente para esta técnica de fiação. Outro método que pode ser utilizado, e que dispensa o uso de solventes, é a técnica de fiação por fusão⁹². No caso da fiação da PAN pelo método por fusão, utiliza-se a glicerina, que pode ser proveniente da produção do biodiesel, como seu principal plastificante.

Em um estudo realizado por Cheng *et al.*²⁵ foi mostrado o efeito da adição de pequenas quantidades de líquido iônico na condutividade elétrica de uma solução de eletrofiação contendo PAN dissolvida em DMF. Um aumento

significativo da condutividade elétrica foi observado quando foi adicionada uma concentração de líquido iônico de 0,25 % (m/v). Entre os vários líquidos iônicos utilizados neste trabalho, o fosfato de 1-etil-3-metil-imidazol ($C_{10}H_{21}N_2O_4P$ ou $C_2MIM)_3PO_4$) apresentou maiores valores de condutividade elétrica quando presente na solução de PAN dissolvida em DMF. Além do aumento da condutividade elétrica da solução, observou-se uma diminuição do diâmetro das fibras eletrofiadas nas mesmas condições. A explicação para este efeito do líquido iônico $(C_2MIM)_3PO_4$ no diâmetro das fibras obtidas está relacionada ao fato de que mais cargas serão transportadas pelo jato eletrofiado quando na presença do líquido iônico, evitando assim a formação de estruturas globulares nas nanofibras obtidas. Estudos realizados utilizando-se cloreto de lítio (LiCl) para aumentar a condutividade elétrica da solução de eletrofição de PAN. Também foi observada a redução do diâmetro médio das fibras de PAN obtidas.

Davydova *et al.*¹⁰⁵ mostraram a obtenção de nanofibras de PAN pirolisadas a partir de microfibras de PAN obtidas por meio de eletrofição. Foram apresentadas as propriedades capacitivas e catalíticas das fibras pirolisadas de PAN, mostrando a possibilidade de obtenção de novos materiais de eletrodo com aplicação em armazenamento e conversão de energia e em catálise.

Estudos mostram um aumento do módulo de elasticidade e um aumento na resistência a tração das fibras de PAN quando se adiciona nanotubos de carbono de paredes múltiplas à solução de eletrofição. Essa incorporação de nanotubos de carbono a fibras de PAN foi utilizada por Pham *et al.*¹⁰⁶, mostrando que é possível a produção de nanocompósitos de PAN.

Yu *et al.*^{107,108} demonstraram um processo de eletrofição coaxial de uma solução eletrolítica para preparar nanofibras de polímero de alta qualidade. Nanofibras de PAN foram fabricadas utilizando uma solução contendo cloreto de lítio (LiCl) em DMAc. Os resultados deste trabalho mostraram a influência da presença de LiCl sobre a qualidade das nanofibras PAN. Nanofibras com diâmetros menores, com superfícies mais lisas e estruturas uniformes foram obtidas. O diâmetro das nanofibras foi controlado ajustando a condutividade do fluido por meio da variação da concentração de LiCl. Yang *et al.*¹⁰⁹ também estudaram o efeito da presença de tiocianato de

sódio em uma solução de PAN em DMAc. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a presença de tiocianato de sódio interfere diretamente no diâmetro médio das fibras e sua distribuição, na morfologia e na estrutura superficial. O diâmetro das nanofibras pode ser manipulado simplesmente ajustando as concentrações de tiocianato de sódio.

Basu *et al.*¹¹⁰ prepararam soluções de PAN em DMF, as quais foram eletrofiadas para investigar o efeito de vários parâmetros de eletrofiação e a percentagem de conversão da solução polimérica em fibras, bem como avaliar o efeito destes parâmetros no diâmetro das fibras obtidas. Verificou-se que quando o fluido polimérico foi continuamente alimentado a uma taxa de alimentação constante conseguiu-se converter completamente o fluido em nanofibras.

Estudos realizados por Yu *et al.*¹⁰⁸ também mostraram a obtenção de estruturas fibrilares porosas de PAN, onde foi adicionado água ao sistema contendo PAN dissolvida em DMF. A formação de estruturas porosas se deu principalmente pelo fato de ocorrer uma separação de fases durante o processo de eletrofiação do sistema contendo DMF, água e PAN. As concentrações de PAN variaram de 3 a 10% em massa. Com o teor de água variando de 2 a 8% em massa em relação a PAN, a concentração resultante de água foi superior a 5% em massa. A tensão superficial e a viscosidade de soluções de PAN, que foram aumentadas pela presença de água, resultaram no aumento do diâmetro das fibras. A área superficial dos poros das nanofibras porosas mostrou-se três vezes mais elevada do que as das nanofibras de PAN não porosas preparadas sob as mesmas condições a partir de uma solução sem a presença de água.

Fallahi *et al.*¹¹¹ estudaram o efeito da tensão elétrica aplicada na qualidade das fibras de PAN obtidas. Observou-se que, nas condições nas quais foram realizados estes estudos, existe um fluxo de corrente elétrica no jato polimérico eletrofiado. Porém, foram encontradas algumas dificuldades na medição desse fluxo de corrente, o que pode influir nas conclusões apresentadas neste trabalho. O fluxo de corrente elétrica medido mostrou-se independente da taxa de alimentação e do aumento da tensão aplicada.

Mottaghitlab *et al.*¹¹² estudaram a orientação das nanofibras de PAN, as quais foram preparadas utilizando-se um processo não convencional. Foi

realizado utilizando duas agulhas em posições opostas e um coletor rotativo, perpendicular ao eixo das agulhas. Neste trabalho foram analisadas a produtividade do sistema (a quantidade de fibra de PAN obtida), o alinhamento e as propriedades mecânicas das fibras obtidas. As fibras obtidas apresentaram uma boa orientação da cadeia molecular, que teve um efeito importante e significativo sobre as propriedades mecânicas das nanofibras geradas.

Fibras de PAN contendo óxido de grafeno (GO) foram obtidas por meio do uso de processos de eletrofiação. Estas mantas contendo fibras de PAN-GO foram submetidas a tratamento térmico sob condições de pressão moderada, resultando na formação de membranas densas com boas propriedades mecânicas. Os resultados de MEV, FTIR e medidas de ângulo de contato confirmaram a incorporação do GO nas fibras de PAN. A presença do GO resultou em uma diminuição significativa do ângulo de contato, favorecendo a aplicação destas membranas em processos de purificação de água¹¹³.

Em um trabalho realizado por um grupo de pesquisadores brasileiros, estudos foram realizados com ênfase na compreensão das diferentes etapas envolvidas no processo de obtenção de fibras de carbono¹⁰³. O estudo focou na etapa de estabilização térmica oxidativa das fibras de PAN obtidas por meio do uso de um processo de extrusão. O nome comercial destas fibras é Thermopan®. Estas fibras de PAN foram utilizadas como precursores para a produção de fibra de carbono. Esse processo de produção de fibra de carbono utilizando-se fibras Thermopan® apresentou um custo inferior comparado ao processo convencional, o qual utiliza solvente no processo, não apresentando passivo ambiental.

A PAN dificilmente é utilizada na forma de fibras sem a incorporação de algum comonômero¹¹⁴. A presença de comonômeros na composição da PAN pode propiciar a obtenção de propriedades requeridas para determinado uso. No caso das fibras têxteis, a presença do comonômero de acetato de vinila (VA) no copolímero PANVA pode influenciar no aumento da solubilidade da PAN em diferentes solventes orgânicos empregados em processos de fiação por solução.

A quantidade do comonômero de acetato de vinila presente na estrutura da PANVA pode melhorar o processo de fiação por meio da melhora da

capacidade de estiramento da fibra. Portanto, composição do copolímero de PANVA interfere no processo de fiação e, conseqüentemente, nas propriedades da fibra obtida^{103,114}.

Cetiner *et al.*¹¹⁵ obtiveram nanofibras de um nanocompósito de PANVA reforçados com nanopartículas de poli(N-metilpirrol) (PNMPy). Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) mostraram a obtenção de nanofibras de PANVA contendo nanopartículas de PNMPy com diâmetro variando de 20-40 nm.

Cetiner *et al.*¹¹⁶ estudaram o processo de eletrofiação de um compósito de PANVA contendo polipirrol (PPy). Os resultados de MEV indicaram que o diâmetro das nanofibras foram dependentes do teor de polipirrol no compósito e que os diâmetros médios das nanofibras foram reduzidos com o aumento da quantidade de polipirrol presente no compósito.

Silverstein *et al.*¹¹⁷ estudaram a estabilidade de PANVA na presença de diferentes quantidades de nitrato de cobre, onde foi observado que a presença do sal influenciou de forma significativa o processo de pirólise da PANVA. Este trabalho mostrou que a temperatura de degradação térmica oxidativa foi reduzida para 200 °C, mostrando o efeito da presença do sal no processo de formação de estruturas cíclicas derivadas de PANVA durante o processo de pirólise.

3.3.3. Propriedades e Aplicações de PANVA

Huang *et al.*¹¹⁸ sintetizaram PANVA ramificada por meio de polimerização radicalar. Este estudo mostrou que a presença de ramificações resultou em alterações na massa molar média do polímero. Neste trabalho os autores mostraram que a estabilidade térmica de PANVA depende do grau de ramificação do copolímero, sendo que o polímero ramificado apresentou maior estabilidade térmica.

Cetiner *et al.*^{119,120} obtiveram filmes de PANVA modificado com polipirrol por meio da polimerização do pirrol na presença de PANVA. Os resultados mostraram que a presença do polipirrol resultou em uma diminuição da estabilidade térmica quando comparado com a PANVA pura.

Xiao *et al.*¹²¹ produziram microesferas de PANVA modificadas com nanopartículas de prata. Os autores mostraram que a quantidade de nanopartículas de prata depositadas na superfície das microesferas de PANVA pode ser controlada por meio da concentração de nitrato de prata utilizado no processo. Estes materiais apresentaram excelente atividade catalítica no processo de redução de *p*-nitrofenol.

Xia *et al.*¹²² sintetizaram microesferas de PANVA modificadas com nanopartículas de prata e polipirrol. Estes materiais são potenciais candidatos para diferentes tipos de aplicação, como catálise, sensor e absorção de radiação eletromagnética.

Hoskins *et al.*¹²³ realizaram estudos espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) sobre o efeito da presença de diferentes sais na solubilidade de PANVA em soluções salinas aquosas, mostrando o mecanismo de ação de diferentes sais na solubilização de copolímeros de PAN em meio aquoso.

Chen *et al.*¹²⁴ utilizaram filmes de PANVA como um agente de gelificação para a obtenção de eletrólitos em forma de gel para aplicações em células solares sensibilizadas por corante (DSSC). Com base nos efeitos sinérgicos resultante do sistema contendo PANVA e nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂), a DSSC apresentou uma maior eficiência de conversão de energia quando comparado com o sistema sem a presença do PANVA. A presença de nanopartículas de TiO₂ combinado com PANVA aumentou a eficiência de conversão de energia do sistema resultante (8,65 %), um eletrólito sólido.

Venkatesan *et al.*¹²⁵ estudaram uma blenda de PANVA e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) para aplicação em células solares do tipo DSSC. Os autores mostraram que o PVDF permite um aumento da condutividade do sistema, sendo que a presença do PANVA, o que permitiu um maior controle da dispersão de nanopartículas de TiO₂ no sistema, melhorou a eficiência do processo de conversão de energia.

Chen *et al.*^{126,127} utilizaram PANVA para produzir um eletrólito para uso em células solares do tipo DSSC. Os autores mostraram que a presença dos grupos nitrila da estrutura da PANVA proporciona um aumento de condutividade do eletrólito obtido na forma de um gel. A eficiência obtida com

os eletrodos na forma de gel foi de 8,34%, que é 97% do valor do resultado obtido com um eletrólito no estado líquido (8,63%).

3.3.3.1. Fibras de Carbono

Os materiais carbonosos apresentam excelentes propriedades termomecânicas aliadas à baixa massa específica, fazendo com que os mesmos possam ser utilizados em componentes estruturais submetidos a altas temperaturas ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹²⁶⁻¹²⁹. A obtenção destes materiais, como as fibras de carbono e compósitos de carbono reforçado com fibras de carbono (CRFC), passam obrigatoriamente por um processo chamado pirólise controlada, onde precursores orgânicos como resinas e fibras poliméricas são convertidos, acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um material carbonoso sólido. Esse desenvolvimento possibilitou a produção de fibras de carbono de alta resistência à tração mecânica. As fibras de carbono são adequadas para a fabricação dos mais diversos materiais tais como: papéis, tecidos, telas, microtelas para a filtração de líquidos e gases com propriedades corrosivas. Contudo, estas sozinhas não são apropriadas para uso com o objetivo de melhora das propriedades mecânicas, porém, ao serem combinadas com materiais, ou seja, diferentes tipos de matriz, resultam em um material com propriedades mecânicas excelentes, sendo que para se produzir componentes à base destas normalmente são utilizados processos de moldagem, resultando em peças que têm servido para aplicação em diversas tecnologias, desde a produção de peças de interesse aeroespacial até a fabricação de calçados especiais.

3.3.3.1.1. Processo de Fabricação de Fibras de Carbono

O processo se inicia com um tratamento térmico oxidativo inicial, o qual confere estabilidade química e térmica para o material. Este processo resulta na obtenção de estruturas poliaromáticas, as quais servem de precursores para a obtenção da fibra de carbono.

Após o tratamento térmico oxidativo inicial, é realizado o processo de carbonização em atmosfera inerte e sob condições de altas temperaturas ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹²⁶, onde ocorre o processo de pirólise, aumentando o teor de carbono

no material, também conhecido como etapa de carbonização. Nesta etapa observa-se um aumento da rigidez mecânica do material.

Após o processo de carbonização, é realizado o processo de grafitização. Este consiste num tratamento térmico que oscila entre 1500 e 3000 °C e proporciona a formação de estruturas gráficas ordenadas na fibra, característica que conferem grande resistência mecânica ao produto final. Suas propriedades físicas e mecânicas variam conforme a matéria prima utilizada e as condições de produção. As fibras de carbono têm suas características dependentes de sua microestrutura.

As etapas envolvidas no processo de produção de fibra de carbono estão representadas na Figura 5, onde é mostrado o processo de transformação da PAN em fibras de carbono¹³⁰.

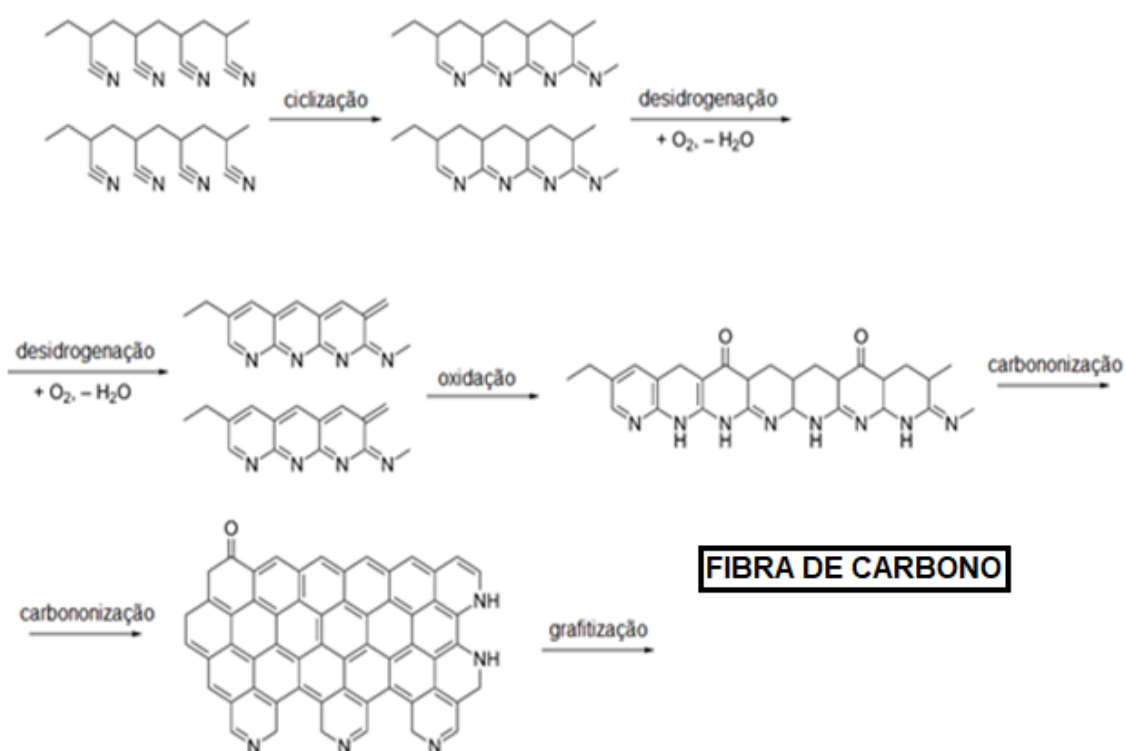


Figura 5: Processos de transformação para a produção de fibra de carbono a partir da PAN¹³⁰.

3.3.3.2. Processo de Estabilização Térmica Oxidativa de Nanofibras de PAN

As nanofibras de carbono têm um grande potencial para aplicação em supercapacitores, baterias, fotocatalise e como suporte para catalisadores¹³¹. Além de ser utilizada como um precursor de fibra de carbono, as nanofibras de PAN estabilizadas por meio do processo de estabilização térmica oxidativa são intrinsecamente resistentes a chama.

O processo de estabilização térmica oxidativa de fibras de PAN vem sendo estudado com o objetivo de melhorar este processo e com uma abordagem diferente dos processos de estabilização normalmente utilizados em processos de produção de fibra de carbono¹³². Diferentes trabalhos encontrados na literatura descrevem estes processos.

Em um estudo recente foi verificado o efeito da orientação das fibras no processo de estabilização térmica oxidativa¹³¹. Estas fibras de PAN foram obtidas utilizando-se o processo de eletrofiação, utilizando-se coletores estáticos e dinâmicos (rotativos). Durante o tratamento térmico, o grupo nitrila de PAN se converte em grupos C=N e C-N através da formação de estruturas cíclicas. Os resultados obtidos mostraram que as fibras alinhadas apresentaram propriedades mecânicas superiores às não alinhadas.

Nanofibras de um copolímero de PAN foram obtidas por meio do uso do processo de eletrofiação, onde o diâmetro das fibras variou de 150 a 1300 nm¹³³. Estas fibras foram estabilizadas e submetidas a um processo de pirólise, resultando na carbonização da fibra. Os resultados de DSC mostraram que as fibras de diâmetros menores apresentaram dois picos exotérmicos, sendo um observado em 275 °C e outro em 320 °C, respectivamente. No caso das fibras com diâmetros maiores, as microfibras, é observado um único pico exotérmico no experimento de DSC. Esta diferença pode ser devido ao alinhamento da cadeia polimérica ao longo da direção das fibras quando na presença de nanofibras.

Ma *et al.*¹³⁴ obtiveram nanofibras de PAN e de copolímeros de PAN por meio do uso da técnica de eletrofiação. Os resultados de caracterização morfológica por meio do uso de MEV mostraram que as nanofibras obtidas apresentaram uma maior uniformidade superficial quando comparada com

fibras de carbono convencionais. Também, foi observado que as nanofibras apresentaram um maior grau de cristalinidade quando comparado com fibras de PAN convencionais. Estas diferenças em grau de cristalinidade poderiam resultar em um aumento da energia de ativação do processo de ciclização, a estabilização térmica oxidativa. No entanto, os resultados mostraram que, devido ao aumento de área superficial devido à estrutura das nanofibras, a interação com as moléculas de oxigênio ($O_2(g)$) devido ao aumento de área não impactou no aumento da energia de ativação do processo de estabilização térmica oxidativa.

3.4. Polianilina (PANI)

A PANI (Figura 6) é um dos polímeros condutores mais estudados, uma vez que apresenta características e propriedades tais como, estabilidade em condições ambientais, facilidade de polimerização, dopagem e caracterização^{13,136-138}. Com relação as suas propriedades elétricas, as mesmas podem ser reversíveis e controladas por dopagem. A dopagem pode ser realizada tanto por transferência de cargas quanto por protonação, isto é, sem que haja alteração do número de elétrons associados a cadeia polimérica, o que o torna um material promissor para aplicações químicas e biológicas, em sensores, atuadores, dispositivos microeletrônicos, etc¹³.

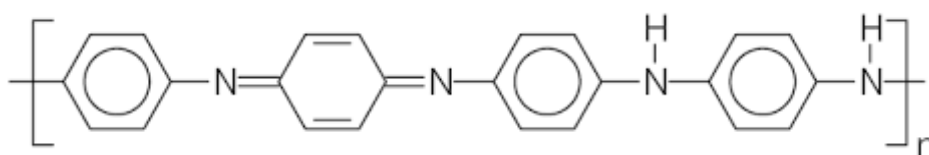


Figura 6: Estrutura química da PANI.

A PANI apresenta diversos estados de oxidação, e três deles são nomeados como mais importantes: leucoesmeraldina (amarela), a sua forma mais reduzida, esmeraldina (a base é azul e o sal é verde) e a pernigranilina (púrpura), sua forma mais oxidada, conforme representação da Figura 7¹³.

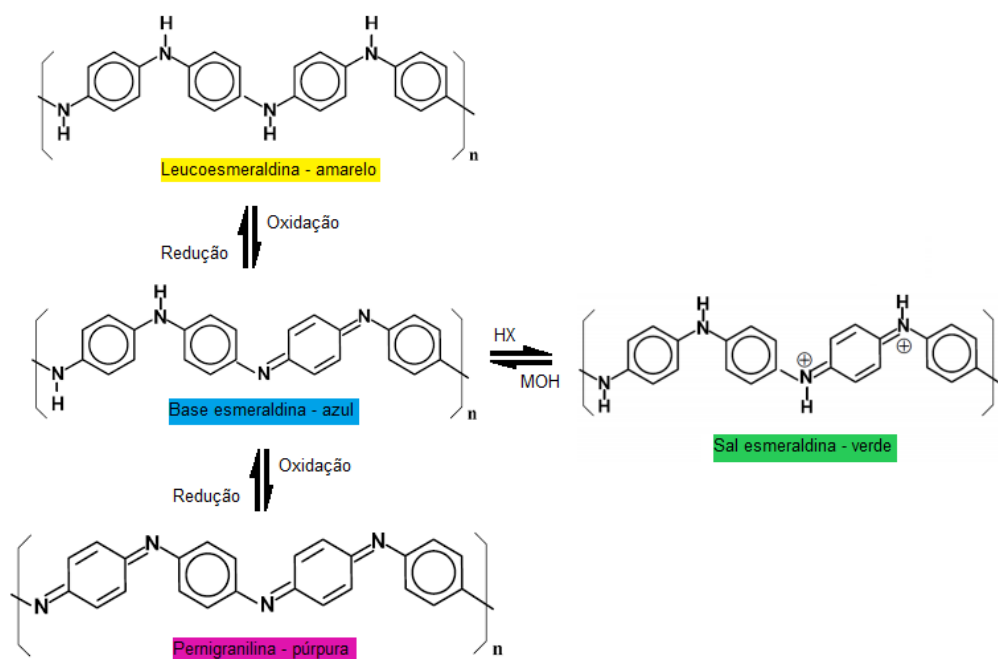


Figura 7: Estados de oxidação da polianilina (PANI)¹³⁸.

Com relação às propriedades físico-químicas da PANI, estas são influenciadas pelo tipo de dopante. Os efeitos da dopagem podem ir além do aumento de condutividade, mas também é capaz de modificar sua solubilidade em diversos solventes, seu grau de cristalinidade e suas propriedades mecânicas¹³.

A síntese química convencional da polianilina apresenta como vantagem a produção de um polímero de alta massa molar (M_w 30.000-70.000 gmol^{-1})¹³⁹⁻¹⁴⁰ e de elevada pureza, o qual é obtido diretamente no estado dopado na forma de um sólido de coloração verde^{13, 137, 141}. Já a síntese eletroquímica demonstra outras vantagens com relação à síntese química, e uma delas é o fato de não necessitar de um agente oxidante, facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-vis). Embora sejam constatadas essas vantagens para aplicação tecnológica e estudo de propriedades físicas e químicas, a síntese química é mais utilizada¹⁴⁰. Também, o aumento da massa molar da PANI influencia no aumento da condutividade elétrica e da resistência mecânica¹⁴¹.

3.4.1. Compósito de PANI-Ag

Nanocompósitos formados por nanopartículas metálicas dispersas em polímeros eletricamente condutores, como a polianilina, tem recebido bastante atenção¹³⁸. Estes nanomateriais híbridos são interessantes devido ao fato de que a sinergia que as combinações das propriedades entre o polímero e as nanopartículas metálicas podem oferecer.

A PANI desperta bastante interesse devido a sua elevada estabilidade química, térmica ambiental, baixo custo do monômero, larga faixa de condutividade elétrica, e diferentes estados de oxidação^{138, 141}.

Os métodos atuais empregados para incorporar nanopartículas em matrizes poliméricas baseiam-se numa mistura entre os componentes, utilizando o polímero em solução ou fundido.

As nanopartículas metálicas podem ser incorporadas no polímero de diversas formas, tais como: redução de sais metálicos sobre o polímero já formado; utilizando moldes para crescimento das nanopartículas numa estrutura porosa do polímero; métodos eletroquímicos, através da incorporação de nanopartículas metálicas durante eletrossíntese do polímero; ou pela eletrodeposição de nanopartículas metálicas sobre o polímero condutor¹⁴²⁻¹⁴³.

A incorporação de nanopartículas metálicas promove um aumento da condutividade elétrica e melhora nas propriedades ópticas e dielétricas em compósitos de polianilina. Essas propriedades são sensíveis a pequenas mudanças no metal, as quais podem ser refletidas no tamanho e forma das nanopartículas¹⁴³.

3.4.2. Propriedades Antimicrobianas e nanopartículas de prata

Superfícies antimicrobianas podem ser desenvolvidas em polímeros através da adição de metais como mercúrio, prata, alumínio, chumbo e ouro. Estes possuem aplicabilidade em diversos segmentos tais como, área da saúde, higiene, sistemas de purificação de ar e água, têxtil, embalagens alimentícias e etc¹⁴⁴.

Entre os metais citados anteriormente, a prata (Ag) é um metal que não apresenta toxicidade aos seres humanos, porém é tóxica aos micro-

organismos. Os íons de prata atuam como fator chave no desempenho antibacteriano das nanofibras¹⁴⁵. Diversos estudos indicam que a interação eletrostática entre as cargas positivas do íon e as cargas negativas da parede celular da bactéria é responsável pelo rompimento da parede celular e, consequentemente, promove a exposição do conteúdo interno da célula colaborando para a morte do micro-organismo (Figura 8)¹⁴⁶.

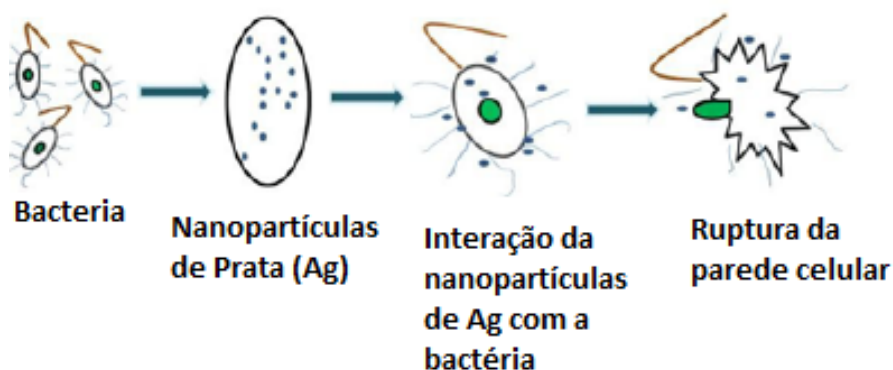


Figura 8: Representação esquemática da interação eletrostática entre as cargas do íon de prata (Ag) com o micro-organismo¹⁴⁶.

Desta forma, a prata (Ag) contida na fibra eletrofiada favorece o desenvolvimento de propriedades antibactericida. Estudos confirmam que nanofibras de PAN não desenvolvem características antimicrobianas¹⁴⁶, por outro lado a inibição do desenvolvimento bacteriano aumenta conforme o aumento da proporção de Ag incorporada a nanofibra. A eficiência da atividade antibacteriana, sob ação de nanopartículas de prata incorporadas em nanofibras de PAN, é satisfatória tanto para bactérias Gram positivas quanto para Gram negativas. Diversos autores desconhecem os detalhes de como esse mecanismo ocorre, porem alguns estudos sugerem que a interação entre nanopartículas de Ag e a carga negativa da parede celular bacteriana desenvolve uma alteração da estrutura celular e, consequentemente, degradação celular¹⁴⁴.

O mecanismo de atuação do cátion Ag^+ consiste em se ligar fortemente aos grupos doadores de elétrons contendo enxofre, oxigênio ou azoto favorecendo alterações estruturais e funcionais na célula¹⁴⁷. Por exemplo, quando Ag^+ se liga às proteínas da parede celular ocorre ruptura da estrutura

celular, afetando o desempenho de funções como processos carreadores de nutrientes e processos necessários a respiração, culminando para a morte da célula bacteriana. As nanopartículas de prata são agentes antimicrobianos eficientes contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumonia*¹⁴⁸.

A dispersão das nanopartículas de prata sobre as nanofibras pode ocorrer por mistura física do polímero com nanopartículas metálicas, ou durante a polimerização *in situ* do monômero na presença de nanopartículas de prata, ou na redução *in situ* de sais metálicos ou de complexos em polímeros. Atualmente, nanopartículas são sintetizadas *in situ* por redução fotoquímica de íons de prata, onde o receptor de elétrons (íons de prata) e o doador de elétrons (tetracianoquinodimetano) podem ser incorporados em nanofibras poliméricas (inertes) por eletrofiação¹⁴⁷.

3.4.3. Filtração bacteriana

De acordo com a teoria de filtração, a eficiência do processo aumenta conforme o tamanho das fibras diminui, devido ao aumento no número de fibras por unidade de área. As nanofibras obtidas por eletrofiação apresentam uma faixa de diâmetro que varia de dezenas a centenas de nanômetros, e ainda demonstram vantagens como grande relação de área superficial por volume, poros menores, baixo peso e tamanhos de fibra uniformes, essas características fazem das nanofibras potenciais candidatos para aplicações na área de filtração¹⁴⁹. Entre diversos polímeros existentes, o poliácrlonitrila e seus copolímeros são amplamente adotados para a atividade de filtração uma vez que possuem facilidade em formarem fibras por eletrofiação, alta propriedade mecânica e propriedades de resistência¹⁴⁴.

A filtração bacteriana é influenciada por parâmetros do processo tais como densidade da nanofibra, área superficial, tempo de eletrofiação e quantidade de Ag sobre a nanofibra. Alguns estudos demonstram¹⁴⁶⁻¹⁴⁹ que, com o aumento da densidade de área da nanofibra, do tempo de eletrofiação e da quantidade de nanopartículas de Ag pode-se verificar uma progressão no processo de filtração.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

A N,N-dimetilformamida (DMF) (Figura 9) é um solvente orgânico ((CH₃)₂NO) e foi utilizada neste trabalho para preparar as soluções de PANVA. A DMF (pureza 99,8%) foi adquirida da *Sigma Aldrich* e utilizada como recebida.

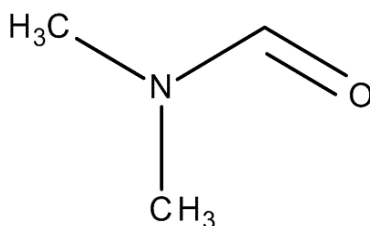


Figura 9: Forma estrutural da N,N-dimetilformamida (DMF).

A PANVA (massa molar média de 138.000 g/mol) utilizada neste trabalho contém 6% de Poli(acetato de vinila) e foi gentilmente fornecida pela QuimLab Produtos de Química Fina Ltda., sendo utilizada como recebida.

Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Para o preparo do nanocompósito de PANI-Ag utilizou-se anilina, persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈), ácido clorídrico, nitrato de prata (AgNO₃), ácido ascórbico (todos da *Synth*; P.A.) e borohidreto de sódio (NaBH₄) (*Sigma Aldrich*), utilizados como recebidos.

4.2. Eletrofiação da Poli(acrilonitrila-co-acetato de vinila)

Soluções de PANVA foram preparadas por meio da dissolução de PANVA em DMF, as quais foram mantidas sob agitação magnética vigorosa à temperatura ambiente (25 °C) durante 2 horas. Para o estudo do efeito da viscosidade na morfologia e no diâmetro das nanofibras, foram utilizadas diferentes concentrações, isto é, 2, 4, 6, 8 e 10 % em massa/volume (m/v). As

medidas de viscosidade foram realizadas utilizando-se um viscosímetro Brookfield DV - I Prime (spin 18). Posteriormente realizou-se por meio do processo de eletrofiação a obtenção de mantas poliméricas contendo nano e microfibras de PANVA.

Para a obtenção das mantas de PANVA por meio de eletrofiação usou-se taxas de alimentação de 1 e 2 ML h^{-1} , as quais foram controladas por meio do uso de uma bomba de infusão modelo KDS101 da KD Scientific. Foram utilizadas seringas hipodérmicas (BD Plastipak) conectadas a uma agulha de aço inoxidável com 0,5 mm de diâmetro interno.

As distâncias de trabalho utilizadas, isto é, distâncias entre a ponta da agulha e o anteparo, foram de 10, 15 e 20 cm. O material eletrofiado foi coletado sobre uma folha de papel alumínio (anteparo).

Os potenciais elétricos aplicados foram 10, 15 e 20 kV (DC), exceto para as soluções com elevada viscosidade (8 e 10% m/v), nesses casos o potencial elétrico aplicado foi de 25 kV. Foi utilizada uma fonte de alta tensão modelo ES30-0.1P da Gama High Voltage Research.

Todos os experimentos de eletrofiação, incluindo o processo de preparação das soluções poliméricas, foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Foi utilizando um sistema de eletrofiação construído pelo grupo de pesquisa do Prof. Everaldo C. Venancio (Figura 10).

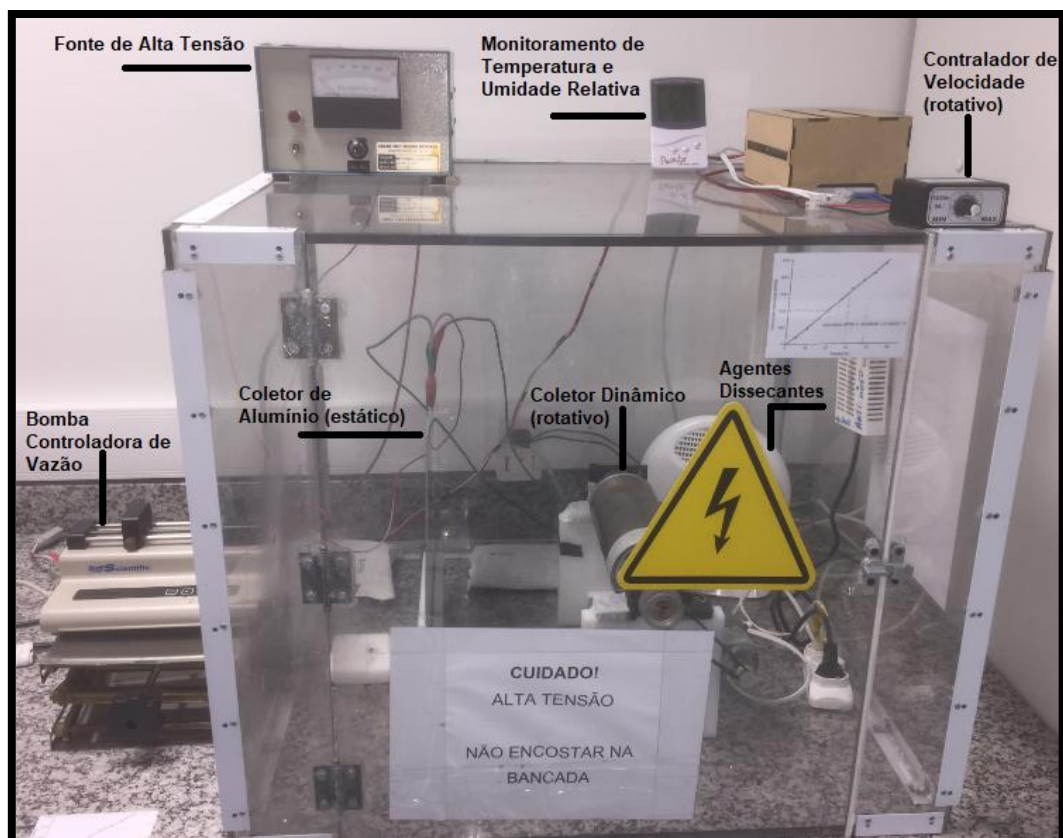


Figura 10: Sistema de eletrofiação desenvolvido neste projeto de pesquisa.

4.2.3. Estabilização Térmica Oxidativa das Fibras de PANVA

As amostras de PANVA selecionadas foram submetidas a tratamentos térmicos oxidativos a 220 °C e 260 °C, respectivamente, durante 30 e 90 minutos. O tratamento térmico foi realizado utilizando-se um forno tubular modelo LINDBERG/Blue M da Thermo Electron Corp. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até as temperaturas finais, 220 e 260 °C. Foram utilizadas duas taxas de aquecimento diferentes, de 1 °C min⁻¹ e de 10 °C min⁻¹, respectivamente, sob atmosfera de ar utilizando-se um porta-amostra de óxido de alumínio.

4.3. Eletrofiação das Mantas de PANVA/PAN-Ag (Método 1)

4.3.1. Preparo do Nanocompósito PANI-Ag

Antes de pesar todos os componentes do material foi realizada a moagem da PANI-EB, a fim de se favorecer melhor dispersão do polímero no solvente (água).

Após a moagem, para o preparo do nanocompósito de PANI-Ag utilizou-se 0,2 g de PANI-EB (base esmeraldina), 0,02 g de nitrato de prata (AgNO_3) e 0,016 g NaBH_4 , o qual tem a finalidade de reduzir o íon prata (Ag^+), seguido da adição de 23,5 mL de água à PANI contendo AgNO_3 , essa dispersão foi agitada mecanicamente por meio do uso de um agitador magnético durante 15 minutos.

Decorrido o período da agitação mencionado acima, 15 minutos, foi adicionado ao sistema a solução de borohidreto de sódio (NaBH_4), e manteve-se a dispersão sob agitação vigorosa por meio do uso de um agitador magnético por um período de 2 horas.

Após a etapa de agitação, o material foi filtrado (filtração à vácuo). Em seguida, o material foi lavado com excesso de água destilada. O sólido obtido foi seco em uma estufa vácuo a 60 °C durante 12 horas.

4.3.2. Incorporação da PANI-Ag na solução de PANVA

A prata é empregada na manta de PANVA por meio do nanocompósito de PANI-Ag. Durante o experimento foram incorporadas frações mássicas de 15 %, 25 % e 35 % de PANI-Ag na solução de PANVA.

O objetivo de se aumentar a concentração da PANI-Ag na solução de PANVA foi aumentar a quantidade de prata disponível e, ao mesmo tempo, manter uma boa dispersão e distribuição da prata no material.

4.3.3. Eletrofiação da PANVA com PANI-Ag

Na primeira etapa do projeto foi feita a eletrofiação da PANVA para se verificar a formação de nanofibras, e em seguida repetiu-se o processo

variando-se as concentrações de PANI-Ag. O experimento de eletrofiação foi realizado à temperatura ambiente

Em um béquer de vidro contendo 10 mL de DMF adicionou-se 0,6 g de PANVA. A solução obtida foi mantida sob agitação mecânica utilizando-se um agitador magnético durante 1 hora. Após essa etapa, a solução foi transferida para uma seringa de plástico de 3 mL (marca BD) com uma agulha de 0,50 mm de diâmetro interno.

A seringa contendo a solução polimérica foi acoplada ao sistema de eletrofiação e os parâmetros foram variados de acordo com os objetivos do experimento. O anteparo foi recoberto com papel alumínio (coletor), onde a manta polimérica foi depositada durante o processo de eletrofiação.

Repetiu-se o procedimento de eletrofiação acima, porém com adição de frações mássicas de 15%, 25% e 35% de PANI-Ag preparadas de acordo com o descrito na seção 4.3.2.

4.4. Preparo das Mantas de PANVA/PANI-Ag in situ (Método 2)

4.4.1. Eletrofiação das mantas de PANVA

As mantas de PANVA foram obtidas exatamente como está descrito na seção 4.2.

4.4.2. Preparação da solução de PANI e imersão da manta

Foram utilizados dois tempos de deposição de PANI, de 20 minutos e de 50 minutos. A concentração de anilina utilizada foi de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e a concentração de persulfato de amônio (agente oxidante) foi de $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$. A polimerização da anilina foi realizada em uma solução aquosa de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Ao final do processo de deposição da PANI, as membranas foram lavadas com excesso de água destilada e mantidas em meio aquoso.

4.4.3. Preparação da solução de prata e imersão da manta de PANVA/PANI

A deposição da prata na superfície das fibras de PANVA modificadas com PANI foi realizada na presença de uma solução aquosa de ácido ascórbico $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$. As mantas de PANVA/PANI foram imersas na solução $0,50 \text{ M}$ de ácido ascórbico durante 30 minutos. Em seguida, as mantas foram imediatamente transferidas para um outro béquer contendo uma solução aquosa de nitrato de prata $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ durante 5 horas. Assim, o tempo de deposição de prata foi de 5 horas. Após este período, as membranas foram lavadas com excesso de água destilada e secas em temperatura ambiente durante 24 horas.

4.5. Caracterização das Fibras

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV tem sua maior aplicação na caracterização morfológica e química de materiais¹⁵⁰. O equipamento permite a obtenção de imagens de diferentes materiais, superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução.

As interações entre os elétrons e a amostra podem ser divididas em duas classes:

- Espalhamento elástico: afeta a trajetória dos elétrons primários dentro da amostra sem, no entanto, alterar a energia cinética dos mesmos. É responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados.
- Espalhamento não elástico: compreende diferentes interações, onde ocorre perda da energia cinética dos elétrons devido à interação com os átomos da amostra, propiciando a geração de elétrons secundários, elétrons Auger e raios X.

O uso do EDS (espectroscopia por energia dispersiva) permite verificar a composição de forma qualitativa e quantitativa, a partir da emissão de raios X característicos a determinada amostra. Através desta junção de técnicas, podem-se obter vantagens como estudo mais aprofundado do perfil de

composição química do material por meio da quantificação e análise de elementos químicos presentes na amostra.

Os equipamentos de MEV utilizados para análise das amostras eletrofiadas das fibras de PANVA foram o Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JSM-6010LA-JEOL, o Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo FESEM JMS-6701F-JEOL contendo o módulo de EDS e o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 250 todos da Central Experimental Multiusuário (CEM – UFABC). As amostras foram analisadas sem o uso de qualquer revestimento metálico ou recobrimento com material condutor.

4.5.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, esta situada entre 400 e 4000 cm^{-1} .

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro¹⁵¹.

A caracterização da PANVA foi realizada utilizando-se um Espectrometro de Infra-Vermelho por transformada de Fourier 660-IR FT-IR (Varian - Agilent) da Central Experimental Multiusuário (CEM – UFABC). As amostras foram analisadas na forma de pó utilizando-se o modo micro ATR do equipamento de FT-IR. A faixa espectral varrida consistiu na região do

infravermelho médio (600 - 4000 cm^{-1}), com resolução de 2 cm^{-1} , sendo realizadas 100 varreduras para obtenção dos espectros de cada amostra.

O rendimento do processo de ciclização, aqui designado como Índice de Ciclização (IC), foi determinado a partir dos espectros de FT-IR das amostras que foram submetidas ao tratamento térmico oxidativo. O método consistiu na determinação de uma linha de base para as bandas referentes aos grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ (2244 cm^{-1}) e ao $\text{C}=\text{N}$ (1585,2 cm^{-1}), os quais estão envolvidos no processo de ciclização. A partir da linha de base, foi determinada a intensidade de absorção dos picos centrados nas bandas referentes aos grupos em questão, como ilustrado na Figura 11. O cálculo foi realizado de acordo com a equação 4:

$$\text{IC (\%)} = \left(\frac{I_{\text{C}=\text{N}}}{I_{\text{C}=\text{N}} + I_{\text{C}\equiv\text{N}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde: $I_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = Intensidade relativa de absorção da banda referente ao grupo nitrila.

$I_{\text{C}=\text{N}}$ = Intensidade relativa de absorção da banda referente ao grupo $\text{C}=\text{N}$, o qual está relacionado ao processo de ciclização.

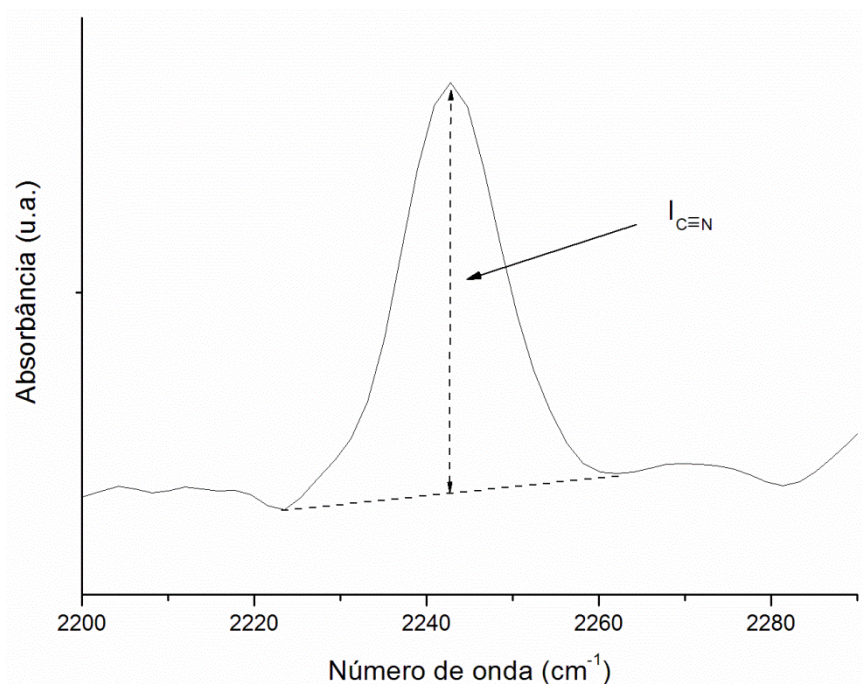


Figura 11: Determinação da intensidade relativa de absorção das bandas referentes aos grupos nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$) e ao grupo $\text{C}=\text{N}$.

4.5.3. Espectroscopia Vibracional Raman

A espectroscopia vibracional Raman é uma técnica de alta resolução espectral que pode proporcionar, rapidamente, informação química e estrutural de quase todo e qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação¹⁵². Sua análise se baseia na luz, monocromática, colimada de feixes paralelos, coerente e de determinada frequência, um laser, que é espalhada ao incidir sobre o material a ser estudado, cuja maior parte dessa luz espalhada também apresenta a mesma frequência da incidente. Somente uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria, e é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente.

Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não sendo necessária a realização de preparação especial no material. Além disso, não ocorrem alterações na superfície da amostra, portanto não se trata de uma técnica destrutiva.

Consiste basicamente na utilização de uma fonte de laser, que ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma ou diferente energia da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico, conhecido também como espalhamento Rayleigh¹⁵³. Entretanto, o mais importante é o de efeito inelástico (segundo caso), também conhecido como efeito Raman, que possibilita obter importantes informações sobre a composição química do material em análise a partir dessa diferença de energia. Isto gera uma "assinatura" da composição química de cada material, também conhecido como "impressão digital".

O espalhamento inelástico pode ser subdividido em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. O efeito Stokes ocorre quando as moléculas recebem a energia no seu estado fundamental, e o anti-Stokes quando a molécula já está em estado excitado. O efeito Raman também gera três modelos vibracionais nas moléculas: banda, simétrico ou estiramento assimétrico, sendo o número de modos vibracionais dados pelas seguintes equações: $3n-6$ para moléculas não lineares, por exemplo: água (H_2O); e $3n-5$ para moléculas lineares, por exemplo, gás carbônico (CO_2), sendo que n representa número de átomos da

molécula. A banda de deslocamento Raman, que se dá pela diferença de energia entre radiação incidente e a espalhada, é tipicamente descrita como número de onda.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir, por exemplo, como os átomos estão ligados, ter informações sobre a geometria molecular e sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente.

Como não há somente um tipo de vibração, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) os quais precisam ser separados e ter sua intensidade medida¹⁵³.

Os experimentos de microscopia Raman foram realizados no espectrômetro micro-Raman T64000 da Horiba Jobin- Yvon. Foi utilizada a linha 532 nm de um laser de íon modelo Laser Verdi G5 da Coherent Inc.. A potência do laser utilizada foi de 2 mW. Cada espectro teve o tempo de incidência do feixe na amostra de 10 s com 20 repetições. Todos os espectros Raman foram coletados na faixa de 1200 a 2000 cm^{-1} .

4.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas¹⁵⁴. Os resultados finais de TGA são mostrados na forma de um gráfico cuja abscissa é referente à temperatura (T) e a ordenada, a massa (M).

As análises de TGA foram realizadas no LABSYS EVO de Setaram, localizado na Central Experimental Multiusuário (CEM - UFABC). As amostras de PANVA foram aquecidas sob atmosfera inerte (argônio, Ar) da temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até 900°C , a uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

4.5.5. Caracterização das Propriedades Mecânicas - Tração

Após a obtenção das mantas eletrofiadas, os corpos de prova foram cortados (com o auxílio de um estilete) com as dimensões de 10 mm x 60 mm. As amostras para testes mecânicos foram obtidas a partir de mantas eletrofiadas de PANVA (por 4 horas), sem e com tratamento térmico oxidativo, tratadas a 260 °C por 90 min.

Os corpos de prova dos filmes obtidos foram ensaiados com base na norma ASTM D882-12 (apenas no sentido longitudinal) e caracterizados mecanicamente por meio da análise das curvas de tensão em função da deformação obtidas com a realização de ensaios de tração.

Os ensaios foram realizados com auxílio do equipamento para ensaio de tração para filmes finos Modelo Tytron Microforce Testing System (MTS Systems Corporation) do laboratório didático (L501-1) da UFABC. Para tal, utilizou-se célula de carga de 250 N e taxa de deslocamento de 1 e 10 mm/min.

4.5.6. Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica das mantas de PANVA modificadas com PANI e prata foi realizada por meio do uso da técnica de voltametria cíclica.

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente vs. potencial, feitas durante a execução do ensaio dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho), um eletrodo de referência e um eletrodo de superfície relativamente grande, o contra-eletrodo (geralmente platina)¹⁵⁵.

O potencial é aplicado a um eletrodo em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo, geralmente em unidades de mV s^{-1} , esse potencial é um parâmetro de controle, e é variado de modo a produzir uma reação redox sobre o eletrodo. A corrente é resultante da transferência de elétrons que ocorre durante a redução ou a oxidação de espécies eletroativas que acontece sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O potencial e a corrente resultantes são registrados simultaneamente. A curva

corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma. Como a área dos eletrodos é diferente, o eletrodo de trabalho se polarizará, isto é, assumirá o potencial aplicado a ele. Já o contra eletrodo, por possuir uma área grande, não se polarizará, mantendo o seu potencial constante. O eletrodo é comumente feito de um material inerte, como ouro, platina, carbono ou mercúrio.

A corrente gerada no processo de oxidação (perda de elétrons) ou redução (ganho de elétrons) que ocorre sobre a superfície do eletrodo é denominada de corrente faradáica, que é proporcional à concentração das espécies eletroativas em solução¹⁵⁶.

O eletrólito suporte utilizado foi uma solução aquosa de ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³. Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro contendo uma tampa de náilon contendo múltiplas perfurações para montagem dos eletrodos (Figura 12).

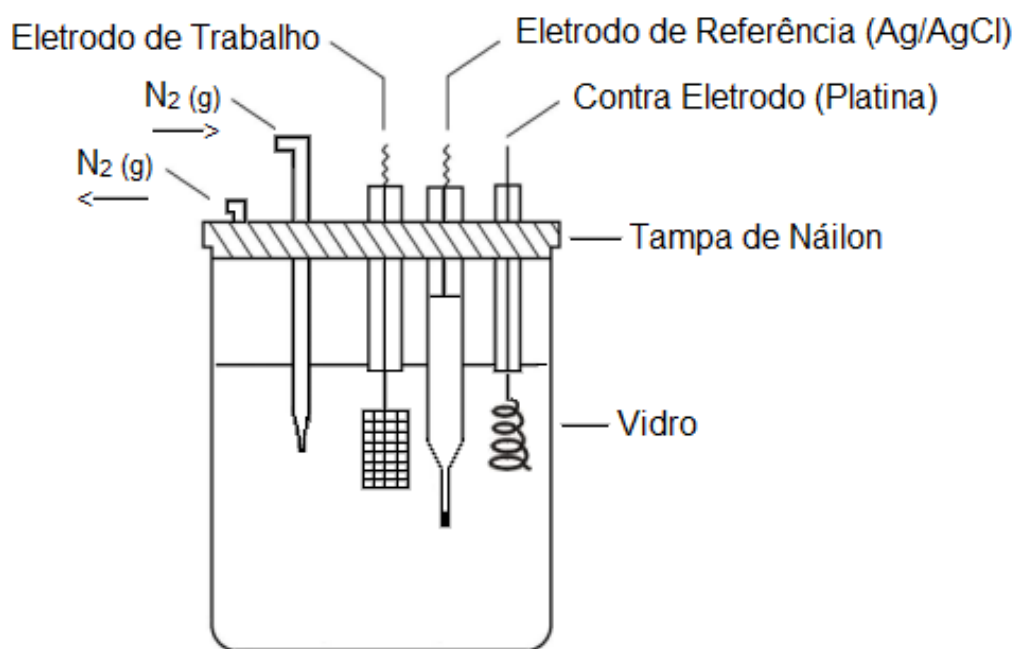


Figura 12: Célula eletroquímica utilizada.

A manta de PANVA modificada com PANI e prata foi imobilizada por meio do uso de uma tela de platina (eletrodo de trabalho). Foi utilizado um fio de platina na forma de espiral como contra eletrodo. Foi utilizado um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgNO₃) como eletrodo de referência. A

velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s^{-1} . Os experimentos foram realizados na presença de atmosfera inerte, por meio do borbulhamento de gás nitrogênio (N_2) no eletrólito suporte para a remoção do oxigênio (O_2) dissolvido. Foram realizados cinco ciclos em cada experimento. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato modelo M101 da Metrohm Autolab.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Estudo do Processo de Eletrofiação

5.1.1. Efeito da Viscosidade da Solução Polimérica

Os resultados dos ensaios de viscosidade são apresentados na Tabela 1, foram realizadas três leituras de cada amostra e calculadas as médias das mesmas.

Tabela 1: Resultado do Ensaio de Viscosidade da PANVA.

Concentração (%)	Viscosidade (mPa.s)	Rotação (RPM)
2	7,34 ± 0,03	100
4	17,50 ± 0,00	100
6	49,65 ± 0,71	50
8	111,30 ± 0,42	20
10	237,20 ± 0,43	10

Na Figura 13 é apresentado o efeito da composição da solução PANVA sobre a viscosidade da solução, bem como seu efeito sobre o diâmetro e a morfologia das fibras de PANVA. Pode-se observar nas imagens de MEV na Figura 13b que em baixa viscosidade, 7,34 mPa.s (2 % m/v) não existe a formação de fibras, somente estruturas globulares. No entanto, quando a viscosidade é aumentada para 17,5 (Figura 13c) e 49,65 mPa.s (Figura 13d) (4 e 6% m/v) pode ser observado a formação de fibras em uma escala nanométrica. Porém, ao aumentar a viscosidade para valores maiores que 49,65 mPa.s, ou seja, para 111,30 (Figura 13e) e 237,20 mPa.s (Figura 13f) (8 e 10 % m/v), pelo fato de a voltagem aplicada para as outras amostras (20 kV) não ser suficiente para superar a tensão superficial da gota na ponta da agulha, é necessário o aumento da voltagem aplicada para valores maiores ou iguais a 25 kV e, conseqüentemente, resultando em um aumento no diâmetro

das fibras, observando-se então a formação de microfibras. Estes resultados mostram o efeito da viscosidade da solução polimérica na morfologia de PANVA obtidas por meio de eletrofiação, bem como a importância do controle da viscosidade da solução polimérica em um processo de eletrofiação, a qual pode variar de forma significativamente dependendo das condições de controle de temperatura dentro do sistema de eletrofiação.

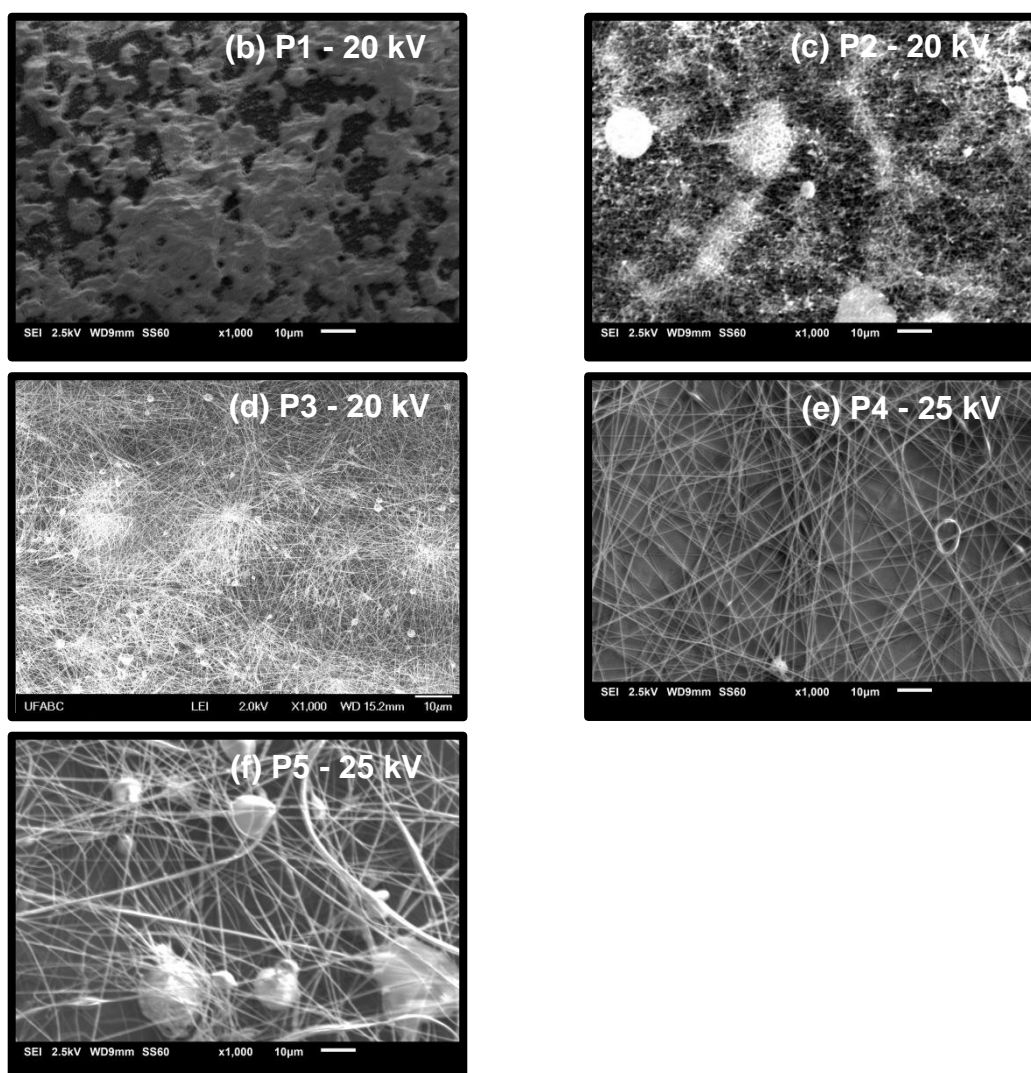
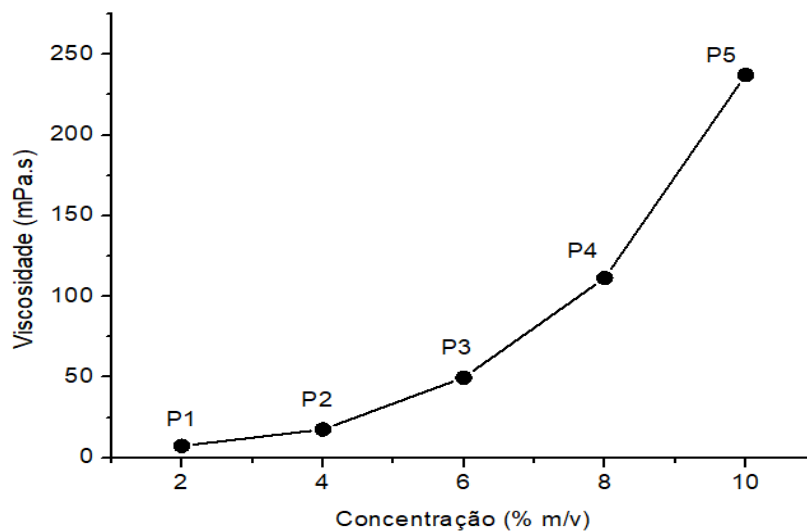


Figura 13: (a) Gráfico do efeito da viscosidade na morfologia e diâmetro das fibras eletrofiadas de PANVA. Distância de trabalho, 10 cm. Vazão, 1 mL h⁻¹. Voltagens aplicadas, 20 e 25 kV, conforme indicado na figura. Imagens de MEV das fibras eletrofiadas de PANVA; barra de escala, 10 µm: (b) P1 (2% m/v); (c) P2 (4% m/v); (d) P3 (6% m/v); (e) P4 (8% m/v); (f) P5 (10% m/v).

5.1.2. Estudo do Efeito da Distância de Trabalho

Nas Figuras 14-16 pode-se observar o efeito da variação da distância entre a ponta da agulha e o anteparo com uma voltagem constante de 20 kV. Para distâncias de trabalho pequenas, teremos um aumento na intensidade do campo elétrico, além de que, não teremos tempo suficiente para que ocorra a evaporação do solvente antes de atingir o coletor, ocasionando assim, a formação de estruturas globulares e a coalescência de fibras adjacentes. No entanto, a uma distância de trabalho de 10 cm pode ser observado um aumento significativo da quantidade de fibras depositadas no coletor (Figura 14). Nas Figuras 15 e 16, distâncias de trabalho de 15 e 20 cm, respectivamente, podem ser observadas na superfície do substrato de alumínio, o qual foi utilizado para a coleta das nanofibras de PANVA. O aumento da distância de trabalho aumenta o espalhamento das fibras sobre o coletor, o que impacta na densidade de fibras coletada por unidade de área e por unidade de tempo. Portanto, para se obter uma manta eletrofiada com espessura adequada e com estabilidade dimensional, decidiu-se utilizar a distância de trabalho de 10 cm.

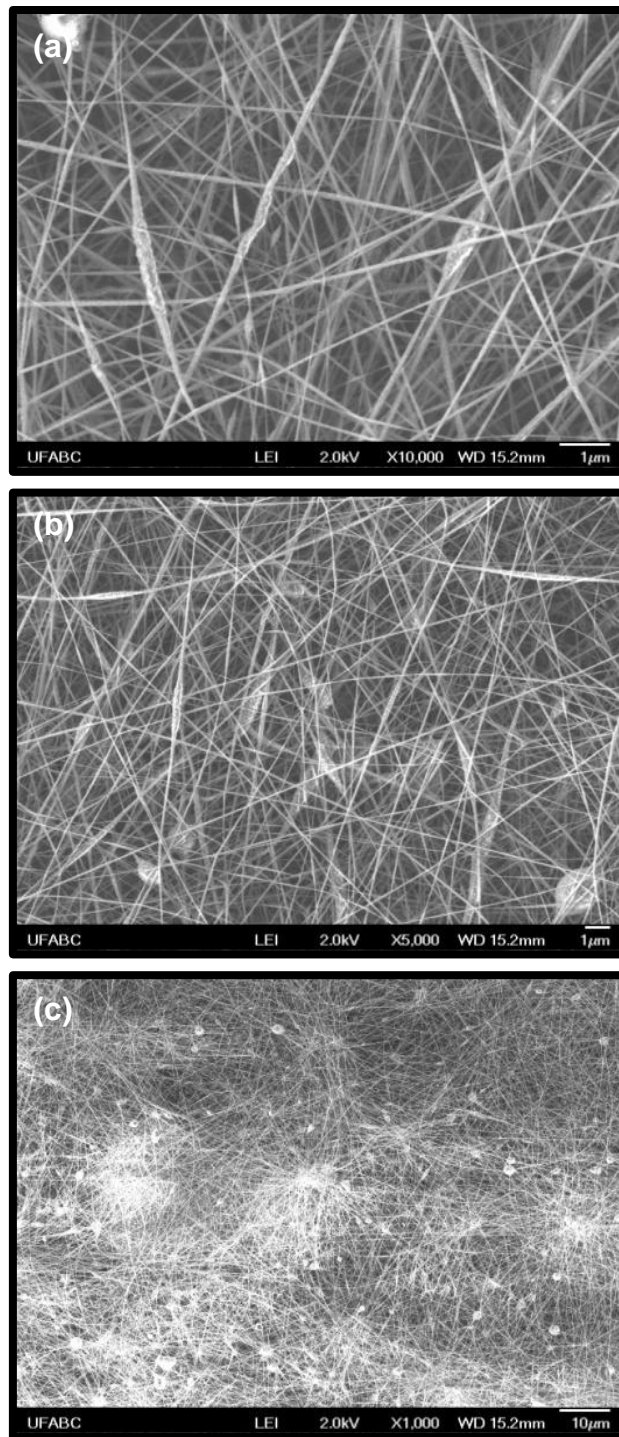


Figura 14: Imagens de MEV das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 10 cm.

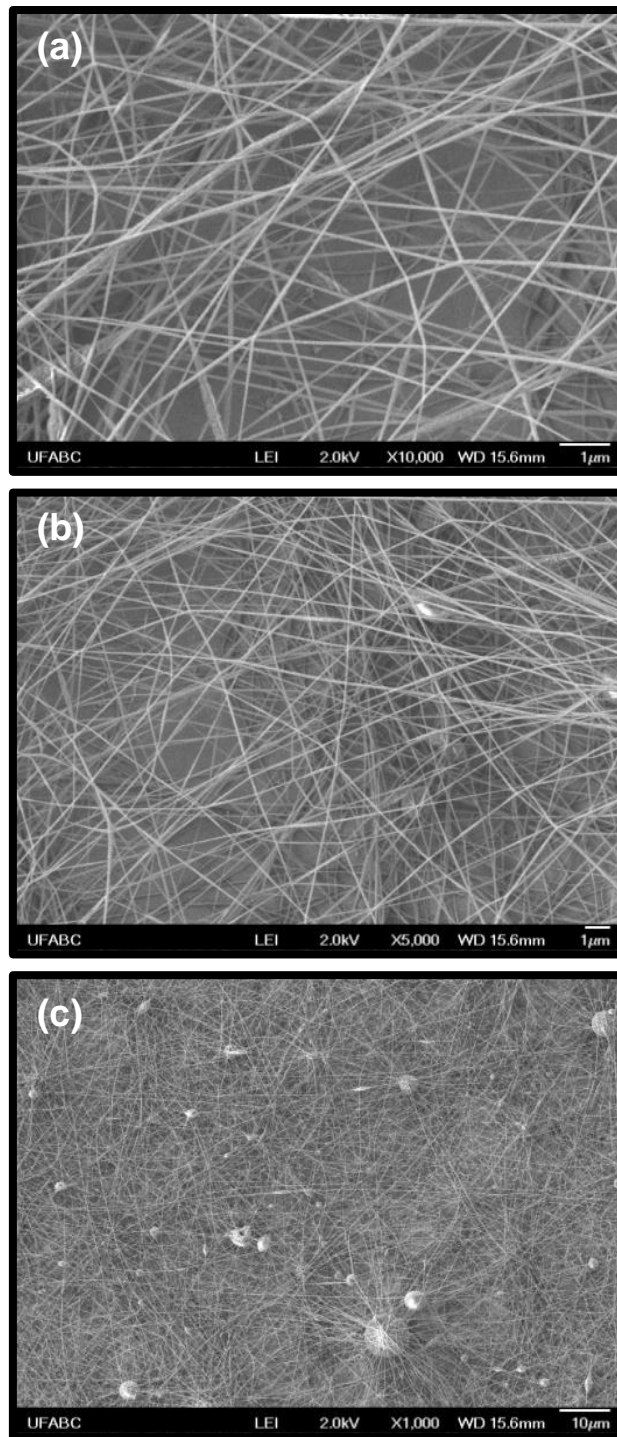


Figura 15: Imagens de MEV das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 15 cm.

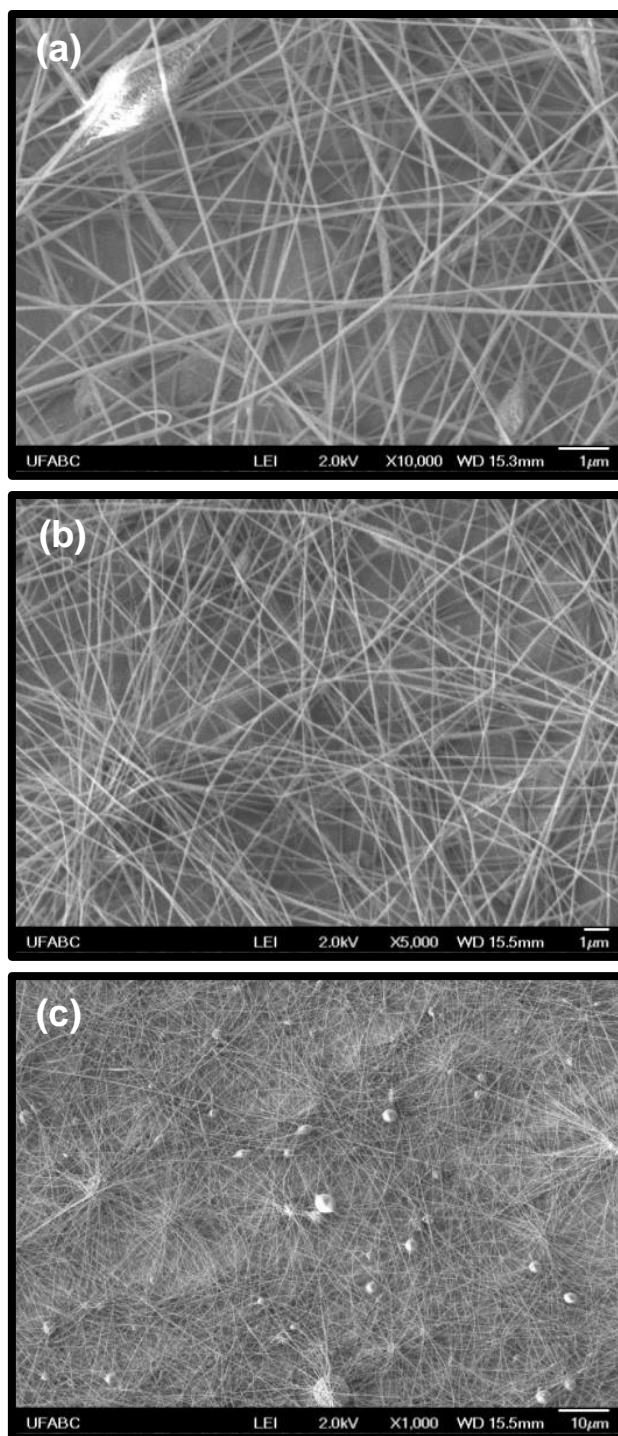


Figura 16: Imagens de MEV das fibras de PANVA obtidas por eletrofiação. Potencial elétrico aplicado: 20 kV. Distância de trabalho: 20 cm.

5.1.3. Estudo do Efeito do Potencial Elétrico Aplicado

Nas Figuras 17a, b e c são apresentados os resultados do efeito do potencial elétrico aplicado, onde a distância de trabalho e a taxa de alimentação da solução polimérica foram mantidos constantes e iguais a 10 cm

e 1 mL h^{-1} , respectivamente. Quando o potencial elétrico aplicado foi aumentado, ocorreu um aumento da quantidade de fibras formadas e também uma diminuição da formação de estruturas globulares.

Na Figura 17a é apresentado o resultado para a condição onde foi aplicada um potencial elétrico de 10 kV, onde se observa a presença de uma grande quantidade de estruturas globulares. Para condição onde um potencial elétrico de 15 kV foi aplicada (Figura 17b) pode ser observada uma diminuição da presença de estruturas globulares e um concomitante aumento da presença de fibras. Na condição de um potencial elétrico aplicado igual a 20 kV pode ser observado um aumento da presença de nanofibras e, também, um aumento na quantidade de fibras depositadas no coletor. Isso se deve ao fato de que, com a aplicação de um potencial elétrico maior, haverá a indução de um maior alongamento do jato devido à presença de forças maiores, assim como, um campo elétrico mais efetivo, resultando na obtenção de nanofibras de PANVA. A quantidade e a homogeneidade das fibras depositadas são melhores com um potencial elétrico aplicado de 20 kV (Figura 17c).

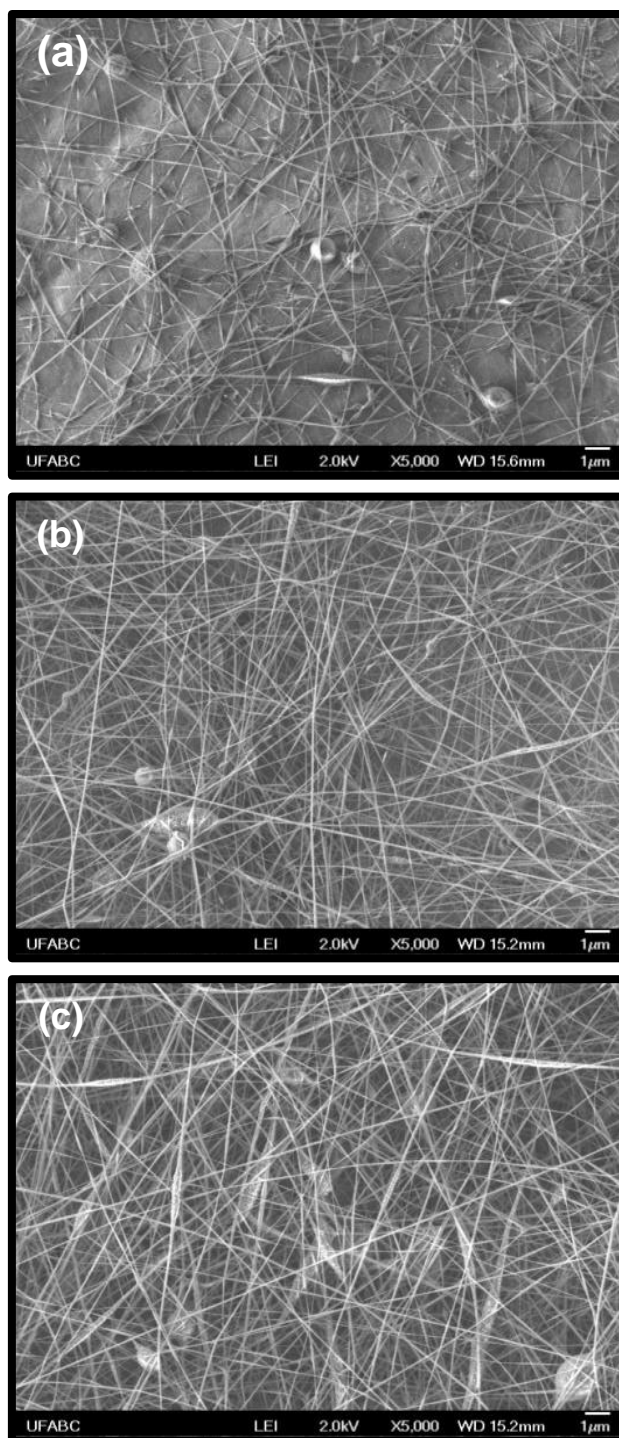


Figura 17: Micrografias das fibras de PANVA comparativas: (a) 10 kV; (b) 15 kV; (c) 20 kV. Distância de trabalho, 10 cm. Taxa de alimentação da solução de polímero, 1 mL h^{-1} .

5.1.4. Estudo do Efeito da Taxa de Alimentação

Na Figura 18 são apresentados os resultados dos efeitos da taxa de alimentação e da distância de trabalho, respectivamente. Estes resultados mostraram que o diâmetro médio da fibra mudou de $99 (\pm 22) \text{ nm}$ a uma

distância de trabalho de 20 cm (Figura 18b), para 116 (± 27) nm a uma distância de trabalho de 10 cm (Figura 18a), respectivamente, para uma taxa de alimentação de 1 mL h⁻¹. Quando a taxa de alimentação é aumentada para 2 mLh⁻¹, o diâmetro médio da fibra aumentou de 111 (± 35) nm (20 cm) (Figura 18c) para 124 (± 20) nm (20 cm) (Figura 18d). Portanto, o diâmetro médio da fibra aumentou quando a taxa de alimentação é aumentada e quando a distância de trabalho diminui. O aumento da taxa de alimentação resulta em um aumento da quantidade de material disponível para formar fibra o que resulta no aumento do diâmetro da fibra. Quando a distância de trabalho diminui, o alongamento da fibra devido à ação da força elétrica diminui o que, por sua vez, resulta em um aumento do diâmetro da fibra. Portanto, a partir desses resultados (Figuras 14-18) pode-se concluir que a morfologia e o diâmetro da fibra podem ser controlados pela composição da solução PANVA e condições de eletrofiação aplicadas, isto é, potencial elétrico aplicado, distância de trabalho e taxa de alimentação da solução polimérica.

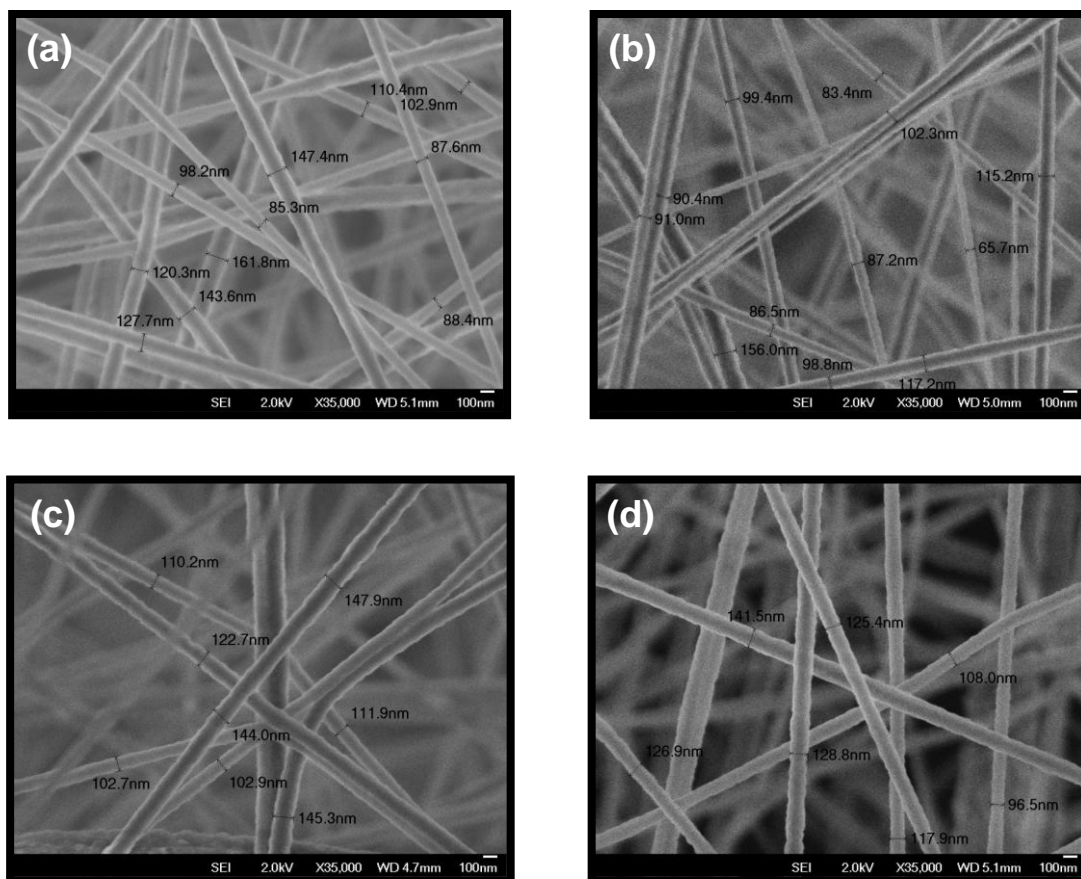


Figura 18: Imagens de MEV das fibras eletrofiadas de PANVA, com diferentes taxas de vazão e distâncias de trabalho, onde: (a) 1 mL h⁻¹, 10 cm; (b) 1 mL h⁻¹, 20 cm; (c) 2 mL h⁻¹, 10 cm; (d) 2 mL h⁻¹, 20 cm. Potencial elétrico aplicado, 20 kV.

5.2. Estudo do Efeito do Tratamento Térmico Oxidativo das Nanofibras de PANVA

São apresentadas (Figura 19) as imagens de MEV das amostras de PANVA depositadas no substrato de alumínio que foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos oxidativos.

Nas Figuras 19d-e são apresentadas imagens fotográficas das amostras de PANVA depositadas no substrato de alumínio e as amostras autossustentáveis (removidas do substrato de alumínio), as quais posteriormente foram submetidas a diferentes tratamentos térmico oxidativos, 220 °C (Figura 19a) e 260 °C (Figura 19b), respectivamente, ambas tratadas durante 90 minutos. Os resultados mostram que, após o tratamento térmico, é visível a transição da coloração inicial (branca) (Figura 19d-e) para uma coloração amarelo escura (Figura 20c), acentuando-se para uma coloração

preta, para a amostra tratada a 260 °C (Figura 20d). Esta transição de coloração da amostra é um indicativo da ocorrência de um processo de formação de estruturas cíclicas a partir da base de acrilonitrila presente na amostra de PANVA. Estas transições de cores nas amostras tratadas termicamente é um comportamento similar ao observado para fibras de PAN quando são submetidas ao tratamento térmico oxidativo¹⁵⁷⁻¹⁵⁹, sendo este um indicativo da ocorrência do processo de ciclização, a estabilização térmica oxidativa das fibras.

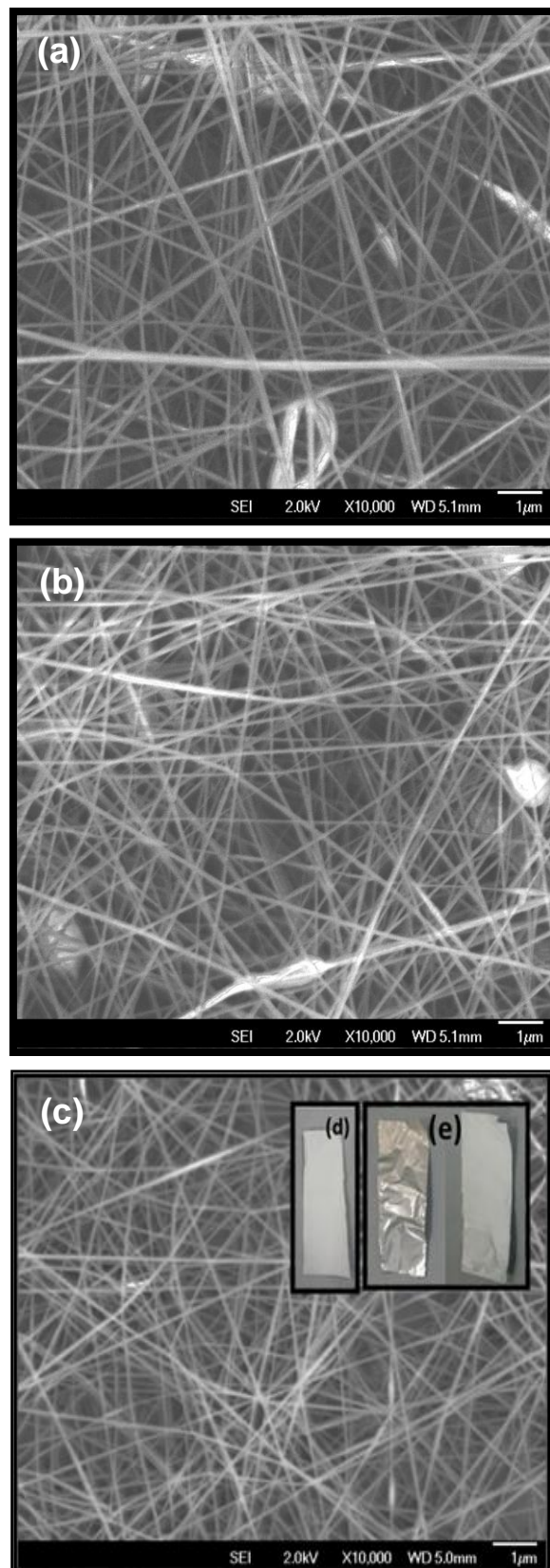


Figura 19: Imagens de MEV das amostras de nanofibras de PANVA eletrofiadas com diferentes tempos de eletrofição: (a) amostra 1, 1 hora; (b) amostra 2, 1 hora; (c) amostra 3, 2 horas; (d) amostra 3 depositada no substrato de alumínio; (e) amostra 3 removida do substrato de alumínio (filme autossustentável).

Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas as imagens de MEV das amostras de PANVA tratadas termicamente utilizando-se duas taxas de aquecimento diferentes, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 20), e $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 21), respectivamente. O objetivo destes ensaios foi verificar o efeito d taxa de aquecimento na morfologia das fibras tratadas termicamente.

Na Figura 20 podem ser observadas as imagens de MEV das amostras de PANVA tratadas termicamente sob diferentes condições, isto é $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos (Figura 20a) e $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos (Figura 20b), respectivamente. A partir da Figura 19a é possível ver que o tratamento térmico não alterou significativamente a morfologia das fibras quando comparado com as fibras de PANVA não submetidas ao tratamento térmico oxidativo (Figuras 19a-c). No entanto, a partir da Figura 20b pode-se observar a coalescência das fibras, o que resulta em uma manta de fibras mais densa e menos porosa. Sabe-se que a mudança de cor no processo de estabilização térmico oxidativa da PANVA é um indicativo do que está acontecendo no processo quando são consideradas as reações químicas possíveis. As inserções na Figura 16 são imagens digitais das amostras que foram tratadas termicamente. A amostra PANVA eletrofiada apresenta uma coloração branca (19d-e). Após o tratamento térmico realizado em diferentes condições, pode-se ver uma mudança de coloração de castanho amarelado, amostra tratada a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 minutos, até a cooloração preta, amostra tratada a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 minutos. Outro dado importante é o aparente encolhimento das mantas tratadas termicamente, o que está coerente com o processo de ciclização de possível perda de massa¹⁵⁷.

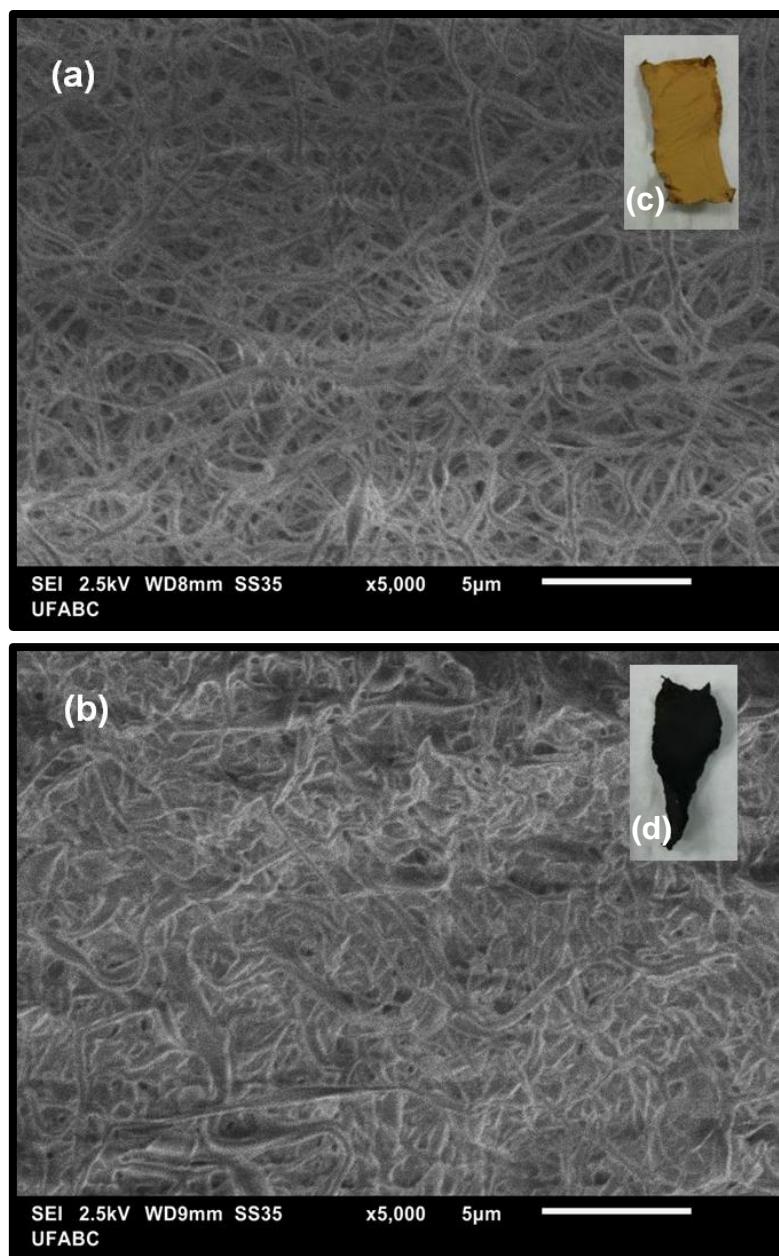


Figura 20: Imagens de MEV das amostras eletrofiadas de PANVA tratadas termicamente. (a) 220 °C, 90 minutos; (b) 260 °C, 90 minutos. Taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹. Condições experimentais do processo de eletrofiação: distância de trabalho, 10 cm; potencial elétrico aplicado, 20 kV; vazão, 1 mL h⁻¹. Imagens fotográficas das amostras de PANVA tratadas termicamente ((a) 220 °C e (b) 260 °C).

Na Figura 21 pode ser observado que não houve coalescência das fibras e PANVA. Isto mostra que a taxa de aquecimento utilizada é muito importante para a integridade da morfologia das mantas de PANVA. Este resultado mostra que o aquecimento lento faz com que as cadeias de PANVA tenham um tempo

de relaxação suficiente para que a estrutura da fibra de PANVA não seja alterada, inibindo assim a coalescência das fibras (Figura 21)¹⁵⁸⁻¹⁶¹.

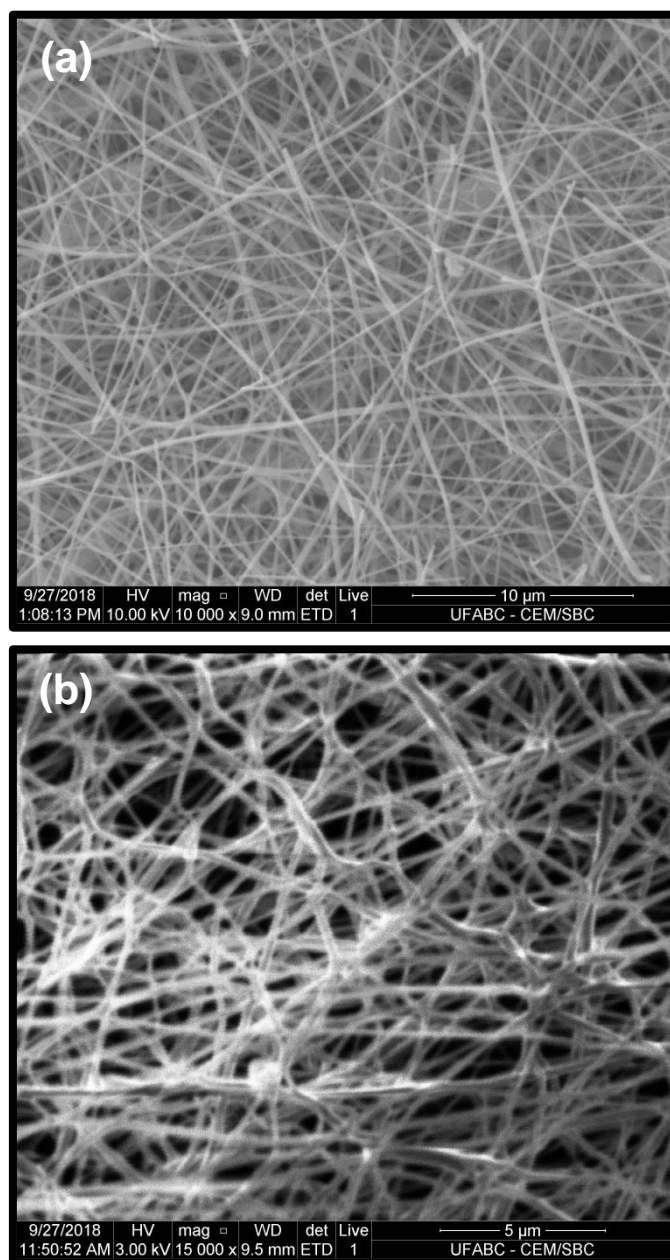


Figura 21: Imagens de MEV das amostras eletrofiadas de PANVA tratadas termicamente durante 90 minutos a 260 °C. Taxa de aquecimento 1 °C min⁻¹. Condições experimentais do processo de eletrofiação: distância de trabalho, 10 cm; tensão aplicada, 20 kV; vazão, 1 mL h⁻¹. (a) e (b) micrografias da amostra com diferentes ampliações.

5.2.1. Resultados da Espectroscopia de FT-IR

Na Figura 22 são apresentados os resultados do FT-IR relacionados ao efeito do tratamento térmico oxidativo nas nanofibras de PANVA. As amostras foram tratadas termicamente a 220 °C e a 260 °C, em dois tempos diferentes em cada temperatura, 30 e 90 minutos. Assim, pode ser verificado o efeito da temperatura e do tempo em cada condição de tratamento térmico. Os resultados do FT-IR apresentam as principais bandas características que estão relacionadas à unidade de acrilonitrila e à unidade de acetato de vinila presentes na amostra de PANVA sem tratamento térmico. A frequência de estiramento do grupo nitrila está presente em 2244 cm^{-1} . Podem-se ver assinaturas diferentes em 2945 cm^{-1} (estiramento CH_2), 1371 cm^{-1} , 1236 cm^{-1} e 1068 cm^{-1} estão relacionadas aos comonômeros que estão presentes no copolímero. Pode ser observado que a principal reação química envolvida na estabilização térmica oxidativa de PANVA é a conversão de grupos nitrila em grupos $\text{C}=\text{N}$, seguida de oxidação e desidrogenação, resultando em uma estrutura cíclica de seis átomos. Este resultado pode ser observado na Figura 22b por meio da diminuição da intensidade de absorção da banda centrada em 2244,7 cm^{-1} referente ao grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ e o concomitante aumento de intensidades de absorção de estiramento das bandas referentes aos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ centrados em 1585,2 cm^{-1} .

A partir da relação entre as intensidades de absorção das bandas referentes ao grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ e ao grupo $\text{C}=\text{N}$, pode ser estimada a eficiência do processo de ciclização das PANVA presente nas nanofibras. Na Figura 23 está representada a eficiência do processo de ciclização para as diferentes amostras de PANVA tratadas termicamente. Como pode ser observada (Figura 23), a eficiência aumentou com a temperatura e com o tempo do tratamento térmico. Também, é importante destacar que a amostra tratada na condição de 260 °C/90 minutos apresentou o maior rendimento do processo de ciclização (>91 %). Para fibras de carbono convencionais, o processo de estabilização térmica oxidativo ocorre com eficiência superior a 90% em temperaturas maiores de que 300 °C¹⁴⁰. Assim, estes resultados mostram o efeito da escala nanométrica no processo de estabilização térmica oxidativa.

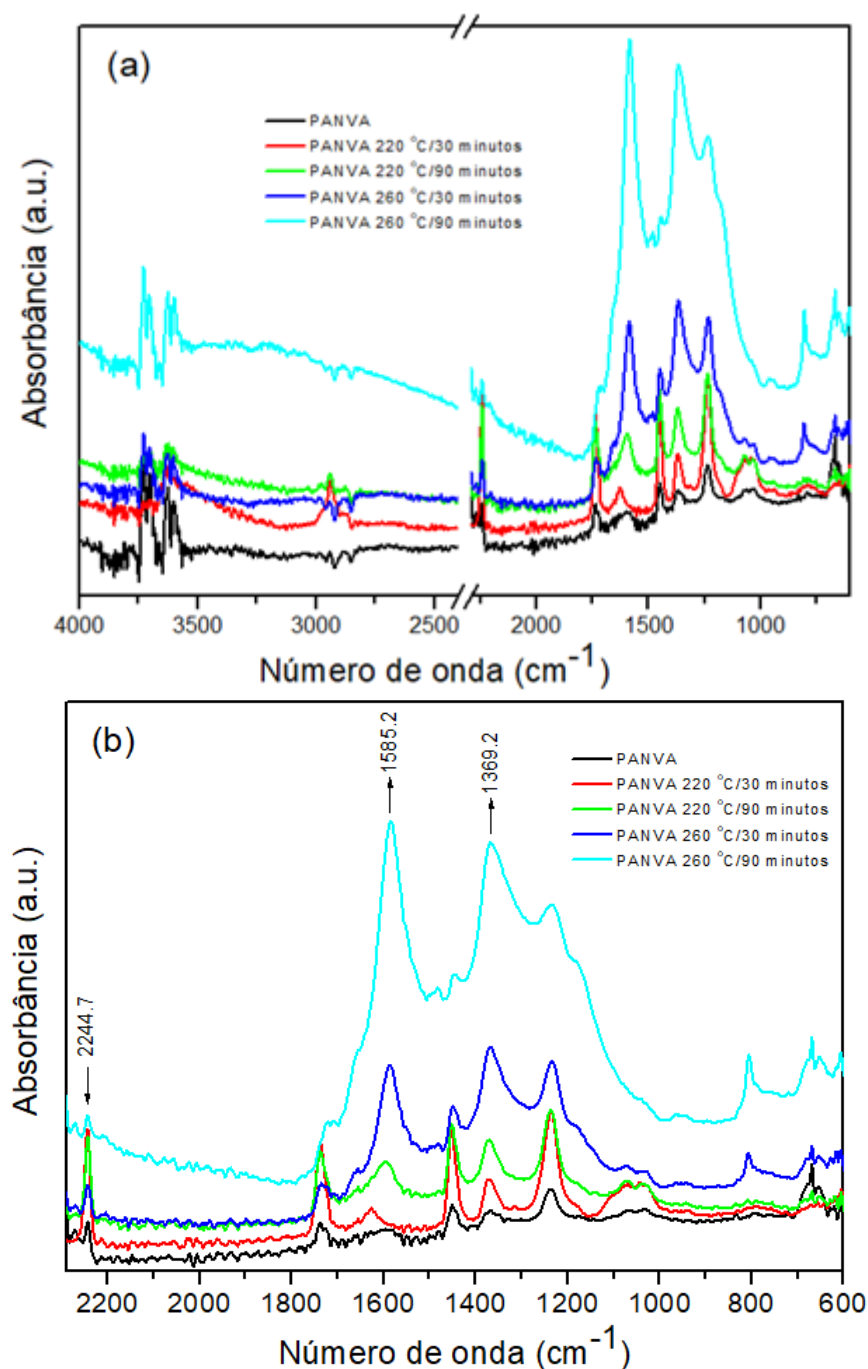


Figura 22: Espectros de FT-IR das amostras eletrofiadas de PANVA, onde: fibras sem tratamento (preto); fibras tratadas a 220 °C durante 30 minutos (vermelho); fibras tratadas a 220 °C durante 90 minutos (verde), fibras tratadas a 260 °C durante 30 minutos (azul escuro); Fibras tratadas a 260 °C durante 90 minutos (azul claro). (a) de 600 a 4000 cm^{-1} . (b) de 600 a 2300 cm^{-1} .

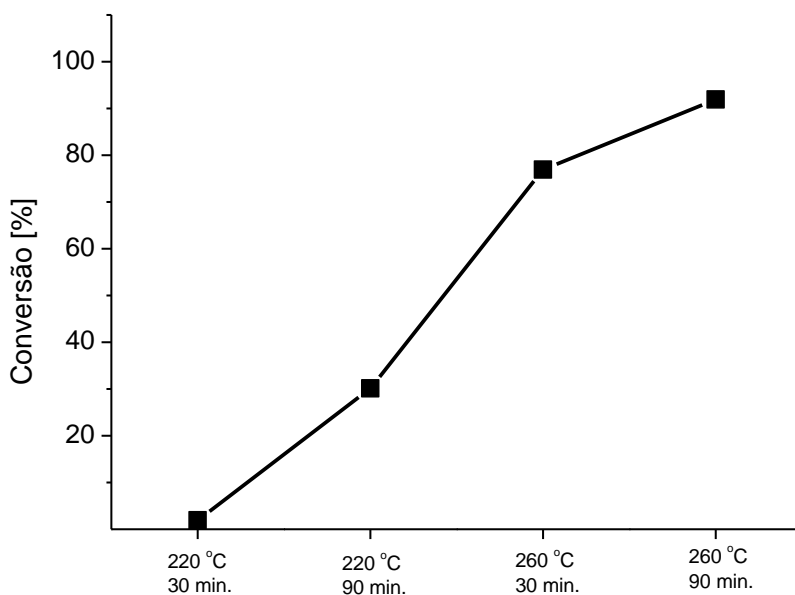


Figura 23: Eficiência do processo de estabilização térmica oxidativa, o processo de ciclização, em função da temperatura e do tempo do tratamento térmico.

5.2.2. Resultados de Espectroscopia Vibracional Raman

Na Figura 24 são apresentados os espectros de Raman para as amostras apresentadas na Figura 19 (PANVA sem tratamento), amostra de referência, Figura 20a (PANVA tratada a 220 °C durante 90 minutos) e 20b (PANVA tratada a 260 °C durante 90 minutos), onde as amostras de referência e a amostra de PANVA tratada a 220 °C durante 90 minutos não apresentaram modos vibracionais na região analisada. A na amostra tratada a 260 °C durante 90 minutos termicamente foi possível observar duas bandas ativas no Raman. Com auxílio do software Fityk, o espectro da amostra tratada termicamente em 260 °C foi deconvoluído em picos com a forma da linha pseudo Voigt, a partir do qual podem ser observadas as bandas D em 1363,8 cm^{-1} e a banda G em 1591,5 cm^{-1} , respectivamente. A banda D esta relacionada ao tamanho das partículas e aos efeitos da desordem estrutural. A banda G esta relacionada às vibrações C-C na estrutura. Estas bandas são características de estruturas de carbono. Este resultado mostra que a estabilização térmica oxidativa da PANVA foi obtida usando o tratamento térmico a 260 °C durante 90 minutos na presença de ar.

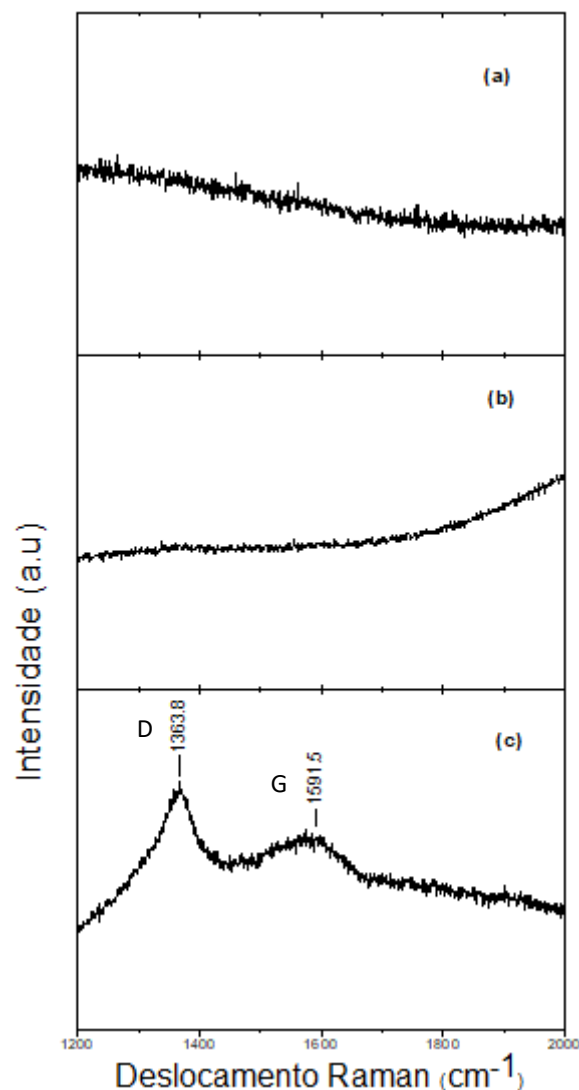


Figura 24: Espectro de FT Raman das amostras eletrofiadas de PANVA: (a) fibras sem tratamento; (b) fibras tratadas a 220 °C durante 90 minutos; (c) fibras tratadas a 260 °C durante 90 minutos.

5.2.3. Resultados das Análises Termogravimétricas (TGA)

Na Figura 25 é apresentada a análise termogravimétrica das amostras de PANVA, onde pode ser observado que a amostra tratada termicamente apresenta menor perda de massa à medida que a temperatura e os tempos de tratamento de estabilização térmica oxidativa aumentam. A amostra PANVA não tratada (Figura 25a) apresenta uma perda de massa em um amplo intervalo de temperatura. À medida que a temperatura e o tempo do tratamento térmico oxidativo são aumentados, a estabilidade térmica da amostra tratada é aumentada (Figuras 25b-d). A amostra tratada a 260 °C durante 90 minutos

(Figura 20d) apresentou maior estabilidade térmica em comparação com outras amostras (Figuras 20a-c). Este aumento da estabilidade térmica é o resultado do processo de ciclização que ocorre quando a amostra PANVA é tratada na presença de oxigênio gasoso (O_2 (g)) presente no ar sob condições isotérmicas. É interessante ressaltar que o processo de estabilização térmica oxidativo de fibras à base de PAN ocorre a uma temperatura relativamente maior (> 300 °C). As amostras PANVA têm um diâmetro médio de fibra igual a $116 (\pm 26)$ nm (Figura 18a). As fibras de carbono baseadas em PAN têm um diâmetro médio de ~ 10 μm e é muito maior do que as fibras PANVA obtidas por meio do processo de eletrofiação. Portanto, o efeito da escala do tamanho do diâmetro da fibra é um fator importante na absorção e difusão do gás oxigênio (O_2) através da fibra PANVA resultando em aumento do rendimento do processo de ciclização. É apresentado no espectro Raman (Figura 24c), a presença de uma banda D e uma banda G, as quais estão relacionadas ao processo de ciclização que ocorreu durante o processo de estabilização térmica oxidativa. Portanto, os resultados de MEV, FTIR, Raman e TGA estão de acordo com os resultados obtidos no processo de estabilização térmica oxidativa.

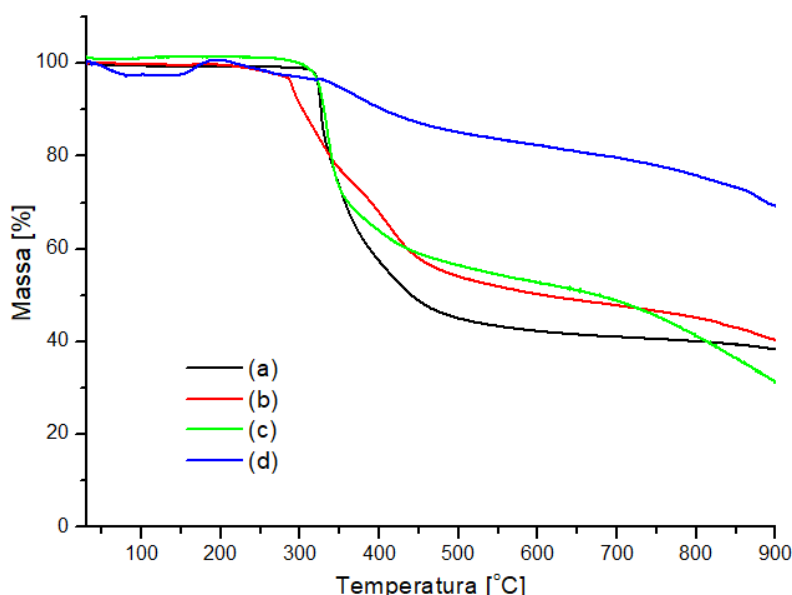


Figura 25: Análises de TGA para fibras eletrofiadas de PANVA: (a) fibras sem tratamento; (b) fibras tratadas a 220 °C por 30 minutos; (c) fibras tratadas a 260 °C por 30 minutos; (d) fibras tratadas a 260 °C por 90 minutos. Análises realizadas sob atmosfera de N_2 (g).

5.2.4. Resultados das Propriedades Mecânicas - Tração

Nas Tabelas 2 e 3 estão os valores médios de largura e espessura das amostras de PANVA eletrofiadas por 4 horas, não tratadas (Tabela 2) e tratadas (Tabela 3), bem como o desvio padrão de cada uma destas dimensões. Neste trabalho, durante a preparação dos corpos de prova para a execução dos ensaios mecânicos, foi observado uma grande dificuldade para a realização das medidas de espessura dos filmes obtidos. O instrumento utilizado para este fim foi um micrômetro, dependendo da forma como foi realizada a medida, observou-se a danificação do filme. Assim, estas medições foram feitas diversas vezes, com diferentes corpos de prova, de forma a minimizar este efeito na integridade do corpo de prova antes da realização do ensaio mecânico.

Tabela 2: Dimensões das amostras sem tratamento utilizadas durante o ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões.

Amostra	Largura (mm)	Espessura (mm)
NT 1	$10,12 \pm 0,31$	$0,145 \pm 0,001$
NT 2	$10,04 \pm 0,27$	$0,163 \pm 0,002$
NT 3	$10,07 \pm 0,33$	$0,154 \pm 0,001$
NT 4	$10,11 \pm 0,29$	$0,160 \pm 0,002$
NT 5	$10,09 \pm 0,26$	$0,169 \pm 0,001$

Tabela 3: Dimensões das amostras tratadas utilizadas durante o ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões.

Amostra	Largura (mm)	Espessura (mm)
T 1	$10,06 \pm 0,18$	$0,130 \pm 0,002$
T 2	$10,02 \pm 0,23$	$0,150 \pm 0,002$
T 3	$10,10 \pm 0,19$	$0,148 \pm 0,001$
T 4	$10,07 \pm 0,22$	$0,140 \pm 0,001$
T 5	$10,11 \pm 0,27$	$0,150 \pm 0,002$

A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros selecionados que foram obtidos para cada amostra de PANVA sem tratamento térmico oxidativo. Estes

dados foram obtidos a partir dos ensaios mecânicos realizados com uma taxa de deslocamento de 1 mm min^{-1} . Os resultados obtidos com o uso da taxa de deslocamento de 10 mm min^{-1} (ANEXO 1) não foram considerados pois a esta velocidade de deslocamento os resultados apresentaram muita dispersão devido a uma série de fatores que não foram considerados inicialmente, como por exemplo a exatidão e precisão nas medidas de espessura do corpo de prova e a taxa de deslocamento utilizada.

Baji *et al.*¹⁶² mostraram que o comportamento mecânico de mantas eletrofiadas depende, além da natureza do polímero, como também do diâmetro e orientação das fibras. Segundo Balan *et al.*¹⁶³, os quais realizaram um estudo sobre o efeito da espessura e dos parâmetros utilizados no ensaio mecânico de mantas eletrofiadas de poliacrilonitrila (PAN) e poli(álcool vinílico) (PVOH), os resultados do ensaio mecânico dependem da espessura da manta eletrofiada e dos parâmetros utilizados na execução do ensaio mecânico. Eles realizaram um estudo sobre a reprodutibilidade e exatidão dos resultados obtidos com mantas com espessura da ordem 114, 198 e 298 μm , respectivamente. Amostras com espessura da ordem de 198 μm e taxa de deslocamento de 1 mm min^{-1} apresentaram maior reprodutibilidade e confiabilidade. É importante destacar que não existe uma norma específica para a realização de ensaios mecânicos em amostras eletrofiadas.

Todas as cinco amostras (Figura 26) utilizadas para o ensaio mecânico (tração) mostram tensão na ruptura similares e típicas do comportamento da PAN¹⁶³⁻¹⁶⁵. Pode ser observado ainda o módulo de elasticidade obtido para cada amostra (Tabela 4). Não foi encontrado nenhum resultado na literatura para mantas de PANVA eletrofiadas. No entanto, existem vários trabalhos relacionadas à mantas eletrofiadas de poliacrilonitrila (PAN), sendo que os resultados encontrados são bastante divergentes em relação aos valores absolutos de máxima resistência à tração e módulo de elástico reportados.¹⁶³⁻¹⁷³ Estes valores para mantas eletrofiadas de PAN variam de $0,017^{163}$ a até 275 MPa^{169} . Assim, é possível concluir que, devido ao fato de não haver uma norma para a realização de ensaios mecânicos de tração em mantas de nanofibras eletrofiadas e, devidos ao grande número de variáveis presentes nestes sistemas, como por exemplo, diâmetro das nanofibras, grau de

alinhamento das nanofibras e controle da espessura das mantas eletrofiadas, os resultados apresentados na literatura são muito divergentes.

Tabela 4: Valores dos parâmetros selecionados obtidos para cada amostra de PANVA não tratada termicamente.

Amostra	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação na ruptura (%)
1	0,768	28,24	16,6
2	1,137	33,44	19,0
3	0,671	23,89	10,4
4	1,335	37,54	18,0
5	1,499	46,44	14,3
Média	1,08 ($\pm 0,36$)	33,9 ($\pm 8,7$)	15,7 ($\pm 3,4$)

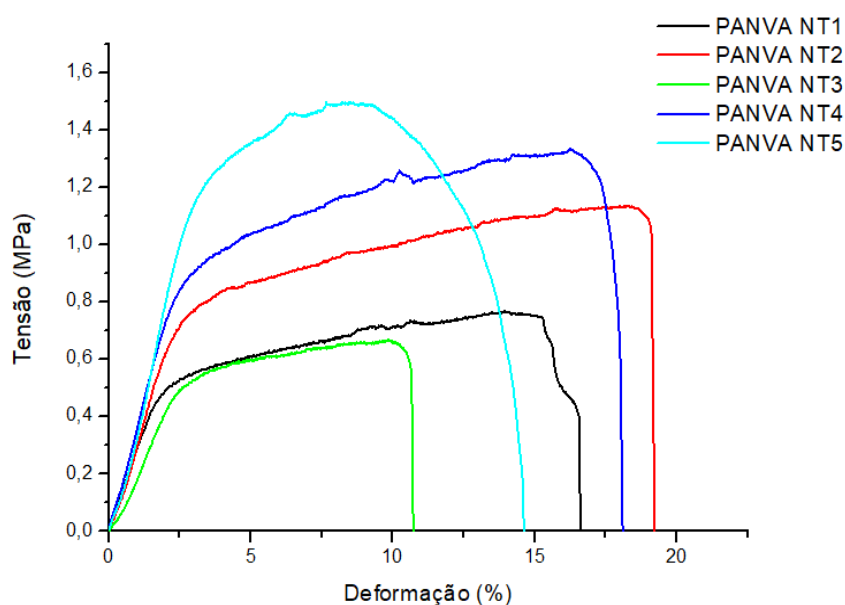


Figura 26: Distribuição das curvas de tensão para cada amostra não tratada.

Todas as amostras que passaram por tratamento termo oxidativo (Figura 27) utilizadas para o ensaio mecânico (tração) mostram limite de resistência à tração similares entre si, mas houve um aumento significativo quando comparadas com as amostras não tratadas. Isto se deve ao efeito da estabilização termo oxidativa¹⁶⁶, o processo de ciclização. Pode ser observado

ainda que o módulo de elasticidade (Módulo de Young) obtido para cada amostra, que aumentou significativamente ao comparar com as amostras não tratadas (Tabela 5). Também, por meio da análise da Figura 27 pode ser observado um comportamento frágil do material após o tratamento termo oxidativo. Outro ponto relevante que foi observado nos resultados da Figura 27 é que alguns corpos de prova apresentaram um comportamento na curva de tensão deformação dois valores de máxima tensão na ruptura. Ao final da realização do ensaio mecânico das amostras que foram submetidas ao tratamento termo oxidativo foi observado em algumas amostras a presença de mais de uma camada no corpo de prova (Figura 28). A hipótese para explicar estes resultados está na interpretação do conceito do processo de eletrofiação, este resultado pode ser devido à diminuição gradual da força de atração das fibras pelo coletor de alumínio quando a espessura do material depositado aumenta (tempo de deposição), o que causa uma compactação diferente quando comparadas com as mantas menos espessas¹⁶³. Assim, à medida que a espessura da manta aumenta, o caráter dielétrico da manta de PANVA previamente depositada interfere no processo de interação entre as fibras de PANVA depositadas e a superfície do coletor de alumínio.

Tabela 5: Valores dos parâmetros selecionados obtidos para cada amostra de PANVA tratada termicamente à 260 °C por 90 min.

Amostra	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação na ruptura (%)
1	1,450	90,26	1,84
2	1,247	105,66	1,19
3	1,322	112,13	1,20
4	1,743	106,29	1,68
5	1,599	123,24	1,31
Média	1,47 ($\pm 0,20$)	108 (± 12)	1,44 ($\pm 0,30$)

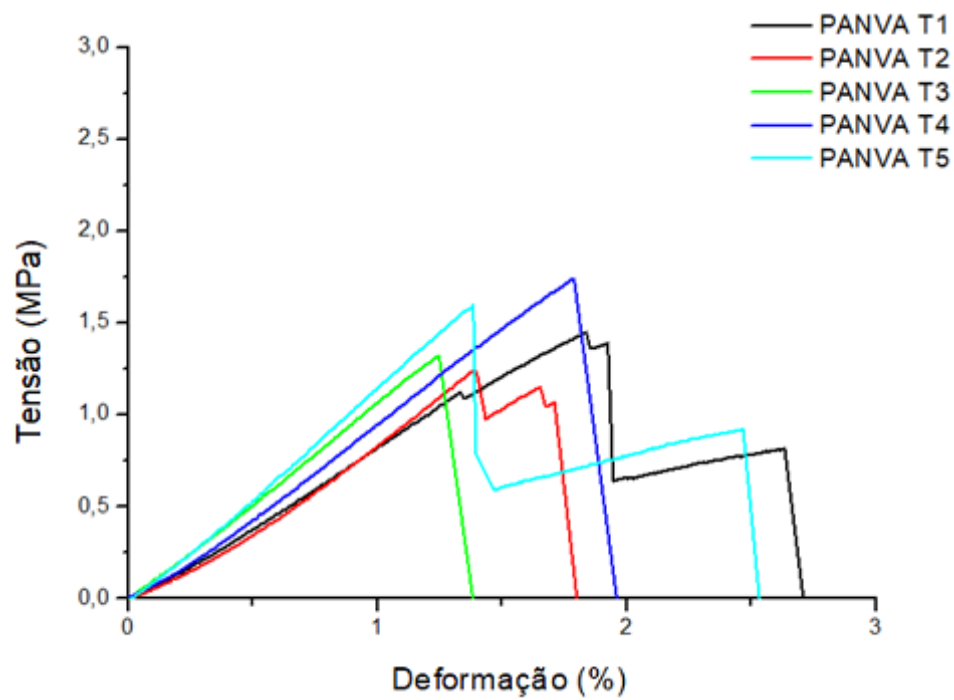


Figura 27: Distribuição das curvas de tensão para cada amostra tratada.

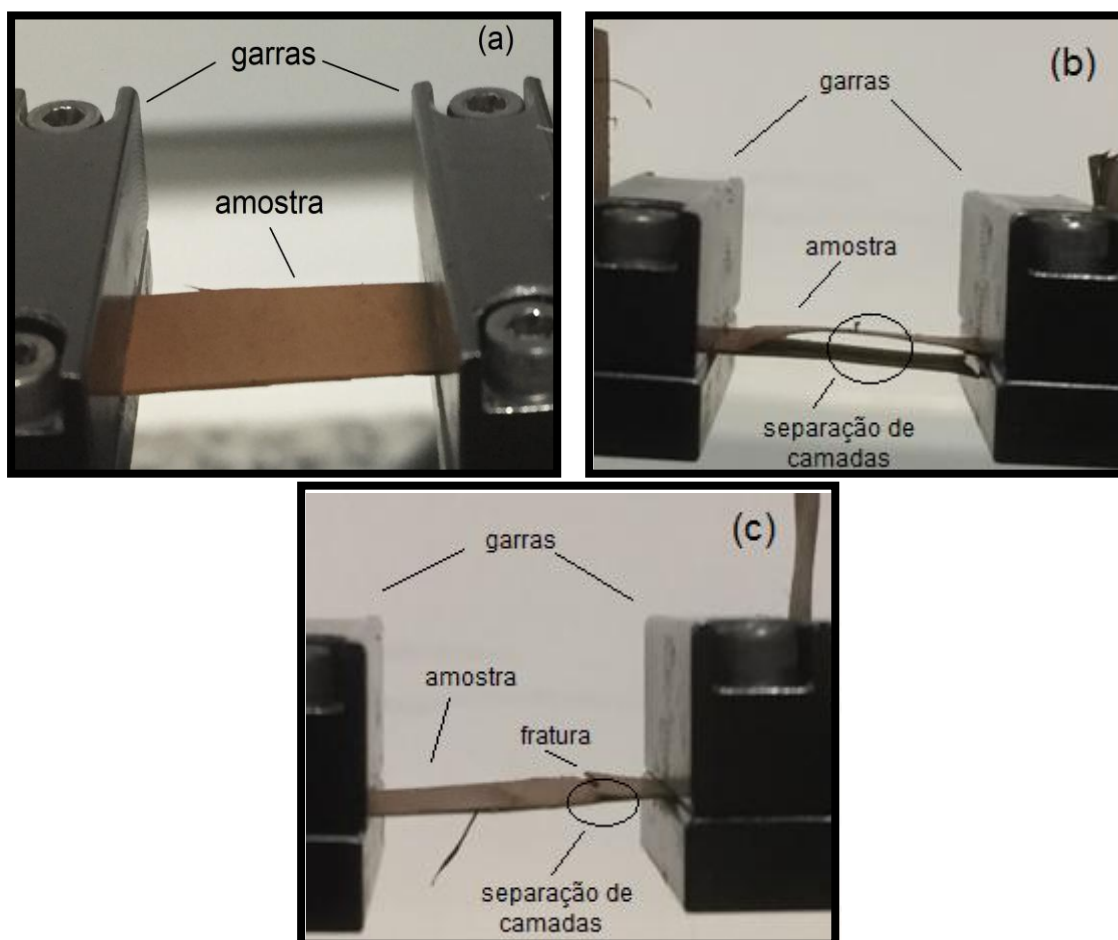


Figura 28: (a) Amostra submetida ao tratamento termo oxidativo. (b) e (c) Imagem do corpo de prova após ensaio mecânico de tração.

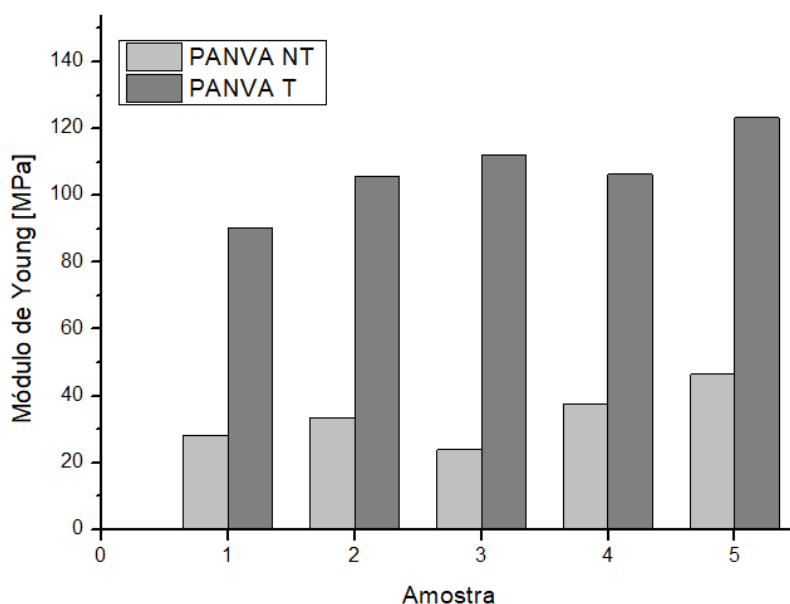


Figura 29: Distribuição dos módulos de elasticidade para cada amostra.

5.3. Estudo da Modificação das Fibras de PANVA com Polianilina (PANI) e Nanopartículas de Prata (Ag) – PANVA/PANI-Ag

A obtenção de nanofibras funcionais de PANVA/PANI-Ag é de interesse tecnológico para aplicação em processos de filtração, tanto de líquidos como de gases, com a funcionalidade bactericida devido à presença das partículas de prata.

Assim, foram estudados dois métodos de incorporação do nanocompósitos de polianilina contendo nanopartículas de prata.

O primeiro método (Método 1) envolveu a dispersão de diferentes quantidades do nanocompósito de PANI-Ag na solução de PANVA em DMF, a qual foi submetida ao processo de eletrofiação.

O segundo método (Método 2) foi realizado em três etapas: (i) deposição *in situ* da PANI na superfície das nanofibras de PANVA, (ii) redução química da PANI na presença de ácido ascórbico, a obtenção da PANI no seu estado reduzido de leucoesmeraldina e (iii) deposição das nanopartículas de prata na superfície da PANI por meio da reação de íons prata com a PANI leucoesmeraldina.

5.3.1. Obtenção das Nanofibras de PANVA/PANI-Ag – Método 1

As nanofibras de PANVA/PANI-Ag foram obtidos por meio da dispersão do nanocompósitos de PANI-Ag nas soluções e PANVA em DMF, a qual foi utilizada no processo de eletrofiação.

As imagens obtidas por meio do uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas abaixo na Figura 30, mostram um panorama geral da morfologia do material, observando-se principalmente as nanofibras provenientes da eletrofiação. A formação das nanofibras é homogênea e independente das quantidades de PANI-Ag empregadas.

Observa-se também na uma variação no padrão de fibra conforme se aumenta a quantidade de PANI-Ag, foi possível observar a formação de nanofibras mais alongadas, e, conseqüentemente, atingem-se diâmetros menores. Esse fato é esperado, a PANI-Ag é um nanocompósito condutor de eletricidade e, desta forma, há aumento nas interações eletrostáticas durante o processo de eletrofiação resultando em fibras mais longas e mais uniformes¹⁷³.

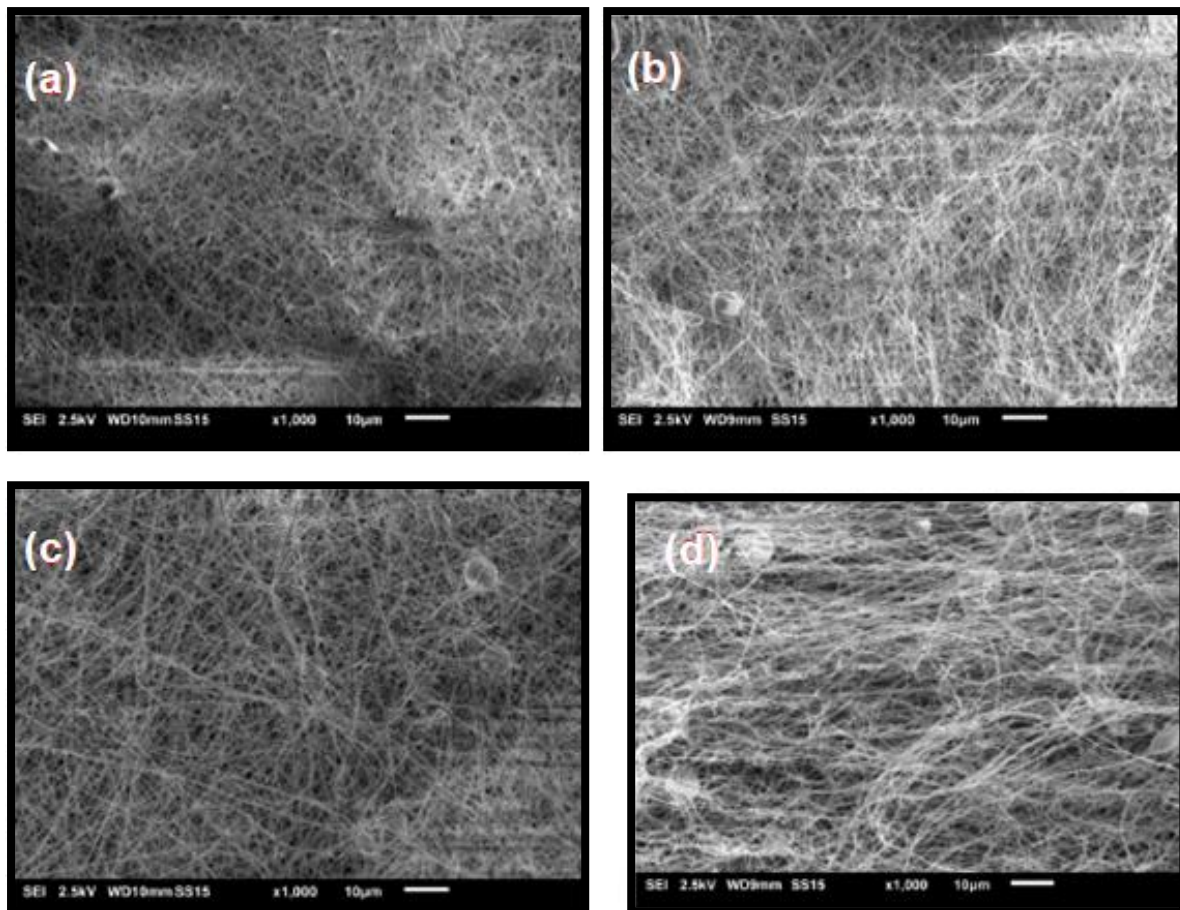


Figura 30: Imagens obtidas do MEV. a) PANVA com 15% de PANI-Ag; b) PANVA com 25% de PANI-Ag; c) PANVA com 35% de PANI-Ag; d) PANVA pura.

A Figura 31 apresenta as imagens obtidas por meio do uso do microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) de ultra alto vácuo. Estas imagens foram obtidas com alta resolução com diferentes aumentos. A amostra analisada foi o nanocompósito de PANVA com 15% de PANI-Ag. A morfologia das fibras contendo PANI-Ag é diferente da obtida para as fibras de PANVA pura (Figuras 14a e 30d), onde pode ser observado a presença de pequenos aglomerados na fibra, onde estes aglomerados podem ser o nanocompósito de PANI-Ag.

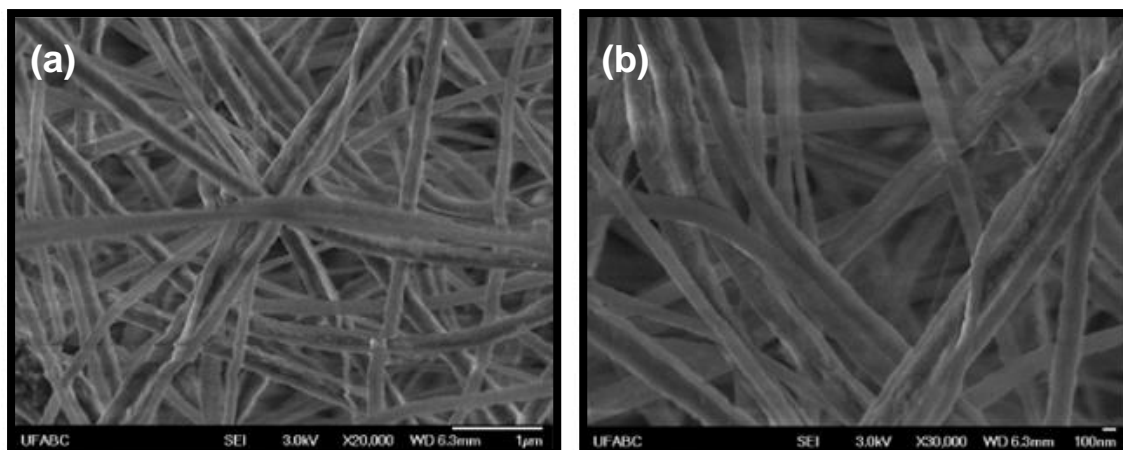


Figura 31: Imagens de MEV das fibras de PANVA com 15% de PANI-Ag obtidas por eletrofiação. (a) Aumento de 20.000X (b) Aumento de 30.000X

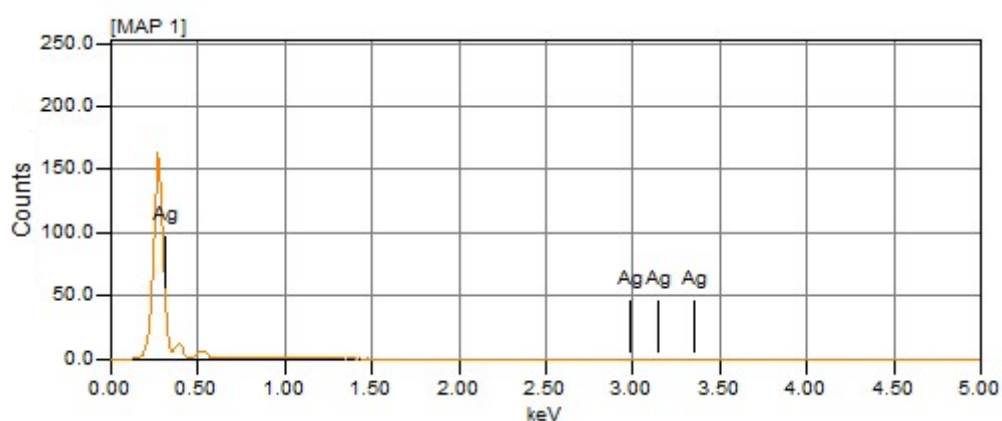


Figura 32: Espectro de EDS da amostra de PANVA com 15% de PANI-Ag.

Na Figura 32 é apresentado o espectro de EDS da amostra de PANVA com 15% de PANI-Ag. Por meio do resultado de EDS pode ser verificada a presença de prata na amostra, observam-se os picos relativos à prata em 3 keV.

A Figura 33 apresenta imagem de MEV e mapeamento de Ag para a amostra de PANVA com 15% de PANI-Ag, respectivamente, onde os pontos em vermelho representam a prata contida no material. Estes resultados mostram que houve uma boa distribuição das partículas de prata ao longo da manta de PANVA.

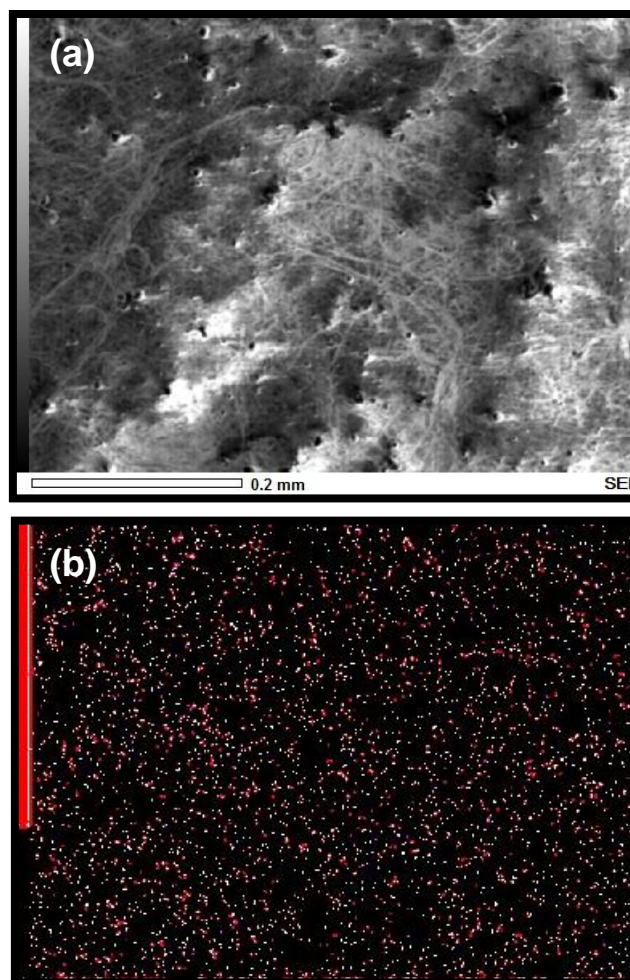


Figura 33: (a) Imagem de MEV e (b) mapeamento de Ag para a amostra de PANVA com 15% de PANI-Ag.

5.3.1.1. Considerações sobre o primeiro método (Método 1) de modificação das nanofibras de PANVA com PANI-Ag

Durante o processo de eletrofiação das amostras contendo 25 e 35 % de PANI-Ag, respectivamente, observou-se um acúmulo excessivo de material na ponta da agulha do sistema de eletrofiação. Este acúmulo de material provavelmente ocorreu devido a instabilidade da dispersão de PANI-Ag nas soluções de PANVA em DMF, ocasionando uma perda significativa de material. Assim, este resultado não é de interesse. Também, o acesso às partículas de prata e, conseqüentemente aos íons prata, é dificultado, pois boa parte das nanopartículas de prata provavelmente se localiza no interior das nanofibras de PANVA. Adicionalmente, por meio da análise detalhada das nanofibras de PANVA contendo 15% de PANI-Ag pode ser observada a presença de

quantidades significativas de aglomerados no interior das nanofibras. Estes aglomerados provavelmente são os nanocompósitos de PANI-Ag.

Portanto, com base nestes resultados, houve a necessidade de se propor um método alternativo para a incorporação das nanopartículas de prata nas mantas de PANVA. Assim, a realização do processo em várias etapas, a obtenção das mantas de PANVA seguida da modificação de sua superfície com PANI permite uma deposição de prata essencialmente na superfície das nanofibras de PANVA modificadas com PANI.

5.3.2. Obtenção das Nanofibras de PANVA/PANI-Ag – Método 2

Neste processo, Método 2, as nanofibras de PANVA/PANI-Ag foram obtidas por meio modificação da superfície das nanofibras de PANVA com PANI seguida da deposição química das partículas de prata na superfície da PANI.

5.3.2.1. Estudo do Efeito do Tempo de Deposição *in situ* da PANI na Superfície das Nanofibras de PANVA

A deposição da *in situ* da PANI na superfície da PANVA foi realizada utilizando-se uma concentração de monômero de anilina relativamente baixa, $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. O processo de síntese química da PANI geralmente é realizado com uma concentração de anilina de $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$, na presença de diferentes concentrações de oxidante¹³⁶, que pode ser na razão molar anilina: oxidante de 4 : 1 até 1 : 1, que pode influenciar a velocidade da reação de polimerização, a morfologia do material obtido e o rendimento do processo do polimerização. Em processos de deposição da PANI em diferentes superfícies, ocorre uma competição entre processos de nucleação heterogênea e homogêneo, podendo resultar em um sistema com diferentes morfologias¹⁷⁵. Assim, para favorecer o processo de nucleação heterogênea da PANI na superfície de PANVA o processo de síntese da PANI foi realizado com uma concentração relativamente baixa de anilina, $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, em meio aquoso de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, contendo $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ de persulfato de amônio (agente oxidante). Associado ao controle das condições de concentração de

reagentes utilizadas, também se variou o tempo de deposição da PANI de forma a, também, minimizar o efeito do processo de nucleação homogênea e permitir um controle relativo da espessura e da quantidade de PANI depositada na superfície da PANVA. Os tempos de deposição da PANI utilizados foram de 20 e 50 minutos, respectivamente.

Na Figura 34 é apresentada uma fotografia das mantas de PANVA modificadas com PANI por meio do uso de 20 (Figura 34a) e 50 minutos (Figura 34b) de tempo de deposição, respectivamente. Por meio da inspeção visual destas imagens foi possível perceber um acúmulo maior de PANI após 50 minutos de deposição.

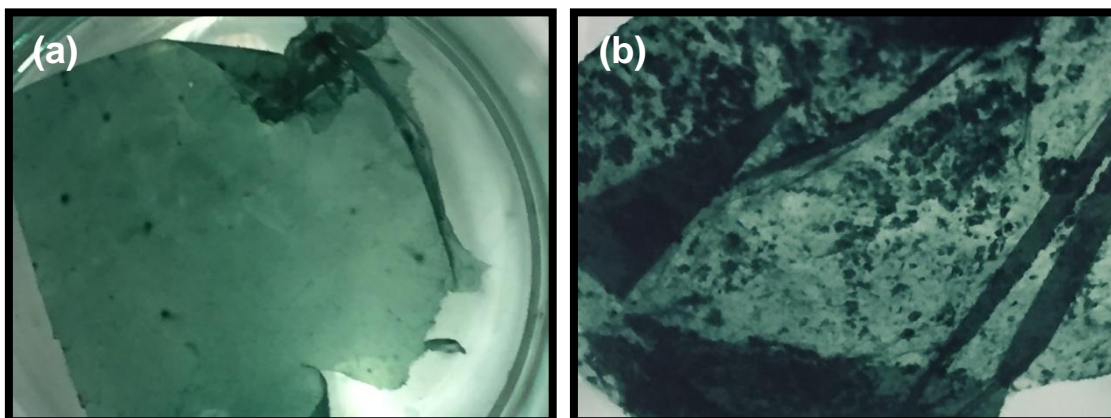


Figura 34: Fotografia da manta de PANVA/PANI (a) após 20 minutos de deposição e (b) após 50 minutos de deposição, respectivamente.

Nas Figuras 35 e 36 são apresentadas as micrografias de MEV das amostras de PANVA/PANI obtidas com diferentes tempos de polimerização da anilina, 20 minutos (Figura 35) e 50 minutos (Figura 36), respectivamente. Na Figura 36a está destacada por meio da indicação da seta na imagem a presença de excesso de polianilina depositada na manta de PANVA. Este acúmulo de excesso de PANI foi observado por toda a amostra analisada. Este excesso de PANI não é de interesse, pois pode atuar como pontos de acúmulo de partículas de prata, o que poderia levar à presença de uma grande quantidade de aglomerados de prata depositados na manta de PANVA modificada com PANI. Também, como o objetivo do uso destas mantas de PANI/PANVA-Ag é aplicar em processos de filtração, este excesso de PANI poderia reduzir a porosidade da manta, o que poderia interferir no processo de

filtração por meio do um bloqueio do fluxo de material a ser filtrado. Outro ponto a ser destacado, é que o controle da deposição de PANI nas superfícies das nanofibras de PANVA permitiria um maior controle e aumento da área superficial de contato com a superfície da manta, além permitir um maior controle do processo de deposição das partículas de prata.

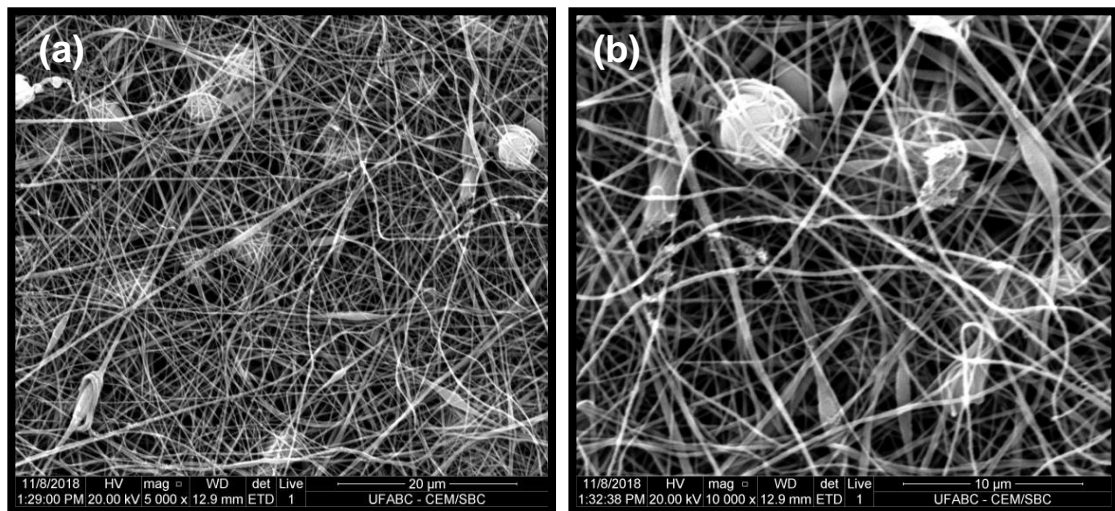


Figura 35: Imagens de MEV da manta de PANVA/PANI obtida com tempo de polimerização de 20 minutos. (a) Aumento de 5.000X (b) Aumento de 10.000X

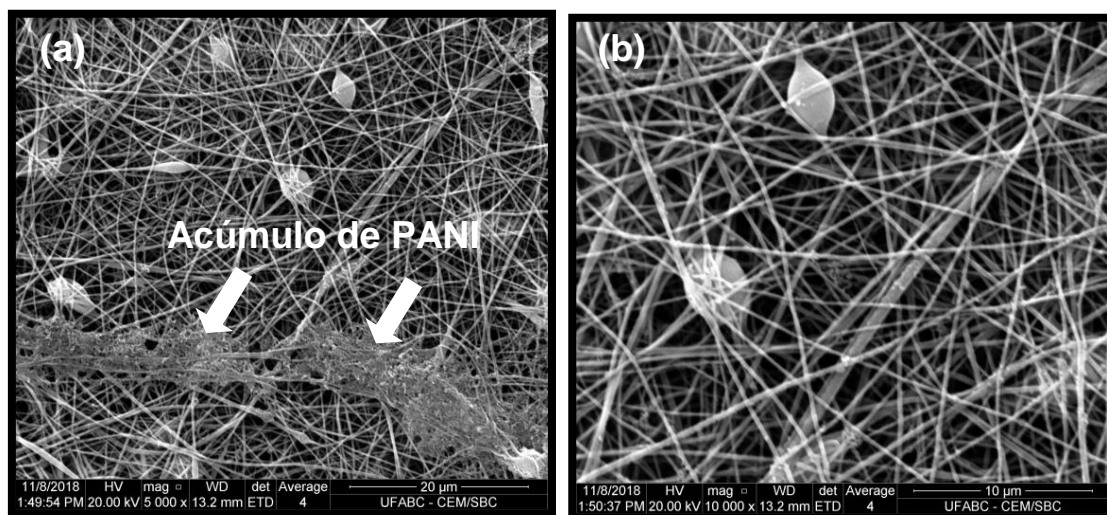


Figura 36: Imagens de MEV da manta de PANVA/PANI obtida com tempo de polimerização de 50 minutos. (a) Aumento de 5.000X (b) Aumento de 10.000X

5.3.2.1. Deposição das nanopartículas de Prata na Manta de PANVA Modificada com PANI

O processo de deposição das nanopartículas de prata na manta de PANVA modificada com PANI foi realizado em duas etapas: (i) redução química da PANI para o seu estado reduzido de leucoesmeraldina na presença de uma solução aquosa de ácido ascórbico e (ii) redução química dos íons prata (Ag^+) na presença da PANI leucoesmeraldina presente na superfície da manta de PANVA.

As imagens de MEV apresentadas na Figura 37 mostram a presença tanto de nanopartículas de prata como de aglomerados de micropartículas de prata. Analisando-se a morfologia do material obtido (Figura 37), também pode ser observado que a morfologia das fibras de PANVA manteve-se inalterada e numa escala nanométrica quando comparamos com as fibras apresentadas na Figura 14.

Devido à distribuição da PANI ao longo da manta de PANVA é possível explicar a causa desses aglomerados de micropartículas de Ag devido à interação PANI-Ag que ocorre quando o processo de deposição em pontos de intersecção de diferentes fibras de PANVA. Nestas intersecções pode ocorrer também uma deposição de maior quantidade de PANI. Assim, nestes pontos a formação de aglomerados de partículas de prata é favorecida pela presença de uma maior quantidade de sítios de PANI que servem para o processo de nucleação e crescimento das partículas de prata. Contudo observa-se também que a dispersão e a distribuição são bastante homogêneas quando toda a amostra é analisada.

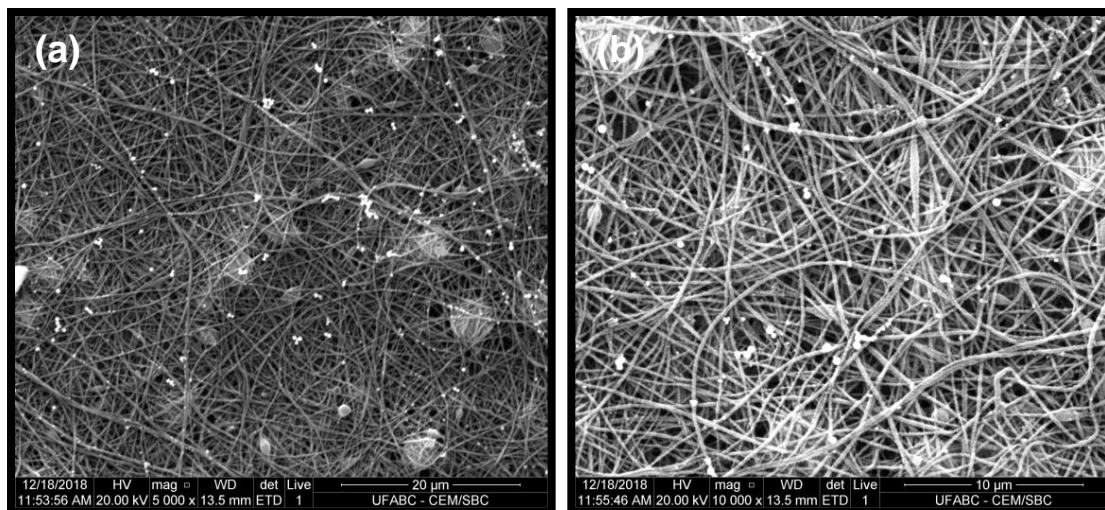


Figura 37: Imagens de MEV das fibras de PANVA/PANI-Ag *in situ* onde podem ser observadas nanopartículas de Ag e aglomerados de micropartículas. (a) Aumento de 5.000X (b) Aumento de 10.000X

Na Figura 38 é apresentado o espectro de EDS da amostra de PANVA/PANI-Ag obtida pelo Método 2. Por meio do resultado de EDS pode ser verificada a presença de prata na amostra, onde se observam os picos relativos à prata próximo ao pico do carbono e na região entre 3,0 e 3,5 keV.

A Figura 39 apresenta imagem de MEV e mapeamento de Ag para a amostra de PANVA com 15% de PANI-Ag, respectivamente, onde os pontos em vermelho representam a prata contida no material. Estes resultados mostram que houve uma boa distribuição das partículas de prata ao longo da manta de PANVA.

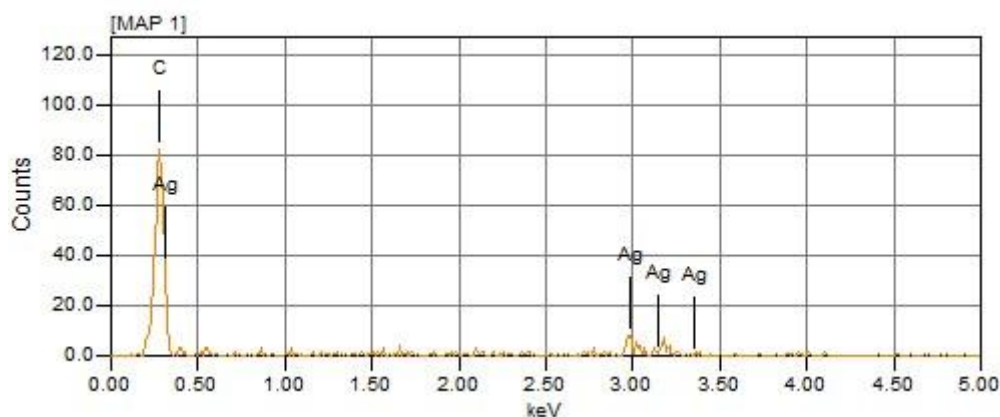


Figura 38: Espectro de EDS da amostra de PANVA/PANI-Ag *in situ*.

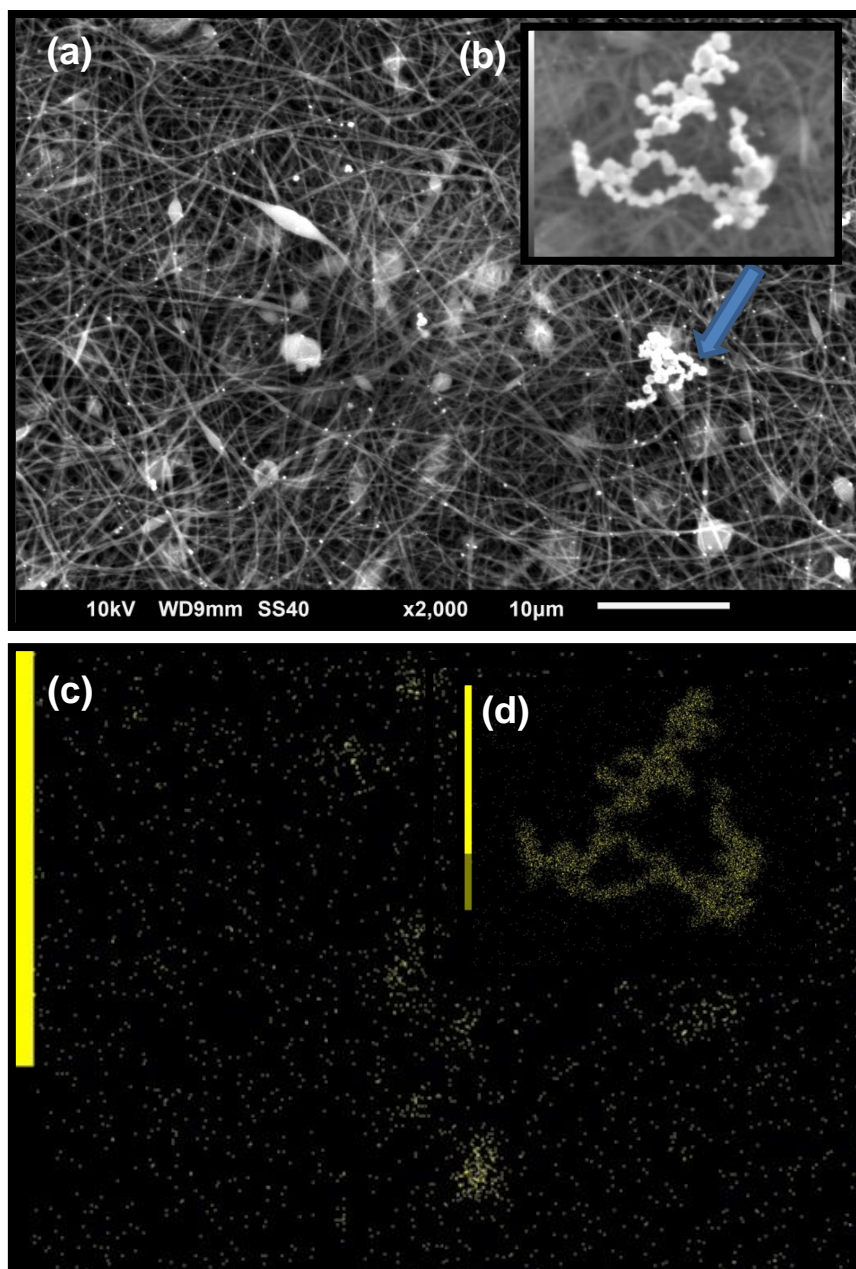


Figura 39: (a) Imagem de MEV e (c) mapeamento de Ag para a amostra de PANVA/PANI-Ag *in situ*. Em destaque em (b) a presença de aglomerados de prata e em (c) o mapeamento do aglomerado de Ag.

Para confirmar a presença da PANI e da prata nas mantas de PANVA, foram realizados estudos eletroquímicos das mantas de PANVA/PANI-Ag na presença de uma solução aquosa de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (Figura 40), nos quais foram realizados cinco ciclos de varredura para cada amostra. Os resultados mostram a resposta eletroquímica da PANVA/PANI (curva tracejada) e a da amostra de PANI/PANVA-Ag (curva contínua). Na amostra de PANVA/PANI pode ser observado picos redox entre 0,20 e 0,40 V (vs.

Ag/AgCl) referente ao processo de oxidação da PANI leucoesmeraldina para PANI esmeraldina e sua redução de PANI esmeraldina para PANI leucoesmeraldina na varredura reversa. Nesta amostra, PANVA/PANI, entre 0,60 e 0,90 V (vs. Ag/AgCl) é possível observar também o início do processo de oxidação da PANI esmeraldina para PANI pernigranilina seguida da redução da PANI pernigranilina para PANI esmeraldina na varredura reversa. Estes resultados estão de acordo com o observado na literatura para polianilina¹⁷⁵. Na resposta eletroquímica da amostra de PANI/PANVA-Ag (curva contínua) pode ser observado o pico de oxidação da prata após o processo de estabilização durante a resposta eletroquímica. No quinto ciclo pode ser observado o processo de oxidação da prata em 0,43 V (vs. Ag/AgCl) (pico I) e o respectivo pico de redução em 0,35 V (vs. Ag/AgCl)¹⁷⁷ (pico I'). O pico II refere-se ao primeiro ciclo, onde ocorrem processos simultâneos de oxidação e redução da polianilina juntamente com a oxidação e redução da prata. Neste processo ocorre a difusão de ânions (íons cloreto) no filme de PANI e a estabilização da conformação espacial das cadeias de PANI o que deve impactar na estabilização do filme de PANI modificado com prata. Estes resultados estão de acordo com o observado na literatura para PANI-Ag¹⁷⁸⁻¹⁸¹, mostrando o potencial de aplicação destas mantas funcionais em diferentes áreas, como no exemplo de aplicação em processos de filtração, onde o potencial aplicado na manta pode ser modulado de forma a interferir no processo de filtração.

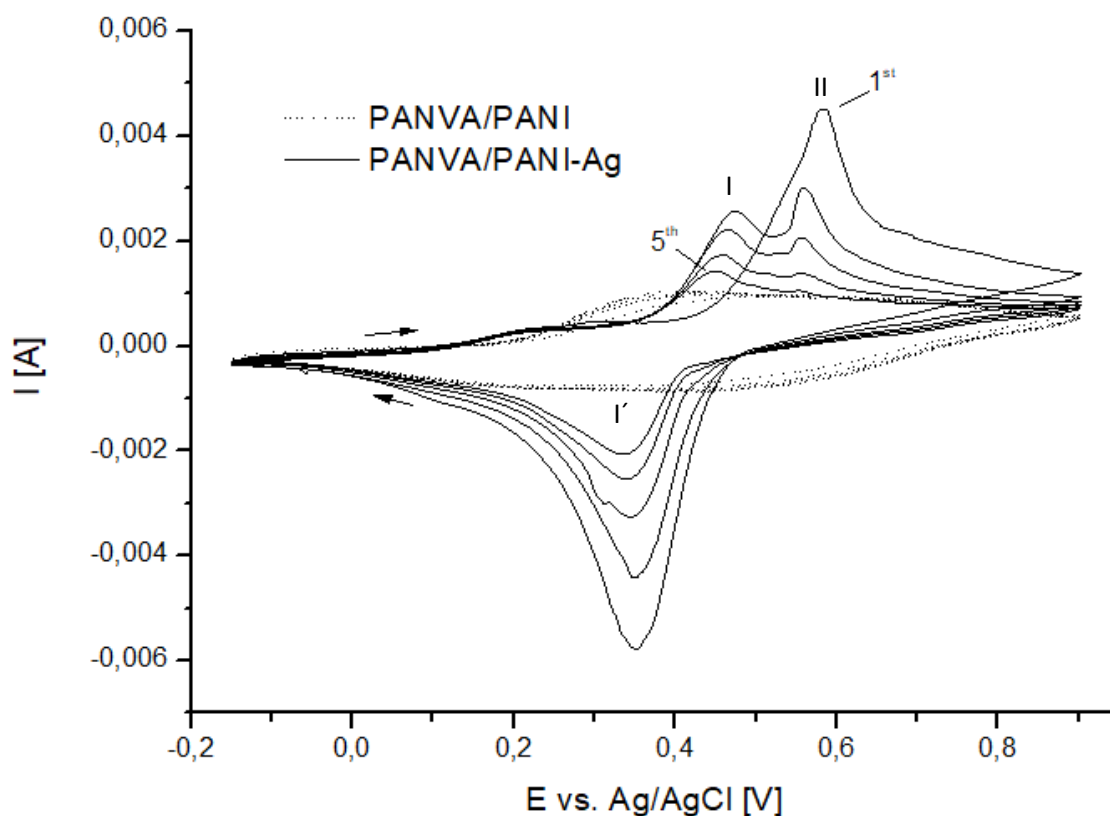


Figura 40: Resposta eletroquímica das mantas de PANVA modificadas com (a) PANI e (b) PANI-Ag. Velocidade de varredura, 50 Mv s⁻¹. Atmosfera de gás nitrogênio (N₂). São apresentados cinco ciclos de varredura.

5.3.2.2. Considerações sobre o segundo método (Método 2) de modificação das nanofibras de PANVA com PANI-Ag

Foi observado que os tratamentos superficiais utilizados favorecem a introdução de defeitos na superfície das fibras de poliacrilonitrila, as análises mostram, também, que maiores tempos favoreceram uma maior ancoragem do polímero condutor. As imagens de MEV mostram que o tratamento favoreceu uma ancoragem homogênea entre as regiões mais externas e internas do substrato, de forma que o cerne da manta apresenta, também, boa impregnação em relação à superfície.

Dentre os procedimentos realizados para a obtenção da PANVA/PANI-Ag, considera-se de grande interesse a polimerização “*in situ*”, uma vez que se pode obter em uma única etapa, um material polimérico facilmente processável e com relativamente alta condutividade elétrica¹³⁵.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Foi mostrado neste trabalho, pela primeira vez, um estudo sistemático sobre o processo de eletrofiação de mantas de PANVA e sobre as propriedades térmicas e mecânicas das mantas obtidas com e sem tratamento térmico oxidativo. Foi demonstrado que tratamentos térmicos oxidativos dessas mantas resultam em um material frágil. Foi demonstrada também a funcionalização da superfície das nanofibras de PANVA com PANI e nanopartículas de prata, o que possibilitou a obtenção de mantas funcionais de PANVA com potencial para diferentes aplicações, dentre as quais em processos de filtração.

O diâmetro e a morfologia das fibras de PANVA eletrofiadas se mostraram dependentes dos parâmetros do processo de eletrofiação utilizados e das propriedades da solução polimérica. Em valores baixos de viscosidade da solução de PANVA não ocorre a formação de fibras, somente estruturas globulares. Em valores maiores de viscosidade o processo de eletrofiação somente ocorre quando a voltagem aplicada é ≥ 25 kV, o que resultou na formação de microfibras, ao invés de nanofibras. Existe uma condição ideal em que foi possível obter nanofibras de PANVA com resultados reprodutíveis, ou seja, com valores de viscosidade entre $\sim 14,50$ e $49,65$ mPa s (~ 4 - 6% m/v, respectivamente), onde se utilizou um menor potencial elétrico DC aplicado (20 kV). Os melhores resultados foram obtidos com uma viscosidade de $49,65$ mPa.s.

A estabilização térmica oxidativa das nanofibras de PANVA foi alcançada a uma temperatura relativamente baixa (260 °C) na presença de ar. Esta estabilização foi confirmada pelos resultados espectroscópicos (FT-IR e Raman), pela caracterização da morfologia (MEV) e pela análise térmica (TGA). Os estudos espectroscópicos (FT-IR e Raman) mostraram que a intensidade da banda do grupo nitrila no FT-IR diminuiu e, concomitantemente, a intensidade da banda do estiramento das ligações C=C e C=N aumentaram à medida que a temperatura e o tempo da estabilização térmica oxidativa foram aumentados. A ciclização dos grupos nitrila foi confirmada por inspeções visuais (mudança de cor, da cor branca para castanho amarelado e depois uma

cor preta), como também pela realização dos cálculos de IC, os resultados mostraram que para o tratamento realizado a 260 °C por 90 minutos foi obtido maior valor de IC (91,9 %). Os estudos dos efeitos da taxa de aquecimento mostraram que a integridade da morfologia das fibras é dependente da taxa de aquecimento empregada durante o processo de tratamento térmico oxidativo, onde a morfologia é preservada com taxas de aquecimento relativamente baixas (1 °C min⁻¹).

A caracterização das propriedades mecânicas das mantas de PANVA sem e com tratamento térmico oxidativo mostraram que as mantas submetidas a esse processo apresentaram as características de um material frágil, o que impacta na sua aplicação em sistemas funcionais como, por exemplo, em membranas de filtração.

Foi demonstrado dois processos de funcionalização das mantas de PANVA com PANI-Ag. Ambos os métodos mostraram a dispersão das partículas de prata na manta. O processo de eletrofiação do compósito de PANVA contendo PANI-Ag, o Método 1, com variações da quantidade de PANI-Ag, mostrou-se não adequado para a obtenção de mantas de PANVA funcionalizadas com PANI-Ag. No entanto, o Método 2, onde o processo de deposição das partículas de prata é realizada por meio de uma etapa de modificação da superfície das nanofibras de PANVA com PANI seguida da deposição das partículas de prata, mostrou-se ser um método eficiente, permitindo a exposição superficial das partículas de prata, o que pode ser favorável para aplicações como membranas de filtração uma vez que foi verificada a homogeneidade da distribuição das partículas de prata na manta de PANVA. As micrografias de MEV, os resultados de EDS e resposta eletroquímica indicaram a presença das partículas de prata na manta de PANVA.

SUGESTÕES PARA PROJETOS FUTUROS COM MANTAS DE PANVA

Como etapas futuras sugere-se a continuidade pós-estabilização termo-oxidativa das membranas de PANVA para obtenção de fibras de carbono e empregabilidades.

Pode-se vislumbrar também a orientação das fibras de PANVA para um melhor controle das propriedades mecânicas das mantas e estudar o efeito da orientação das fibras no processo de deposição da prata.

A fim de constatar a eficiência das membranas de PANVA/PANI-Ag, serão necessários ensaios capazes de verificar a resistência mecânica, estabilidade térmica, a citotoxicidade e a atividade bactericida do material em processos de filtração de gases e líquidos para definição de aplicabilidade. Este seria outro projeto, o qual permitirá o estudo de novos conceitos em processos de filtração com uma membrana com atividade bactericida.

Outra possibilidade será o estudo da modificação da manta de PANVA com outros polímeros condutores, podendo assim verificar a atividade da membrana funcional contendo PANVA em diferentes condições de pH para membranas de filtração de líquidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Huang Z. M., Zhang Y. Z., Kotaki M., Ramakrishna S.: **A Review on Polymers Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites.** Comp. Sci. Tech. 63 (2003) 2223.
- [2] Li Z., Wang C.: **One-dimensional nanostructures. Electrospinning Technique and unique nanofibers.** SpringerBriefs in Materials. Springer, Heidelberg (2013).
- [3] Lee K. Y., Jeong L., Kang Y. O., Lee S. J., Park W. H.: **Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine.** Advanced Drug Delivery Reviews 61 (2009) 1020.
- [4] Lyons J., Li C., Ko.: **Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties.** Polymer 45 (2004) 7597.
- [5] Drozin V. G.: **The electrical dispersion of liquids as aerosols.** Journal of Colloid Science 10 (1955) 158.
- [6] Bognitzki M., Hou H., Ishaque M., Frese T., Hellwig M., Schwarte C., et al.: **Polymer, metal and hybrid nano-and mesotubes by coating degradable polymer template fibers.** Adv. Materials 12 (2000) 637.
- [7] Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., et al.: **Nanostructured fibers via electrospinning.** Adv. Materials 13 (2001) 70.
- [8] Sell S. A., McClure M. J., Garg K., Wolfe P. S., Bowlin G. L.: **Electrospinning of collagen/biopolymers for regenerative medicine and cardiovascular tissue engineering.** Advanced Drug Delivery Reviews 61 (2009) 1007.
- [9] Venugopal J., Ramakrishna S.: **Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology.** Appl. Biochem. Biotechnol 125 (2005) 147.
- [10] Liang D., Hsiao B. S., Chu B.: **Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications.** Advanced Drug Delivery Reviews 59 (2007) 1392.
- [11] Alipour S. M., Nouri M., Mokhtari J., Bahrami S. H.: **Electrospinning of poly(vinyl alcohol)-water-soluble quaternized chitosan derivative blend.** Carbohydrate Research 244 (2009) 2496.
- [12] Callister W. D. Jr.: **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução.** Rio de Janeiro: Ed. LTC S.A. (2002) 589.

- [13] MacDiarmid A.G.: **"Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)**, Angewandte Chemie International Edition 40 (2001) 2581.
- [14] Hummelgen I. A., Roman L. S., Lima J. R.: **Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores**. Polímeros: Ciência e Tecnologia (1998) 55.
- [15] Nikolaidis M. G., Sejdic J. T. G., Bowmaker A., Cooney R. P., Thompson C., Kilmartin P. A. Current Applied Physics 4 (2004) 347.
- [16] Chen C. C., Chueh J. Y., Tseng H., Huang H. M., Lee, S. Y.: **Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends**. Biomaterials 24 (2003) 1167.
- [17] Dutkiewicz S., Lapienis D. G., Tomaszewski W.: **Synthesis of Poly(L+)Lactic Acid) by Polycondensation Method in Solution**. Fibres & Textiles in Eastern Europe 11 (2003) 66.
- [18] Lunt J.: **Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers**. Polymer Degradation and Stability 59 (1998) 145.
- [19] Thomas D. A., Sperling L. H., Paul D. R., Newman S. Academic Press: New York (1978) 3.
- [20] Utracki L. A.: **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, Hanser**. New York (1990) 27.
- [21] Piza M. A., Constantino C. J. L., Venancio E. C., Mattoso L. H. C.: **Interaction mechanism or poly(o-ethoxyaniline) and collagen blends**. Polymer 44 (2003) 5663.
- [22] Maia D. J., Paoli M. A., Alves O. L.: **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. Química Nova 23 (2000) 204.
- [23] Costa R. G. F., Oliveira J. E., Paula G. F., Picciani P. H. S., Medeiros E. S., Mattoso L. H. C.: **Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica**. Polímeros 22 (2012) 170.
- [24] Costa R. G. F., Oliveira J. E., Paula G. F., Picciani P. H. S., Medeiros E. S., Mattoso L. H. C.: **Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas**. Polímeros 22 (2012) 178.
- [25] Cheng W., Yu Q., Qiu Z., Yan Y.: **Effects of different ionic liquids on the electrospinning of a polyacrylonitrile polymer solution**. Journal of Applied Polymer Science 130 (2013) 2359.

- [26] Kenyon A. S., Rayford M. J.: **Mechanical relaxation processes in polyacrylonitrile polymers and copolymers.** Journal Appl. Polym. Sci. 23 (1979) 717.
- [27] Bortner M. J.: **Melt Processing of Metastable Acrylic Copolymer Carbon Precursors.** Dissertation (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg (2003).
- [28] **Characterization of Electrospinning: the electrically forced jet and instabilities.** Polymer 42 (2001) 9955.
- [29] Huang Z. M., Zhang Y. Z., Kotaki M., Ramakrishna S.: **A Review on Polymers Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites.** Comp. Sci. Tech. 63 (2003) 2223.
- [30] Shin Y. M., Hohman M. M., Brenner M. O., Rutledge G. C.: **Effect of electric field distribution uniformity on electrospinning.** Journal of Applied Physics 103 (2008).
- [31] Park J. S., Park J. W., Ruckenstein E.: **Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels.** Polymer 42 (2001) 4280.
- [32] Boland E. D., Wnek G. E., Simpson D. G., Pawlowiski K. J. G. L.: **Tailoring Tissue Engineering Scaffolds Using Electrostatic Processing Techniques: a study of poly(glycolic acid) electrospinning.** J. Macromol. Sci. 38 (2001) 1231.
- [33] Mohamed Amen Hammamia; Mourad Krifa; Omar Harzallah. The Journal of The Textile Institute, Vol. 105, No. 6, 637–647, 2014
- [34] Eliton S. Medeiros; Gregory M. Glenn; Artur P. Klamczynski; William J. Orts; Luiz H. C. Mattoso. **Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 113, 2322–2330, 2009
- [35] Eichhorn S. J., Sampson W. W.: **Statistical Geometry of Pores and Statistics of Porous Nanofibrous Assemblies.** J. R. Soc. Interface 2 (2005) 309.
- [36] Mckee M. G., Layman J. M., Cashion M. P., Long T. E.: **Phospholipid Nonwoven Electrospun Membranes.** Science 311 (2006) 353.
- [37] Bein T., Stucky G. D. **Preface to the special issue.** Chem Mater 8 (1996) 1569.
- [38] Alivisatos P., et al.: **From molecules to materials: current trends and future directions.** Adv Mater 10 (1998) 1297.

- [39] Ozin G. A.: **Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions**. Adv Mater 4 (1992) 612.
- [40] Schulz W.: **Nanotechnology: the next big thing**. Chem. Eng. News Arch. 78 (2000) 41.
- [41] Thiaville A., Miltat J.: **Small is beautiful**. Science 284 (1999) 1939.
- [42] Xia Y., et. al.: **One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications**. Adv Mater 15 (2003) 353.
- [43] Wang Z. L.: **Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities**. Adv Mater 12 (2000) 1295.
- [44] Doshi J., Reneker D. H.: **Electrospinning process and applications of electrospun fibers**. J. Electrostat 35 (1995) 151.
- [45] Reneker D. H., Chun I.: **Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning**. Nanotechnology 7 (1996) 216.
- [46] Srinivasan G., Reneker D. H.: **Structure and morphology of small diameter electrospun aramid fibers**. Polym. Int. 36 (1995) 195.
- [47] Reneker D. H. et. al.: **Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning**. J. Appl. Phys. 87 (2000) 4531.
- [48] Yarin A. L., Koombhongse S., Reneker D. H.: **Taylor Cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers**. J. Appl. Phys. 90 (2001) 4836.
- [49] Hohman M. M., et. al.: **Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory**. Phys Fluids 13 (2001) 2201.
- [50] Hohman M. M., et. al.: **Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications**. Phys Fluids 13 (2001) 2221.
- [51] Feng J. J.: **Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet**. J. Nonnewton Fluid Mech 116 (2003) 55.
- [52] Shin Y. M., et. al.: **Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities**. Polymer 42 (2001) 09955.
- [53] Rutledge G. C., Fridrikh S. V.: **Formation of fibers by electrospinning**. Adv Drug Delivery Rev 59 (2007) 1384.
- [54] Demir M. M., et. al.: **Electrospinning of polyurethane fibers**. Polymer 43 (2002) 3303.

- [55] Theron S. A., Zussman E., Yarin A. L.: **Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions.** Polymer 45 (2004) 2017.
- [56] Gañán-Calvo A. M.: **Cone-Jet analytical extension of Taylor's electrostatic solution and the asymptotic Universal scaling laws in electrospinning.** Phys Rev Lett 79 (1997) 217.
- [57] Feng J. J.: **The stretching of an electrified non-Newtonian jet: a model for electrospinning.** Phys Fluids 14 (2002) 3912.
- [58] Yan F., Farouk B., Ko F.: **Numerical modeling of an electrostatically driven liquid meniscus in the cone-jet mode.** J. Aerosol Sci 34 (2003) 99.
- [59] Bergshoeff M. M., Vancso G. J.: **Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement.** Adv Mater 11 (1999) 1362.
- [60] Baumgarten P. K.: **Electrostatic spinning of acrylic microfibers.** J. Colloid Interface Sci 36 (1971) 71.
- [61] Stephens J. S., et. al.: **"Real time" Raman studies of electrospun fibers.** Appl Spectrosc 55 (2001) 1287.
- [62] Taylor G.: **Disintegration of water drops in an electric field.** Proc. R. Soc. Lond. A. 280 (1964) 383.
- [63] Zhong X. H., Kim K. S., Fang D. F., Ran S. F., Hsiao B. S., Chu, B.: **Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes.** Polymer 43 (2002) 4403.
- [64] Burger C., Hsiao B. S., Chu B.: **Nanofibrous Materials and Their Applications.** Annu. Rev. Mater. Res. 36 (2006) 333.
- [65] Son W. K., Youk J. H., Lee T. S., Park W. H.: **The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers.** Polymer 45 (2004) 2959.
- [66] Larrondo L., Manley R. S. J.: **Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts I: Experimental Observations on Fiber Formation and Properties.** J. Polym. Sci. Pol. Phys. 19 (1981) 909.
- [67] Wannatong L., Sirivat A., Supaphol P.: **Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene.** Polym. Int. 53 (2004) 1851.

- [68] Bucko C. J., Chen L. C., Shen Y., Martin D. C.: **Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films.** Polymer 40 (1999) 7397.
- [69] Shenoy S. L., Bates W. D., Frisch H. L., Wnek G. E.: **Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit.** Polymer 46 (2005) 3372. 104
- [70] Kameoka J., Orth R., Yang Y., Czaplewski D., Mathers R., Coates G., Craighead H. G.: **A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibers.** Nanotechnology 14 (2003) 1124.
- [71] Zhong X. H., Kim K. S., Fang D. F., Ran S. F., Hsiao B. S., Chu B.: **Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes.** Polymer 43 (2002) 4403.
- [72] Megelski S., Stephens J. S., Chase D. B., Rabolt J. F.: **Micro and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers.** Macromolecules 35 (2002) 8456.
- [73] Fong H., Chun I., Reneker D. H.: **Beaded nanofibers formed during electrospinning.** Polymer 40 (1999) 4585.
- [74] Lin T., Wang H. X., Wang H. M., Wang, X. G.: **The charge effect of cationic surfactants on the eliminations of fibre beads in the electrospinning of polystyrene.** Nanotechnology 15 (2004) 1375.
- [75] Bower D. I.: **An Introduction to polymer physics.** Cambridge University Press (2002) 344.
- [76] Sperling L. H.: **Introduction to physical polymer science.** Willey interscience 4 (2006) 645.
- [77] Ramkrishna S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma Z.: **An introduction to electrospinning and nanofibers.** (2005).
- [78] Halliday D., Resnik R., Walker J.: **Fundamentos de Física.** Editora LTC 6 (2003).
- [79] Choi J. S., Lee S. W., Jeong L., Bae S. H., Min B. C., Youk J. H., Park W. H.: **Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).** International Journal of Biological Macromolecules 34 (2004) 249.

- [80] Deitzel, J. M., Kleinmeyer J., Harris D., Tan N. C. B.: **The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles.** Polymer 42 (2001) 261.
- [81] Krishnappa R. V. N., Sung C. M., Schreuder G. H.: **Morphological study of electrospun polycarbonates as a function of the solvent and processing voltage.** J. Mater. Sci. 38 (2003) 2357.
- [82] Wang M., Jin H. J., Kaplan D. L., Rutledge G. C.: **Mechanical properties of electrospun silk fibers.** Macromolecules 37 (2004) 6856.
- [83] Kessick R., Fenn J., Tepper G.: **The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning process.** Polymer 45 (2004) 2981.
- [84] Liu H. Q., Hiseh Y. L.: **Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate.** J. Polym. Sci. Pol. Phys. 40 (2002) 2119.
- [85] Zhao S. L., Wu X. H., Wang L. G., Huang Y.: **Electrospinning of ethylcyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions.** J. Appl. Polym. Sci. 91 (2004) 242.
- [86] Mo X., Xu C. Y., Kotaki M., Ramakrishna S.: **Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation.** Biomaterials 25 (2004) 1883.
- [87] Formhals A.: United States Patent 1975504, **Process and apparatus for preparing artificial threads, 1934.**
- [88] Formhals A.: United States Patent 2187306, **Artificial thread and method of producing same, 1940.**
- [89] Formhals A.: United States Patent 2323025, **Production of artificial fibers from fiber forming liquids, 1943.**
- [90] Formhals A.: United States Patent 2349950, **Method and apparatus for spinning, 1944.**
- [91] Gladding, Ernest K.: United States Patent 2168027, **Apparatus for the production of filaments, threads, and the like, 1939.**
- [92] Van Der, Loo Leonardus, Van Der, Burg Rene C.: United States Patent 5569528, **Non-woven layer consisting substantially of short polyolefin fibers, 1996.**
- [93] Baxter James Fletcher, Debbas Samir Costandi: United States Patent 3655305, **Electrostatic Repelling Cylinders for Filament Flyback Control, 1972.**

- [94] Kleinmeyer James, Deitzel Joseph, Hirvonen James: United States Patent 6641773, **Electrospinning of Submicron Diameter Polymer Filaments**, 2003.
- [95] Laurencin Cato T., Nair Lakshmi Sreedharan, Bhattacharyya Subhabrata, Allcock Harry R., Bender Jared D., Brown Paul W., Greish Yaser E.: United States Patent 7235295, **Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering and Drug Delivery**, 2007.
- [96] Chu Benjamin, Hsiao Benjamin S., Fang Dufei, Brathwaite Collin: United States Patent 6689374, **Biodegradable and/or bioabsorbable fibrous articles and methods for using the articles for medical applications**, 2004.
- [97] Lee Jae-rock, Jee Seung-yong, Kim Hyo-jung, Hong Young-Taik, Kim Seok, Park Soo-jin: United States Patent 20100021732, **Filament Bundle Type Nano Fiber and Manufacturing Method Thereof**, 2010.
- [98] Khajuria A., Balaguru P. N.: **Plastic shrinkage characteristics of fiber reinforced cement composites, Fibre-reinforced cement composites**, Routledge. Taylor & Francis, London (1992) 82.
- [99] Bai Y. J., Wang C. G., Lun N., Wang Y. X., Yu M. J., Zhu B.: **HRTEM microstructures of PAN precursor fibers Carbon**. 44 (2006) 1773.
- [100] Sarmadi A. M., Noel C. J., Birch J. B.: **Effects of heat treatment on dyeability, glass transition temperature, and tensile properties of poly(acrylonitrile) fibers**. Ind Eng Chem Res. 29 (1990) 1640.
- [101] Nataraj S. K., Yang K. S., Aminabhavi T. M.: **Polyacrylonitrile-based nanofibers: a state-of-the-art review**. Progress in Polymer Science 37 (2012) 487.
- [102] Brito Junior C. A. R., Fleming R. R., Pardini L. C., Alves N. P.: **Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria**. Polímeros Ciência e Tecnologia 23 (2013) 764.
- [103] Robson R. F., Luiz C. P., Carlos A. R. B. J., Nilton P. A.: **Estabilização Oxidativa de Fibras de PAN Obtidas por Extrusão para Obtenção de Fibras de Carbono**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (2009).
- [104] K. Jayaraman M., Kotaki Y. Z., Zhang X. M., Mo S., Ramakrishna: **Recent advances in polymer nanofibers**. J. Nanosci Nanotechnol 4 (2004) 52.
- [105] Davydova E. S., Rychagov A. Yu., Ponomarev Iv. I., Ponomarev I. I.: **Electrocatalytic and capacitive properties of pyrolyzed polyacrylonitrile**

- nanofibers synthesized by electrospinning.** Russian Journal of Electrochemistry 49 (2013) 1010.
- [106] Pham Q. P., Sharma U., Mikos A. G.: **Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review.** Tissue Engineering 12 (2006) 5.
- [107] Yu X., Xiang H., Long Y., Zhao N., Zhang X., Xu J.: **Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H₂O.** Materials Letters 64 (2010) 2407.
- [108] Yu D. G., Lu P., Branford-White C., Yang J., Wang X.: **Polyacrylonitrile nanofibers prepared using coaxial electrospinning with LiCl solution as sheath fluid.** Nanotechnology 22 (2011).
- [109] Yang J., Yo D.: **Co-axial electrospinning with sodium thiocyanate solution for preparing polyacrylonitrile nanofibers.** Journal of Polymer Research 19 (2012) 9789.
- [110] Basu S., Agrawal A. K., Jassal M.: **Concept of minimum electrospinning voltage in electrospinning of polyacrylonitrile N,N-dimethylformamide.** Journal of Applied Polymer Science 122 (2011) 856.
- [111] Fallahi D., Rafizadeh M., Mohammadi N., Vahidi B.: **Effect of Applied Voltage on Surface and Volume Charge Density of the Jet in Electrospinning of Polyacrylonitrile Solutions.** Polymer Engineering and Science 50 (2010) 1372
- [112] Mottaghitlab V., Haghi A. K.: **A study on electrospinning of polyacrylonitrile nano fibers.** Korean Journal of Chemical Engineering 28 (2011) 114.
- [113] Lee J., Yoon J., Kim J., et. al.: **Electrospun PAN-GO composite nanofibers as water purification membranes.** Journal Of Applied Polymer 7 (2018).
- [114] Ribeiro R. F.: **Caracterização de fibras e filmes de poliacrilonitrila extrudada.** Dissertação de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (2010) São José dos Campos - SP.
- [115] Cetiner S., Olariu M., Sarac A. S.: **Fabrication of Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate)-Poly(N-Methyl Pyrrole) Composite Nanofibers.** Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 8 (2013) 677.

- [116] Cetiner S., Kalaoglu F., Karakas H., Sarac A. S.: **Electrospun Nanofibers of Polypyrrole-Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate)**. Textile Research Journal 80 (2010) 1784.
- [117] Silverstein M. S., Najary Y., Lumelsky Y.: **Complex formation and degradation in poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) containing metal nitrates**. Polymer 45 (2004) 937.
- [118] Huang W., Liu C., Yang H., Xue X., Jiang B., Zhang D., Kong L., Zhang Y., Komarneni S.: **Facile synthesis of highly branched poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)s with low viscosity and high thermal stability via radical aqueous solution polymerization**. Polymer Chemistry 5 (2014) 3326.
- [119] Cetiner S., Kalaoglu F., Karakas H., Sarac A. S.: **Characterization of Conductive Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate) Composites: Matrix Polymerization of Pyrrole Derivatives**. Fibers and Polymers 12 (2011) 151.
- [120] Cetiner S., Kalaoglu F., Karakas H., Sarac A. S.: **Dielectric, FTIR Spectroscopic and Atomic Force Microscopic Studies on Polypyrrole-poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) Composites**. Polymer Composites 32 (2011) 546.
- [121] Xiao H., Xia, Y.: **Poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)/Ag Composite Microspheres: One-Pot Fabrication and Application as Catalyst**. Polymer Engineering and Science 50 (2010) 1767.
- [122] Xia Y., Lu Y.: **One-step Fabrication and further modification of poly(acrylonitrile-co-vinylacetate) microsphere**. Journal of Polymer Research 18 (2011) 1645.
- [123] Hoskins A. R., Edwards H. G. M., Johnson A. F.: **Vibrational Spectroscopic Studies of Poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) in Aqueous-Solutions Containing Metal-Ions - Mechanism of the Dissolution Process**. Polymer Communications 32 (1991) 89.
- [124] Chen C., Chang T., Su S.: **High performance solid-state dye-sensitized solar cells based on poly(acrylonitrile-co-vinylacetate)/TiO₂ nanoparticles redox electrolytes**. Journal of Power Sources 247 (2014) 406.
- [125] Venkatesan S., Obadja N., Chang T.: **Performance improvement of gel- and solid-state dye-sensitized solar cells by utilization the blending effect of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and poly(acrylonitrile-co-**

- vinylacetate) poly(acrylonitrile-co-vinylacetate) co-polymers.** Journal of Power Sources 268 (2014) 77.
- [126] Chen C., Teng H., Lee Y.: **Preparation of highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells using polymer gel electrolytes based on-poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate).** Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 628.
- [127] Chen C., Chang T., Teng H., Wu C., Chen C., Yang Y., Lee Y.: **Highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells prepared using poly(acrylonitrile-co-vinylacetate) based polymer electrolytes.** Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 3640.
- [128] Levy F. N., Pardini L. C., Silva J. L. G.: **Development of a tri directional carbon fibre reinforced carbon composite for aerospace applications.** Revista Brasileira de Ciências Mecânicas 2 (1995) 171.
- [129] Araujo U. C. F.: **Dificuldades e cuidados no processo de furação em carbono.** Máquinas e Metais 284 (1989) 84
- [130] Burakowsk L. R.: **Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos.** Polímeros [online] 2 (2001) 51.
- [131] Machado A. P.: **Reforço de estruturas de concreto armado com fibras de carbono: características, dimensionamento e aplicação.** São Paulo: PINI (2002) 271.
- [132] Brent Strong. **Fundamentals of Composites Manufacturing. Materials, Methods and Applications.** Society of Manufacturing Engineers (SME) (2008).
- [133] Ismar E., Sarac A. S.: **Oxidation of polyacrylonitrile nanofiber webs as a precursor for carbon nanofiber: aligned and non-aligned nanofibers.** POLYMER BULLETIN 2 (2018) 485.
- [134] Ismar E., Karazehir T., Ates M., et al.: **Electrospun carbon nanofiber web electrode: Supercapacitor behavior in various electrolytes.** JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 4 (2018).
- [135] Dhakate S. R., Gupta A., Chaudhari A., Tawale J., Mathur R. B.: **Morphology and thermal properties of PAN copolymer based electrospun nanofibers.** Synthetic Metals 161 (2011) 411.
- [136] Ma S., Liu J., Liu Q., Liang J., Zhao Y., Fong H.: **Investigation of structural conversion and size effect from stretched bundle of electrospun**

polyacrylonitrile copolymer nanofibers during oxidative stabilization. Materials and Design 95 (2016) 387.

- [137] FORNAZIER, Y. F **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e (III).** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.
- [138] VENANCIO, E. C.; WANG, P. C.; MACDIARMID, A. G. **The Azanes: A class of Material Incorporating Nano/Micro Self-Assembled Spheres Obtained By Aqueous Oxidative Polymerization of Aniline.** Synthetic Metals 156, 357-369, 2006.
- [139] TRCHOVÁ, Miroslava et al. **Evolution of polyaniline nanotubes: the oxidation of aniline in water.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 19, p. 9461-9468, 2006.
- [140] KOLLA, Harsha S. et al. **Absolute molecular weight of polyaniline.** Journal of the american Chemical Society, v. 127, n. 48, p. 16770-16771, 2005.
- [141] MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades.** Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária CNPDIA/ EMBRAPA. São Carlos, 1996.
- [142] NEELGUND, G. M. et al. **Synthesis and characterization of polyaniline derivative and silver nanoparticle composites.** Polymer International 57, 1083 -1089, 2008.
- [143] LEMOS, H. G.; SANTOS, S. F.; VENANCIO, E. C. **Polyaniline-Pt and Polypyrrole-Pt Nanocomposites: Effect of supporting type and morphology on the Nanoparticles Size and Distribution.** Synthetic Metals, 203, 22-30, 2015.
- [144] CHOUDHURY, A. **Polyaniline/ silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity.** Elsevier: Sensors and Actuators, 2009.
- [145] LALA, N. L. et al. **Fabrication of Nanofibers With Antimicrobial Functionality Used as Filters: Protection Against Bacterial Contaminants.** Biotechnol. Bioeng. 97: 1357–1365, 2007.
- [146] SICHANI, G.N. et al. **In Situ Preparation, Electrospinning and Characterization of Polyacrylonitrile Nanofibers Containing Silver Nanoparticles.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 116, 1021–1029, 2010.

- [147] SELVAM, A.K; NALLATHAMBI, G. **Polyacrylonitrile/Silver Nanoparticle Electrospun Nanocomposite Matrix for Bacterial Filtration.** *Fibers and Polymers* , Vol.16, No.6, 1327-1335, 2015.
- [148] FAHMY, Alaa et al. **Ultra-Thin Films of Poly(acrylic acid)/Silver Nanocomposite Coatings for Antimicrobial Applications.** *Journal of Spectroscopy*, 2016: 1-12, 2016.
- [149] HWANG, J.J; MA, T.-W. **Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites.** *Materials Chemistry and Physics*,136:613-623, 2012.
- [150] JEWRAJKA, S.K.; HALDAR, S. **Amphiphilic Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)/Silver Nanocomposite Additives for the Preparation of Antibiofouling Membranes with Improved Properties.** *POLYM. COMPOS.*,32:1851–1861, 2011.
- [151] Dedavid B. A., Gomes C. I. Machado G.: **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** EDIPUCRS (2007).
- [152] Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J.: **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Ed. LTC. (2006).
- [153] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A.: **Principles of Instrumental Analysis.** Thomson Learning (1998) 410.
- [154] Millen R. P., Faria D. L. A., Temperini M. L. A.: **Modelos Para Dispersão Raman Em Polímeros Conjugados.** *Quim. Nova* 28 (2005) 289.
- [155] Ionashiro M., Caires F. J., Gomes D. J. C.: **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica/Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial.** Esper (2014).
- [156] Aleixo, L.M., Sitton, M.; Ribeiro, F.A.L., **Estudo polarográfico sobre a determinação de Fe(III) utilizando-se a técnica da polarografia de pulso diferencial,** *Quím. Nova*, 2001, 24.
- [157] Aleixo L., M. **voltametria: conceitos e técnicas.** Chemkeys - liberdade para aprender. (2003)
- [158] Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spçrl J. M., Buchmeiser M. R.: **Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties.** *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 5262.

- [159] Hye Kyoung Shin, Mira Park, Hak-Yong Kim and Soo-Jin Park, **An overview of new oxidation methods for polyacrylonitrile-based carbon fibers**, Carbon letters, 10.5714/CL.2015.16.1.011, **16**, 1,(11-18), (2015).
- [160] Xiang Li, Xiaofei Ji and Chunju He, **Evolution of the morphological and structural properties of plasticized spinning polyacrylonitrile fibers during the stabilization process**, RSC Advances, **5**, 99,(81399), (2015).
- [161] İsmail Karacan and Gülhan Erdoğan, **An investigation on structure characterization of thermally stabilized polyacrylonitrile precursor fibers pretreated with guanidine carbonate prior to carbonization**, Polymer Engineering & Science, **52**, 5, (937-952), (2011).
- [162] Karacan, G Erdoğan, **A study on structural characterization of thermal stabilization stage of polyacrylonitrile fibers prior to carbonization** - Fibers and Polymers, 2012 - Springer
- [163] Baji A, Mai YW, Wong SC, Abtahi M, Chen P. **Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties**. Compos Sci Technol.2010;70: 703–718
- [164] Karthic Kumar Balan, Vaidheeswaran Sivanesan, Nadiya Moorthy, Dineshraj Budhhan, Shakila Jeyaseelan, Subramanian Sundaramoorthy. **Effect of thickness of mat and testing parameters on tensile strength variability of electrospun nanofibrous mat**. Materials Today: Proceedings. Elsevier, 3 (2016) 1320-1329.
- [165] Gaigai Duan, Shuwu Liu and Haoqing Hou. **Synthesis of polyacrylonitrile and mechanical properties of its electrospun nanofibers**. e-Polymers. De Gruyter, 18 (2018) 569-573.
- [166] Shrouk A. Karim, Alaa Mohamed, M. M. Abdel-Mottaleb, T. A. Osman, A. Khattab. **Mechanical Properties and the Characterization of Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Nanofiber**. Arabian Journal Science and Engineering. Springer, 43 (2018) 4697-4702
- [167] Gaigai Duan, Hong Fang, Chaobo Huang, Shaohua Jiang and Haoqing Hou. **Microstructures and mechanical properties of aligned electrospun carbon nanofibers from binary composites of polyacrylonitrile and polyamic acid**. J Mater Sci. Springer, 53 (2018) 15096-15106
- [168] Haoqing Hou, Jason J. Ge, Jun Zeng, Qing Li, Darrell H. Reneker, Andreas Greiner and Stephen Z. D. Cheng. **Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers**

Containing a High Concentration of Well-Aligned Multiwall Carbon Nanotubes. Chem. Mater. 17 (2005) 967-973.

- [169] Ping Lu and You-Lo Hsieh. **Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT)**
- [170] **Reinforced Cellulose Fibers by Electrospinning.** ACS Applied and Materials Interfaces. 2 (2010) 2413-2420.
- [171] Chuilin Lai, Ganji Zhong, Zhongren Yue, Gui Chen, Lifeng Zhang, Ahmad Vakili, Ying Wang, Lei Zhu, Jie Liu d, Hao Fong. **Investigation of post-spinning stretching process on morphological, structural, and mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile copolymer nanofibers.** Polymer. Elsevier, 52 (2011) 519-528.
- [172] SungCheal Moon, Todd Emrick. **High flame resistant and strong electrospun polyacrylonitrile-carbon nanotubes-ochre nanofibers.** Polymer. Elsevier, 54 (2013) 1813-1819.
- [173] Alaa Mohamed, Samy Yousef, Mohammed Ali Abdelnaby, T.A. Osman, B. Hamawandi, M.S. Toprak, M. Muhammed, A. Uheida. **Photocatalytic degradation of organic dyes and enhanced mechanical properties of PAN/CNTs composite nanofibers.** Separation and Purification Technolog. Elsevier, 182 (2017) 219–223.
- [174] Suat Cetiner, Fatma Kalaoglu, Hale Karakas and A. Sezai Sarac. **Electrospun Nanofibers of PolypyrrolePoly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate).** Textile Research Journal. 80 (2010) 1784-1792.
- [175] Sahand Faraji, M. Ferhat Yardim, Dilek Suadiye Can, A. Sezai Sarac. **Characterization of polyacrylonitrile, poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate), and poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) based activated carbon nanofibers.** Jpurnal of Applied Polymer Science. (2017) 44381-44390.
- [176] ANDRÉ, R. da S. et al. **Obtenção e caracterização de nanofibras de poliamida com polianilina.** In: Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, 2014, São Carlos, SP Anais do SIAGRO: ciência, inovação e mercado 2014. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2014. p. 407-409. Editores: Carlos Manoel Pedro Vaz, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Silvio Crest.
- [177] SILVA, L. M. G. ; LEMOS, H. G. ; SANTOS, S. F. ; ANTUNES, R. A. ; VENANCIO, E. C.. **Polyaniline/Carbon black nanocomposites: The role of**

- synthesis conditions on the morphology and properties.** Materials Today Communications. v. 16, p. 14-21, issn: 2352-4928, 2018
- [178] LEMOS, H. G. ; SANTOS, S. F. ; VENANCIO, E. C. . **Polyaniline-Pt and Polypyrrole-Pt Nanocomposites: Effect of supporting type and morphology on the Nanoparticles Size and Distribution.** Synthetic Metals, v. 203, p. 22, 2015.
- [179] Dipali S. Patil,J. S. Shaikh,aS. A. Pawar, R. S. Devan, Y. R. Ma, A. V. Moholkar, J. H. Kim, R. S. Kalubarme, C. J. Park and P. S. Patil. **Investigations on silver/polyaniline electrodes for electrochemical supercapacitors** .Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, **14**, 11886–11895.
- [180] C. Fu, H. Zhou, W. Peng, J. Chen and Y. Kuang. **Comparison of electrodeposition of silver in ionic liquid microemulsions.** Electrochem. Commun., 2008, 10, 806-809.
- [181] K. Cui, Y. Song, Y. Yao, Z. Huang and L. Wang. **A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on DNA-networks modified glassy carbon electrode.** Electrochem. Commun., 2008, 10, 663-667.
- [182] Y. Gao, D. Shan, F. Cao, J. Gong, X. Li, H. Ma, Z. Su and L. Qu. **Silver/Polyaniline Composite Nanotubes: One-Step Synthesis and Electrocatalytic Activity for Neurotransmitter Dopamine.** J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 15175-15181.
- [183] N. K. Chaki, J. Sharma, A. B. Mandle, I. S. Mulla, R. Pasrich and K. Vijaymohanan. **Size dependent redox behavior of monolayer protected silver nanoparticles (2–7 nm) in aqueous medium.** Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 1304-1309.

ANEXOS

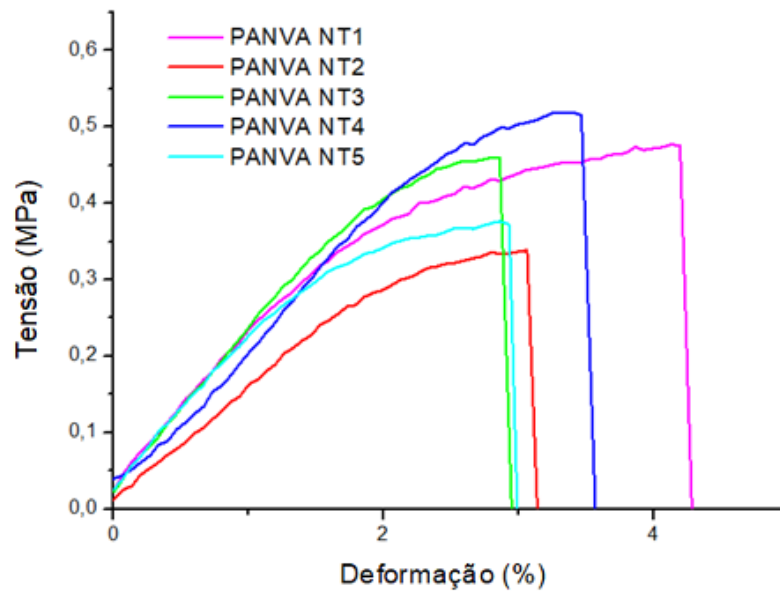


Figura 1(A): Distribuição das curvas de tensão para cada amostra não tratada.

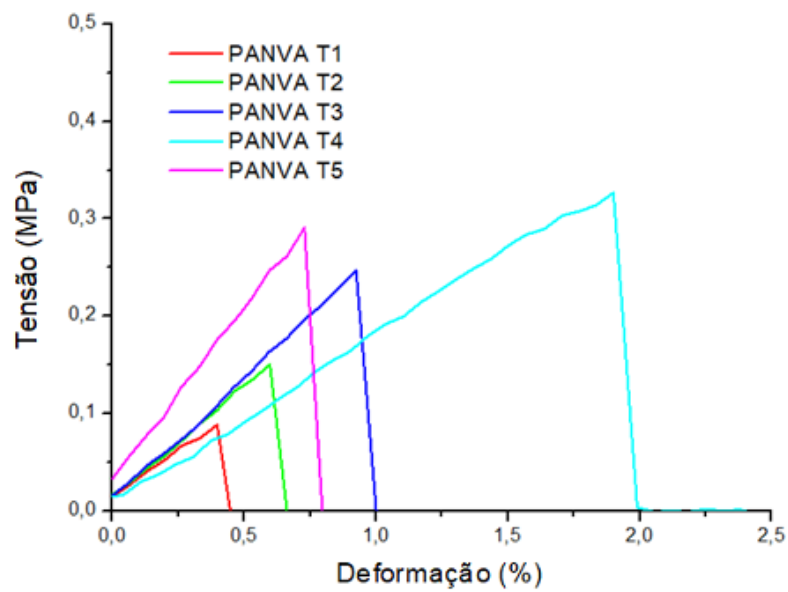


Figura 2(A): Distribuição das curvas de tensão para cada amostra tratada.

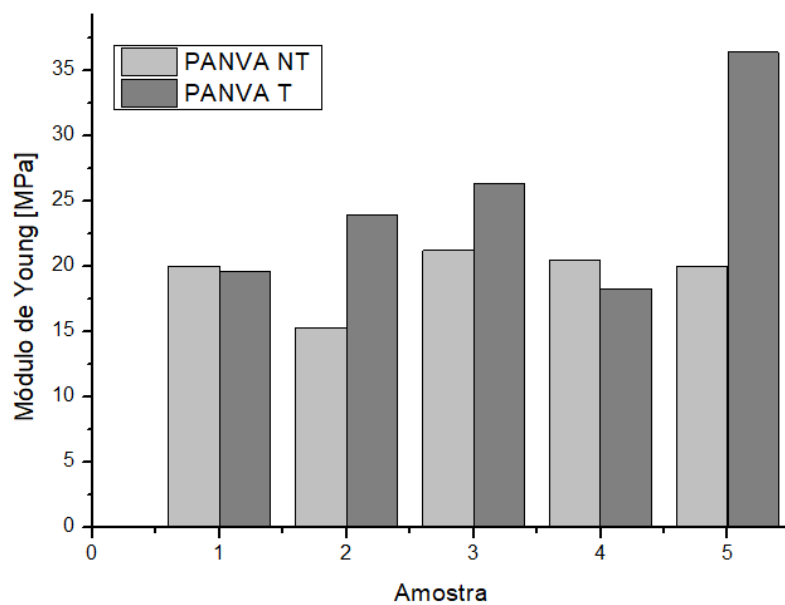


Figura 3(A): Distribuição dos módulos de elasticidade para cada amostra.