



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

JULIANA DONATO DE ALMEIDA CANTALICE

NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA) (PCL) COM
POLIANILINA (PAni): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES.

Maceió – AL, 2020



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus A.C. Simões – Tabuleiro dos Martins – CEP: 57 072-970

JULIANA DONATO DE ALMEIDA CANTALICE

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

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

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

Maceió - AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

C229n Cantalice, Juliana Donato de Almeida.
Nanofibras eletrofiadas de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) com polianilina (Pani): síntese, caracterização e aplicações / Juliana Donato de Almeida Cantalice. – 2020.
89 f. : il., figs. e tabs. color.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro
Coorientadora: Lígia Maria Manzine Costa.
Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas.
Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 74-89.

1. Polianilina. 2. Policaprolactona. 3. Eletrofiação. 4. Nanofibras. I.
Título.

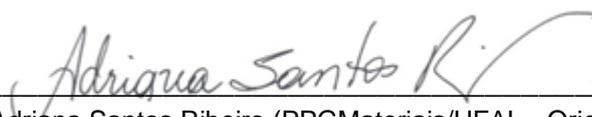
CDU: 620.3

Juliana Donato de Almeida Cantalice

**NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA)
(PCL) E POLIANILINA (PAni): SÍNTESE CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 18 de dezembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



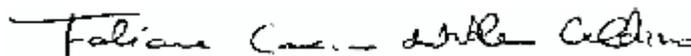
Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro (PPGMateriais/UFAL - Orientadora)



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



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



Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMateriais/UFAL)



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



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

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, em primeiro lugar, por sempre guiar os caminhos da minha vida e por iluminar mais essa jornada.

Ao meu amado marido Stenio, por ser meu porto seguro, por estar ao meu lado em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis. Quem diariamente me incentiva a seguir em frente. Te amo demais.

Aos meus filhos Roga e Nathan, os amores da minha vida, que compreendem a minha ausência em muitos momentos que seriam deles. Por eles sempre tenho forças para buscar novas conquistas.

À minha mãe Silvana e meus irmãos Fernandinho e Lorenzo, pela torcida de sempre, pela força e carinho, pelos momentos que não estivemos juntos e souberam entender. Agradeço a Deus por tê-los na minha vida. Amo vocês. Ao meu pai do coração, Chico, que sempre foi uma das minhas grandes referências de profissional e ser humano.

À minha orientadora, Professora Adriana Santos Ribeiro, que tem sido muito mais que uma orientadora. Um dos melhores seres humanos que já conheci. Profª querida, você é luz e inspiração. Obrigada pela “loucura” de me acolher!

À minha coorientadora Lígia Manzine, por todas as orientações para o desenvolvimento desse trabalho, pela paciência e dedicação. Obrigada por todo carinho e atenção dentro e fora do laboratório. Uma pessoa que carregarei no coração sempre!

Ao meu amigo e colega Edu Mazzini, por ter topado essa “ideia” e por termos sempre seguidos juntos, nos desesperos e nas alegrias (quando saíam as notas!) Obrigada, amigo!

Aos amigos que fiz nas disciplinas e no laboratório, Alex e Cris, pela troca de conhecimentos e momentos vividos.

À Anny e Lilia, por terem me apresentado a Polianilina, por toda paciência com a “designer – química” que chamava Becker de “copinho”.

Às minhas amigas da vida e da FAU, Dani Amatte e Mari Hennes, pelo apoio e amizade de sempre. Vocês sempre tornam as coisas mais divertidas.

Aos professores Profª. Dra. Roselena Faez, Prof. Johnnatan Duarte de Freitas pelo apoio para realização das caracterizações.

À Universidade Federal de Alagoas.

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um material baseado em Polianilina (PAni) e Policaprolactona (PCL) com diferentes propriedades. Para tanto foi produzida polianilina (PAni) utilizando um método diferenciado de síntese (oxidação controlada), da qual foi obtida a coloração dourado para o material no estado desdopado e coloração azul no estado dopado e neste último a condutividade elétrica de 6 S/cm. A PAni foi caracterizada por FTIR, DRX e suas propriedades térmicas e morfológicas foram avaliadas por TGA e DSC. Foram desenvolvidas blendas poliméricas contendo PAni (em 3 variações – PAni oxidação controlada, PAni convencional e PAni quitosana) com PCL. As blendas foram processadas utilizando a técnica de eletrofiação. Foram realizados estudos com alguns parâmetros de processamento para produção de mantas de nanofibras homogêneas entre eles o aquecimento da solução polimérica no momento da eletrofiação. O resultado foi a obtenção de uma manta (membrana) composta da blenda PAni/PCL com morfologia de nanofibras homogêneas com diâmetro médio das fibras em torno de 417 ± 118 nm. As mantas foram avaliadas termicamente e apresentaram estabilidade térmica (401°C) e a temperatura de fusão em torno de 61°C. Além disso, este material apresentou morfologia porosa, como pôde ser observado em análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ainda apresentou condutividade elétrica de 0.032 ± 0.022 S/cm obtida pelo método de 4 pontas. Dessa forma, este novo material nanoestruturado, poroso, condutor e flexível possui características diferenciadas e poderá ser utilizado como material inteligente para uma variedade de aplicações que exploram estimulação ótica e elétrica, como sensores e dispositivos optoeletrônicos.

Palavras chave: Eletrofiação; Nanofibras; Polianilina (PAni); Poli(ϵ -caprolactona) (PCL).

ABSTRACT

This work has as main objective the development of an innovative nanotechnological material with different properties. For this purpose, polyaniline (PAni) was produced using a different method of synthesis (controlled oxidation), from which a golden color was obtained for the material at the undoped state and a blue color at the doped state with an electrical conductivity of 6 (S / cm)). PAni was characterized by FTIR, X-Ray Diffraction (XRD) and its thermal and morphological properties were evaluated. Polymeric blends containing PAni (in 3 variations - PAni controlled oxidation, conventional PAni and PAni chitosan) were developed with Polycaprolactone (PCL). The blends were processed using the electrospinning technique. Studies were carried out with some processing parameters to produce homogeneous nanofiber mats, including the heating of the polymeric solution during electrospun. It was obtained a mat (membrane) composed of the PAni / PCL blend with homogeneous nanofiber morphology with fiber diameter around 417 ± 118 nm. The mats were thermally evaluated and resulted thermal stability (401 ° C) and the melting temperature around 61 ° C. In addition, this material presented porous morphology, as observed at Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis and also presented electrical conductivity of 0.032 ± 0.022 S / cm obtained by the 4-point method. Thus, this new nanostructured, porous, conductive and flexible material has exclusive characteristics and can be used as an intelligent material for a variety of applications at optical and electrical stimulation as sensors and optoelectronic devices.

Keywords: Electrospinning; Nanofibers; Polyaniline; Poly (ϵ -caprolactone) (PCL).

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Tetraedro da Engenharia dos Materiais	1
Figura 02: Aplicações dos polímeros conjugados.....	4
Figura 03: Estado de oxidação da PANi.....	6
Figura 04. Estruturas químicas da PANi	7
Figura 05: Esquema gráfico da unidade de eletrofiação utilizada para este trabalho... 11	
Figura 06: MEV de nanofibras com a formação de beads.....	12
Figura 06: Representação da estrutura química da poli (ϵ -caprolactona).....	25
Figura 07: Esquema gráfico da síntese da PANi.....	28
Figura 08: Sistema de eletrofiação	29
Figura 09: Sistema de eletrofiação Laboratório TecNano – UFAL.....	30
Figura 10: Fluxograma Processo de tentativas de eletrofiação.	31
Figura 11: Pó e pastilhas de PANi nos estados dopado (A) e desdopado (B)	36
Figura 12: Espectro de FTIR das amostras de PANi (síntese – oxidação controlada)	37
Figura 13: Padrões de Difração de Raio X (DRX) da PANi Dopada e Desdopada.....	38
Figura 14: Curvas de TGA para PANi Dopada e PANi Desdopada (PANi – síntese oxidação controlada)	39
Figura 15: Curvas de DTG para PANi Dopada e PANi Desdopada.	40
Figura 16: Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura para PANi Dopada e PANi Desdopada.....	41
Figura 17: Imagens de MEV das amostras de PANi	43
Figura 18: Multímetro com as medidas de resistência	44
Figura 19. Imagens de mantas eletrofiada de PANi/PCL eletrofiadas.....	53
Figura 20: Manta eletrofiada apenas com PCL.....	54
Figura 21: FTIR Manta eletrofiada	62

Figura 22: Curvas de DTG para mantas eletrofiadas de Pani	65
Figura 23: Possibilidade de formação de blenda miscível entre PCL e PANi.....	65
Figura 24: Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimeter - DSC)	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Exemplos de morfologias das fibras.	13
Tabela 02: Efeito dos parâmetros de processo e solução na morfologia da fibra.....	15
Tabela 03: Propriedades dos solventes relacionados com a morfologia das fibras eletrofiadas.....	16
Tabela 04: Composição e proporções das soluções para tentativas de eletrofiação.	32
Tabela 05: Variação da PANi de acordo com o dopante.	44
Tabela 06: Tensões aplicadas e resultados obtidos.	46
Tabela 07: MEV – Solução 6 (17, 18 e 20 KV)	55
Tabela 08: MEV – Solução 7 (17, 18 e 20 KV)	56
Tabela 09: MEV – Solução 8 (17, 18 e 20 KV).	57
Tabela 10: MEV – Solução 9 (17, 18 e 20 KV)	58
Tabela 11: MEV – Solução 10 (17, 18 e 20KV).....	59
Tabela 12: Diâmetro médio das fibras de nanofibras PCL / PANi.....	61
Tabela 13: Condutividades elétricas de nanofibras PCL / PANi.....	67
Tabela 14: Empresas que fornecem produtos eletrofiados para diferentes campos de aplicação.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

μm	Micrômetro
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DBSA	Dodecylbenzenesulfonic Acid (Ácido dodecilbenzenosulfônico)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfoxido
DR-X	Difração de Raio X
DSC	Differential Scanning Calorimeter (Calorimetria Diferencial de Varredura)
DTA	Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)
EB	Esmeraldina Base
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
g/mol	Massa molar média
HCl	Ácido Clorídrico
KBr	Brometo de potássio
kV	Quilovolts
LEB	Leucoesmeraldina Base
mA	Miliampere
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetro
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PAni	Polianilina
PAni SE	Polianilina Sal Esmeraldina

PAni EB	Polianilina Base Esmeraldina
PCL	poli(ϵ -caprolactona)
P(Epi-Eo)	Poli (óxido de etileno epícloridrina)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PNB	Pernigranilina
PS	Poliestireno
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -toluene sulfphonic acid (Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico)
PVA	Poli (vinil álcool)
PVA	Álcool polivinílico
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
T_c	Temperatura de cristalização
T_e	Temperatura de ebulição
T_f	Temperatura final de degradação
T_g	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
THF	Tetra-hidrofurano
T_i	Temperatura inicial da degradação térmica
T_m	Temperatura de fusão
U.A.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
VC	Voltamograma Cíclico

SUMÁRIO

1 - Introdução	1
2- Objetivos	3
2.1 <i>Objetivo Geral</i>	3
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	3
3 – Revisão Bibliográfica	4
3.1 <i>Polianilina (PAni)</i>	4
3.2 <i>Eletrofiação</i>	9
3.2.1 <i>Parâmetros da Eletrofiação</i>	16
3.2.2 <i>PAni e Eletrofiação</i>	23
4 - Materiais e métodos	27
4.1 <i>Síntese da PAni</i>	27
4.2 <i>Eletrofiação</i>	29
4.2.1 <i>Soluções para eletrofiação</i>	32
4.3 <i>Técnicas de Caracterizações</i>	33
4.3.1 <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	33
4.3.2 <i>Difração de raio- x (DR-X)</i>	33
4.3.3 <i>Análises Térmicas</i>	34
4.3.4 <i>Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)</i>	34
4.3.5 <i>Propriedades condutoras</i>	35
5 - Resultados e discussão.....	36
5.1 <i>PAni - Oxidação Controlada</i>	36
5.1.1 <i>FTIR</i>	37
5.1.2 <i>DRX</i>	38
5.1.3 <i>TGA</i>	39
5.1.4 <i>DSC</i>	40
5.1.5 <i>MEV</i>	42
5.1.6 <i>Condutividade</i>	43
5.2 <i>Eletrofiação</i>	45
5.2.1. <i>Análise Morfológica</i>	53
5.2.2 <i>MEV</i>	54
5.2.3 <i>FTIR</i>	62
5.2.4 <i>TGA</i>	64

5.2.5 DSC	66
5.2.6 Propriedades condutoras	67
6 – Inovações tecnológicas: polímeros conjugados e eletrofição	69
7 - Conclusões.....	72

1 - Introdução

Em tempos remotos, cada sociedade e período tinha sua imagem retratada com um tipo particular de material dominante, por exemplo: a idade média registrou sua eternidade em pedra, houve a Era ou Idade dos Metais, a Era moderna, que gravou sua marca em aço, chegando-se ao que se tem convencionado chamar de “Era do Silício” (KULA e TERNAUX, 2012). Contudo na sociedade contemporânea, diferentemente das anteriores, tem-se uma variedade muito grande de materiais que traz um salto de desenvolvimento para sociedade atual. Podemos dizer que os novos materiais e/ou novas estruturas, aliados a novas rotas e processamentos em escalas nanométricas potencializaram e criam propriedades que antes não existiam. Além disso, a busca da eficiência aliada a redução do impacto ambiental e baixo custo desses novos materiais faz com que o Design caminhe paralelamente para que ocorra uma perfeita sinergia entre o material e a inovação (Figura 01).

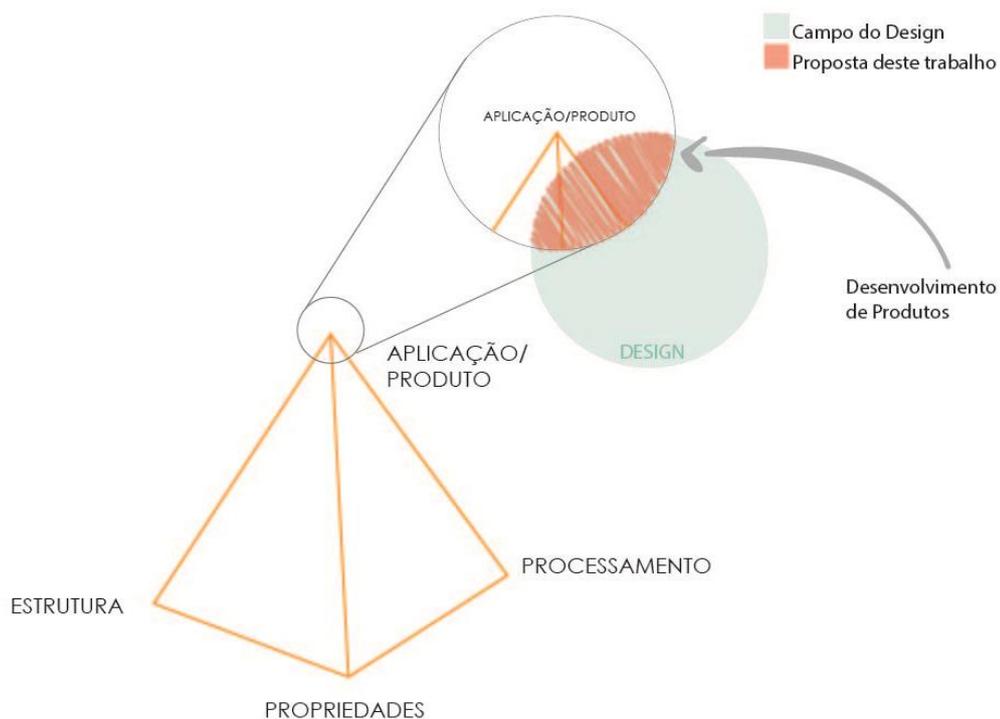


Figura 01 - Tetraedro da Engenharia dos Materiais tendo o design como interseção no desempenho do material a partir da aplicação. Fonte: A autora (2019).

Um material sintetizado e processado com características específicas proporciona um conjunto de características exigidas para se produzir determinadas tecnologias e objetos e assim integrar as descobertas das ciências dos materiais às soluções diferenciadas, potencializando o avanço tecnológico.

Os polímeros condutores são exemplos de uma classe de materiais que foi desenvolvida na época contemporânea. Eles são resultado de propriedades químicas e mecânicas dos polímeros, aliados com as propriedades elétricas de metais e semicondutores, sendo assim passíveis de aplicação nas mais diversas áreas (YUPING et al, 2005). Dentre esta classe de polímeros, destaca-se a Polianilina (PAni) que apesar das suas características excelentes (como baixo custo, leveza, facilidade de síntese, entre outras) não pode ser obtida facilmente na forma de filmes finos com boas propriedades mecânicas, devido a sua insolubilidade em solventes comuns. Desta forma sua aplicação ainda é limitada. Tendo em vista a exploração deste novo material na criação de novas oportunidades de produtos, este trabalho tem como objetivos a exploração de uma nova rota de síntese da polianilina (síntese por oxidação controlada), a nanoestruturação da polianilina e verificação de suas propriedades para possíveis novas aplicações.

Para a nanoestruturação da polianilina foi utilizada a técnica de eletrofição, que é uma técnica de processamento de polímeros em nanoescala, a partir da qual é formada uma manta (membrana) de nanofibras. Nesta técnica é permitida, em muitos casos, uma série de vantagens, comparada com a produção de filmes finos, como aumento da área superficial, da flexibilidade e da porosidade do material produzido.

Para o processamento por eletrofição da PAni também foi utilizado a Policaprolactona (PCL), um polímero facilmente processável por esta técnica, dando assim suporte para formação das mantas eletrofiadas. Para a análise dos materiais desenvolvidos foram utilizadas técnicas específicas, tais como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Difração de Raio X (DRX); Termogravimetria (TGA); Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimeter - DSC) e medidas de condutividade pelo método de 4 pontas.

2 – Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar a Polianilina (PAni) através da síntese por oxidação controlada, nanoestruturá-la utilizando a técnica de eletrofição juntamente com Policaprolactona (PCL) e avaliar suas propriedades.

2.2 Objetivos Específicos

- i. Sintetizar e caracterizar a PAni;
- ii. Produzir mantas de nanofibras homogêneas de PAni/PCL;
- iii. Caracterizar o material obtido através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX);
- iv. Realizar caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- v. Caracterizar termicamente: através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);
- vi. Avaliar as propriedades de condutividade elétrica das mantas eletrofiadas pelo método de 4 pontas.

3 – Revisão Bibliográfica

3.1 Polianilina (PAni)

Os polímeros vêm ganhando destaque desde sua descoberta e ainda mais atenção com a possibilidade desses materiais conduzirem corrente elétrica, que os tornam útil para as mais diversas aplicações, atendendo a propostas de inovação tecnológica. Assim, a síntese e caracterização de novos polímeros conjugados têm incentivado pesquisas desafiadoras para profissionais e pesquisadores de diversas áreas, tais como a química, física, engenharia de materiais e até mesmo áreas correlatas (KULA e TERNAUX, 2012). Nos dados contidos na figura 02, pode-se observar algumas características e aplicações desta classe de polímeros.

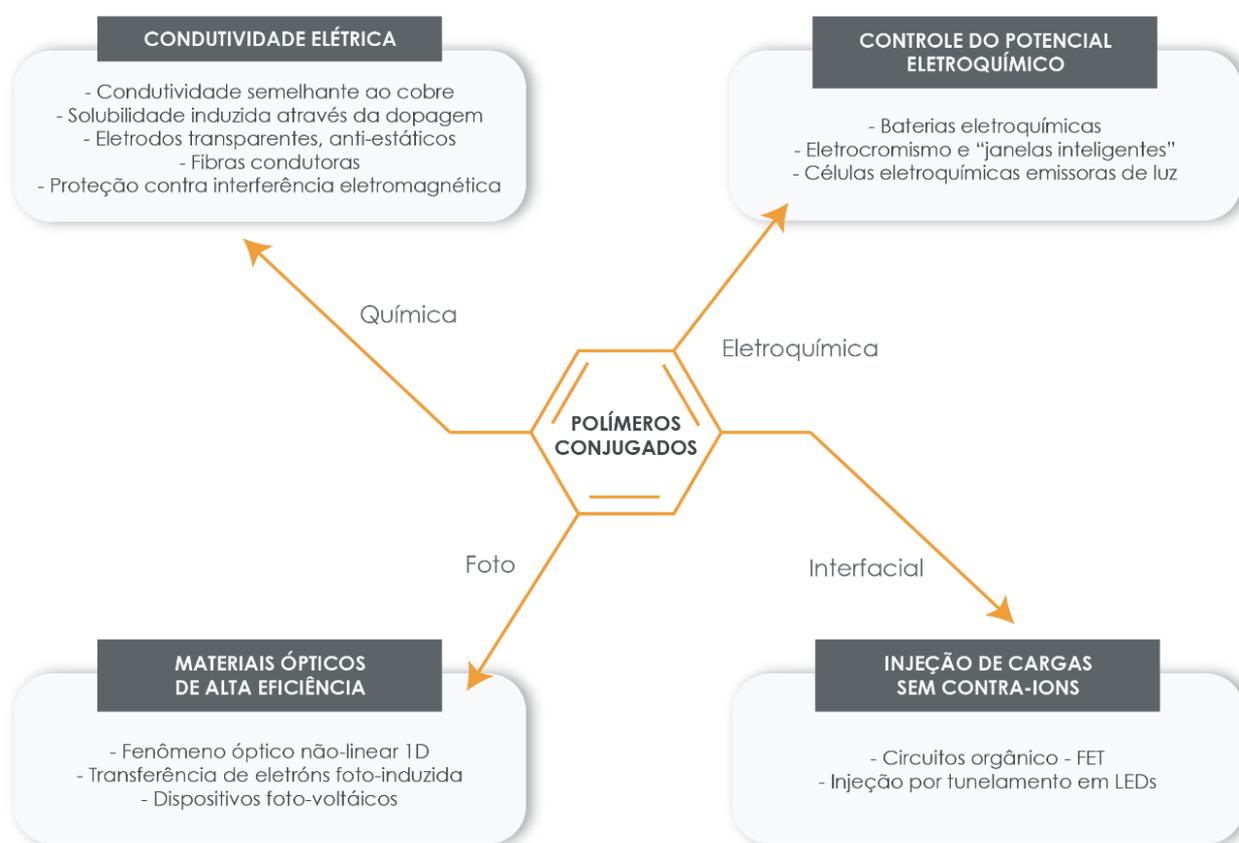


Figura 02 - Aplicações dos polímeros conjugados. Fonte: Adaptado de Rodrigues (2004).

O crescente interesse em polímeros conjugados é potencializado pela expansão de suas aplicações práticas pelo fato deles apresentarem um grande número de vantagens específicas tais como: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, além de ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura, entre outras várias características possíveis (TEHRANI et al, 2006). Fazendo um contraponto com outros materiais inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam vantagens que incluem baixo custo, leveza e boa flexibilidade (RIBEIRO e MORTIMER, 2015) possibilitando aplicações em transistores, displays, sensores, inibidores de corrosão e até aplicações na medicina. Os polímeros condutores também já são implementados na absorção de micro-ondas, baterias eletroquímicas, supercapacitores, sensores e eletrodos (KHAIRY e GOUDA, 2015).

Dentre os polímeros conjugados, a PANi e seus derivados despertam bastante interesse no meio científico devido às suas características peculiares, como o baixo custo do monômero (anilina), a facilidade de síntese, tanto na forma não condutora quanto condutora (SILVA et al, 2012). A PANi é única entre os polímeros conjugados que tem a sua condutividade facilmente controlada através do processo de dopagem e desdopagem. Estes processos são reversíveis e a condutividade deste polímero varia em algumas ordens de grandeza, possibilitando que este passe de isolante a condutor elétrico em função da dopagem protônica ou do estado de oxidação (AZEVEDO, COSTA LIMA e ARAÚJO, 1999). A PANi, quando nanoestruturada, oferece a possibilidade de um melhor desempenho devido à sua alta área de superfície específica. No entanto, ainda é difícil fabricar PANi nanoestruturada através de um processo químico simples (JIAHUA et al, 2011). Devido a propriedades como facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo de monômero e síntese, além de boa estabilidade química e ambiental e capacidade de absorver radiações eletromagnéticas (ALMEIDA et al, 2002), a PANi foi o primeiro polímero condutor a ser utilizado na prática como um revestimento antiestático, material de eletrodo para baterias de condensadores, inibidor de corrosão e detecção de material para sensores (SAPURINA e SHISHOV, 2012). Outra característica importante da PANi é a variação na condutividade, em função do nível de dopagem, da

constante dielétrica (ϵ), do tipo de dopante e do método de síntese. Sendo assim, a ampla faixa de condutividade e as diferenças na estrutura molecular devido ao uso de diferentes dopantes permitem formular absorvedores eletromagnéticos muito eficientes.

O estado médio de oxidação da PANi pode ser descrito pelo parâmetro (y) que pode variar de (y) = 1, a forma totalmente reduzida conhecida como “leucoemeraldina”, à totalmente oxidada (y) = 0, que seria a forma “pernigranilina” (MATTOSO, 1996). Quando (y) \sim 0,5, o material é referido como “base de esmeraldina” (PANi-EB) ou “sal esmeraldina” (PANi-SE) que contém um número igual de unidades quinóide e benzenóide, conforme o caso (Figura 04). A base esmeraldina é considerada como a forma mais útil da PANi devido à sua alta estabilidade à temperatura ambiente. Quando a PANi é dopada, se torna PANi-SE e apresenta alta condutividade quando tratada com ácidos fortes, tais como os ácidos clorídrico e sulfúrico ou sulfônico. A PANi pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica através de agentes dopantes doadores de prótons (MATTOSO, 1996; KANG, NEOH e TAN, 1998; FAEZ et al, 2000; DE CASTRO, 2004). É importante salientar que todas as formas da Polianilina podem ser dopadas e podem ser condutoras, porém a esmeraldina é a mais estável.

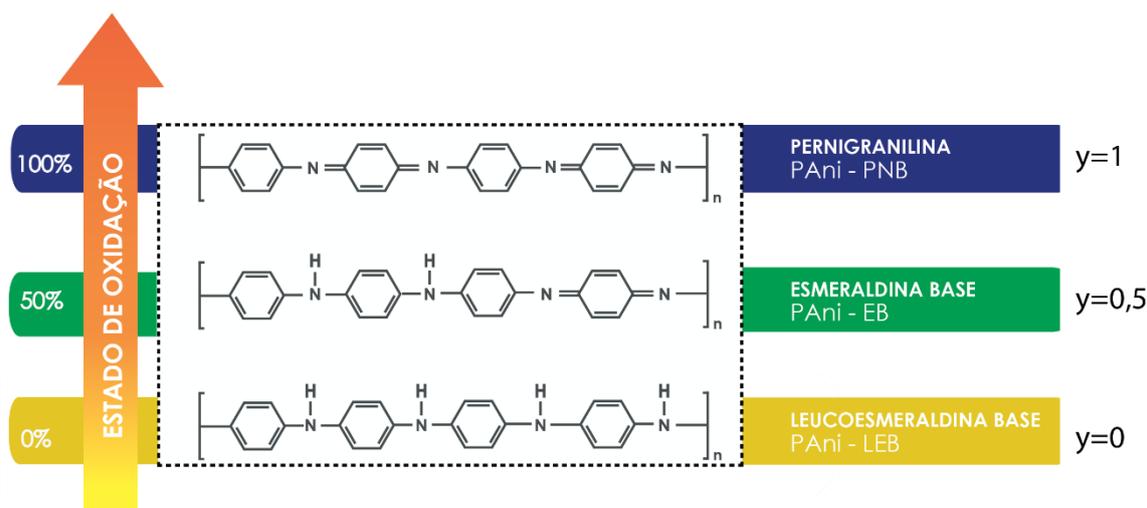


Figura 03 - Estado de oxidação da PANi. Fonte: adaptado de Pron e Rannou (2002).

A forma reduzida é a chamada leucoesmeraldina, e consiste em anéis fenilênicos unidos por nitrogênios amínicos. A PAni totalmente oxidada é denominada pernigranilina onde os anéis fenileno do tipo benzenóide estão ligados por nitrogênio imina a anéis do tipo quinóide e estão presentes em uma razão de 1:1. Na PAni parcialmente oxidada (esmeraldina) os nitrogênios imina e amina encontram-se em iguais proporções, mas a proporção de anéis benzenóides e quinóide é de 1:3 (PRON e RANNOU, 2002). Nesse caso, quando $y=0$ denomina-se Pernigranilina (oxidado), quando $y=1$, denomina-se Leucoesmeraldina (reduzido) e quando $y=0,5$ denomina-se Esmeraldina (Base- isolante e Sal - dopada - condutor)

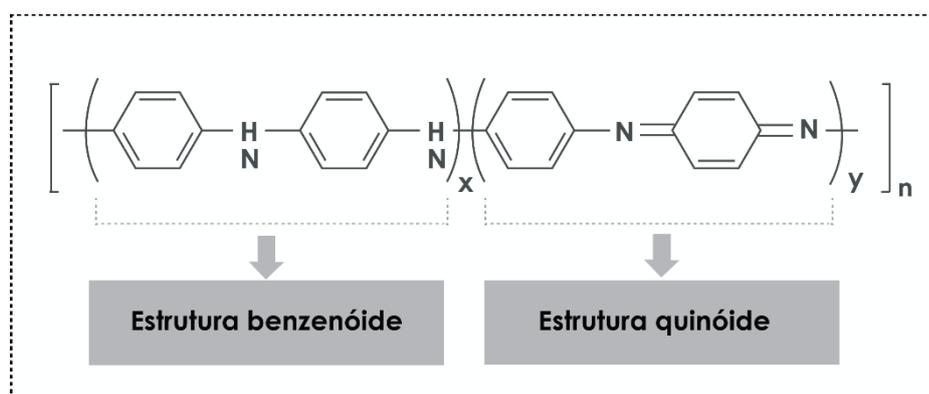


Figura 04 - Estruturas químicas da PAni (Fonte: Moutsatsou, 2017)

Apesar de muitas vantagens da PAni, discutidas na literatura, ela apresenta algumas desvantagens como baixa vida útil, porque o estado de oxidação da forma de sal de esmeraldina de PAni pode ser alterado durante o processo de carga / descarga repetitiva (KIM, PARK e KIM, 2013). Outras desvantagens da PAni estão relacionadas a insolubilidade na maioria dos solventes, além do fato de não apresentar boas qualidades mecânicas, o que reduz a sua processabilidade, limitando a sua utilização (OLIVEIRA et al, 2010). É, portanto, um desafio obter a PAni dopada e seus derivados em formas que possam ser facilmente processáveis e aplicáveis (ZEGHIOUD et al, 2015). Alguns dos impasses encontrados podem ser superados a partir da formação de blends com outros polímeros mais solúveis. Nesse sentido, o processamento do material a partir da técnica de eletrofiação pode ser uma abordagem fácil e versátil, considerando a ampla gama de

seleção de materiais, para produzir nanofibras longas e uniformes de materiais híbridos orgânicos e inorgânicos.

As propriedades da PANi tais como condutividade elétrica, morfologia, massa molar e estereoregularidade são sensíveis às condições de polimerização empregadas. Assim, a escolha do método da síntese depende da aplicação destinada ao polímero. A PANi é geralmente sintetizada através de polimerização oxidativa química ou eletroquímica do respectivo monômero de anilina em solução ácida. No entanto uma variedade de técnicas de polimerização tem sido desenvolvida e empregadas, tais como a polimerização química, polimerização iniciada fotoquimicamente e polimerização catalisada por enzimas.

Na metodologia de síntese que envolve a polimerização oxidativa a polimerização e a dopagem ocorrem simultaneamente. A polimerização química tem a vantagem de ser um processo simples capaz de produzir grandes quantidades de um polímero na forma de um pó verde escuro, com elevado grau de pureza, alta massa molecular, que em sua forma de base esmeraldina está entre 30.000 a 60.000 g/mol⁻¹ (GORDON et al, 2003), e pode ser obtido diretamente no estado dopado. Esta ocorre na presença de um agente dopante, podendo ser utilizada uma ampla variedade destes tais como MnO₂; Cr₂O₄; K₂Cr₂O₇; KMnO₄; H₂O₂; FeCl₃ e (NH₄)₂S₂O₈, sendo este último o mais empregado por apresentar melhores resultados em relação ao rendimento e a condutividade. Os ácidos mais comumente utilizados são os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄) (TRAVERS et al, 1985; MACHIDA, MIYATA e TECHAGUMPUCH, 1989; GENIÈS et al, 1990; MACDIARMID, et. al. 1994; MATTOSO, 1996)

Além das metodologias usuais de preparação da PANi (síntese via oxidação química ou eletroquímica), é possível obter PANi com características diferenciadas a partir de rotas de síntese não convencionais, tais como a polimerização por dispersão auto estabilizada e a polimerização interfacial tais como as descritas nos trabalhos de Lee et al (2005) e de Patil et al (2019). No trabalho desenvolvido por Lee et al (2005), foi sintetizada uma PANi de alta performance preparada via polimerização química em uma dispersão estabilizada e a proposta dos autores baseia-se em um sistema bifásico

heterogêneo em meio orgânico e aquoso sem o uso de quaisquer estabilizadores. Neste experimento, o resultado foi PANi com uma morfologia tipo “favo de mel” que apresenta grande porosidade e excelente processabilidade, de acordo com o autor. Patil et al (2019) realizaram a polimerização da anilina sob diferentes condições experimentais, tais como polimerização interfacial; mistura rápida em meio clorídrico (estes dois utilizando HCl como ácido dopante) e método clássico de polimerização em massa utilizando o ácido p-toluenossulfônico (PTSA).

O nosso grupo de pesquisa¹ vem trabalhando com a síntese da PANi e suas blendas e compósitos visando a obtenção de novos materiais e aplicações na área de eletroquímica. Alguns desses materiais foram sintetizados por Silva (2016) a partir da polimerização *in situ* de Anilina com argila e/ou quitosana. As várias caracterizações realizadas (FTIR, DRX, MEV, Condutividade Elétrica e técnicas espectroeletrônicas) confirmaram dados da literatura que apontam a influência do ácido dopante nas propriedades da Polianilina e seus materiais híbridos (QAZI, RAI, BOCCACCINI, 2014; BOARA e SPARPAGLIONE, 1995). Os resultados das diversas rotas de síntese aqui citadas serviram como base para o desenvolvimento deste trabalho.

3.2 Eletrofiação

A eletrofiação é um método conveniente para produzir nanofibras de polímero com diâmetros controlados da ordem de dezenas de nanômetros a micrômetros. As mantas de fibras poliméricas resultantes têm áreas superficiais altas, em torno de 1–100 m²/g (ZHANG e RUTLEDGE, 2012).

Esta técnica de processamento vem sendo bastante utilizada também por conta das vantagens significativas que têm para oferecer em comparação com outras técnicas de processamento, pois pode resolver alguns problemas comumente encontrados, como por exemplo, a restrição de materiais e a complexidade de alguns processos. Outras vantagens estão relacionadas ao aumento da área superficial, produção de

¹ LPCEIF (Laboratório de Polímeros Condutores, Eletrocromáticos e Fluorescentes)

mantas flexíveis e aumento da porosidade em escala nanométrica. No sentido do desenvolvimento das inovações tecnológicas, tem-se na técnica de eletrofiação a possibilidade de desenvolvimento de materiais com morfologias e funcionalidades desejadas e/ou inovadoras (PICCIANI et al., 2009; COSTA et al., 2012).

O resultado do processamento de uma solução por meio da eletrofiação está diretamente relacionado a vários aspectos e parâmetros do processo como um todo, sendo alguns com maior influência do que outros. A formação da membrana de nanofibras ocorre em apenas uma etapa, o que torna a técnica muito versátil, simples e de baixo custo. A necessidade de um solvente volátil como veículo de um determinado polímero em solução de fiação é um dos critérios fundamentais na eletrofiação. A seleção do solvente adequado é de suma importância na determinação da concentração crítica mínima da solução para permitir a formação de nanofibras homogêneas (DOSHI e RENEKER, 1995; TRIPATANASUWAN *et al.*, 2007; ANDRADY, 2008; QIN e WU, 2011; XUE *et al.*, 2019).

O sistema de eletrofiação em laboratório consiste basicamente de uma seringa acoplada com uma agulha metálica ou um capilar metálico que é conectada a uma fonte de alimentação de alta voltagem e um coletor metálico aterrado (Figura 05). A solução é colocada na seringa e neste caso, por gravidade é formada uma gota na ponta da agulha, que ficará distorcida em uma forma cônica (também denominada de Cone de Taylor), sob as ações simultâneas de força repulsiva, quando acionado a alta voltagem, gerando um campo eletromagnético entre a agulha e coletor. A iniciação do jato de polímero sofre então um processo de instabilidade e alongamento simultaneamente com a evaporação do solvente (RAZAK et al, 2015).

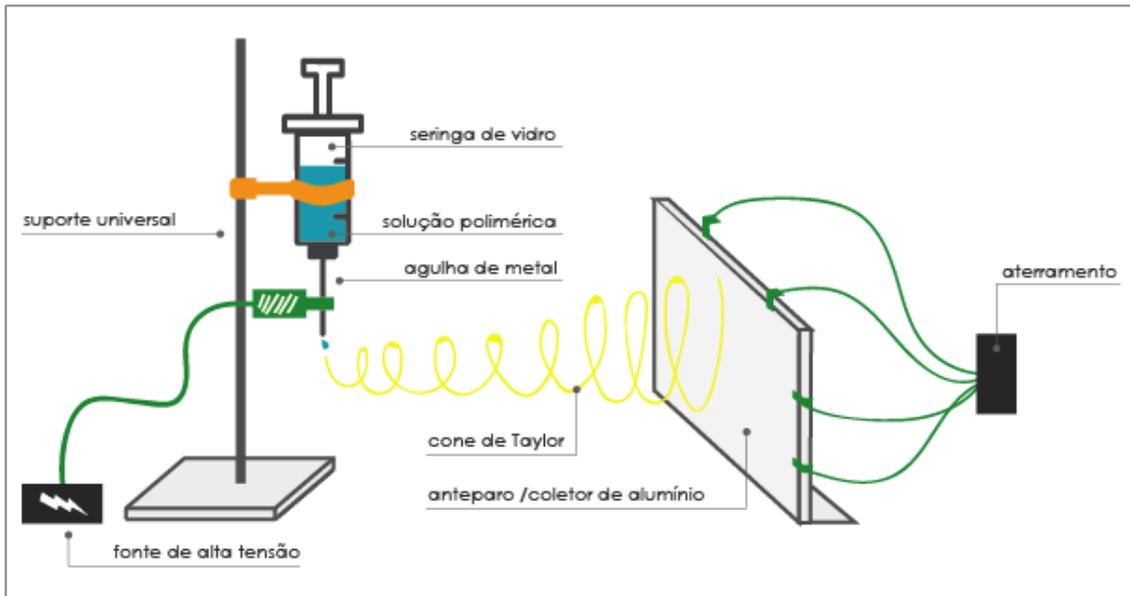


Figura 05 - Esquema gráfico da unidade de eletrospinning utilizada para este trabalho (TecNano-UFAL). Fonte: A autora (2019).

De acordo com Doshi e Reneker (1995), os principais parâmetros que devem ser investigados para a obtenção de uma membrana com fibras morfologicamente homogêneas compreendem a viscosidade, elasticidade e tensão superficial da solução, a pressão hidrostática da solução na agulha capilar, o potencial elétrico e a distância da ponta capilar até o coletor, enquanto as influências ambientais, como a temperatura da solução, a umidade e a velocidade do ar podem ser classificadas como parâmetros menores.

Alguns estudos apontam para o fato de que se o aumento da tensão for excessivo, o tempo de voo do jato polimérico entre o capilar e o coletor tem tendência a diminuir de forma a impedir o alongamento adequado do filamento, o que vai gerar nanofibras mais curtas com a presença de defeitos estruturais, como os defeitos em forma de gota (*beads*) ou falhas de formação das nanofibras (DALTON et al., 2008; PATLOLLA et al. 2010; HENRIQUES et al., 2008; SILL e RECUM, 2008). A presença destes defeitos em forma de gota ou “*beads*” (também denominados “contas” ou “pérolas”) (Figura 06), reduz a área superficial da manta eletrofiada, além de prejudicarem significativamente as propriedades físicas das nanofibras (COSTA et al., 2012).

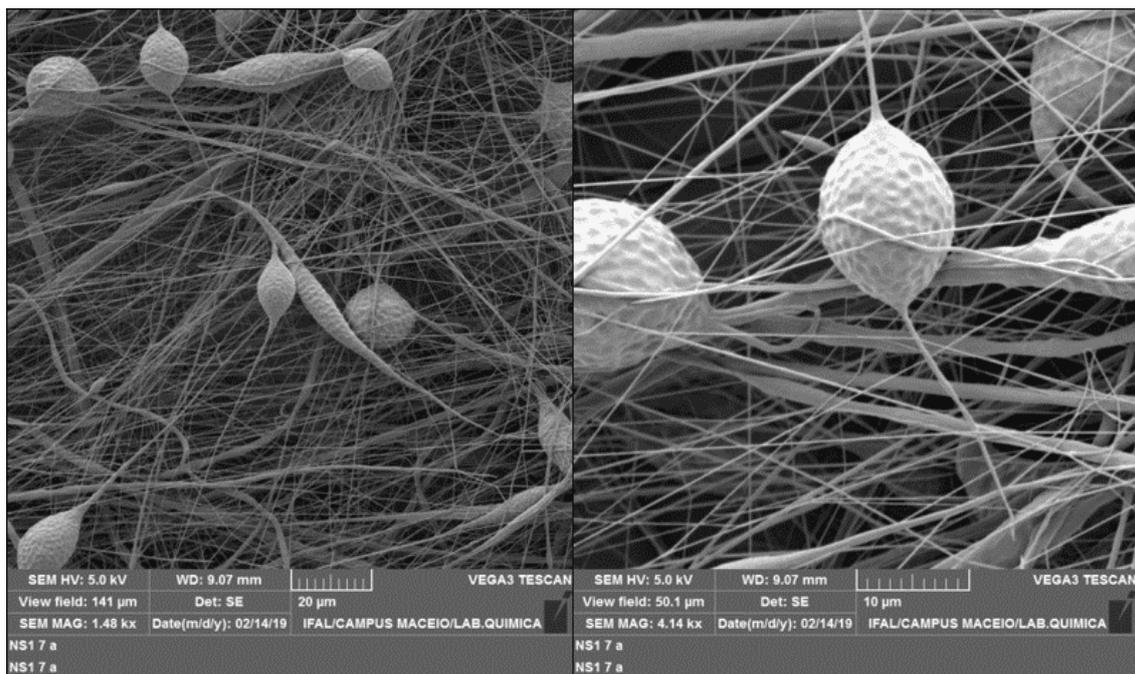
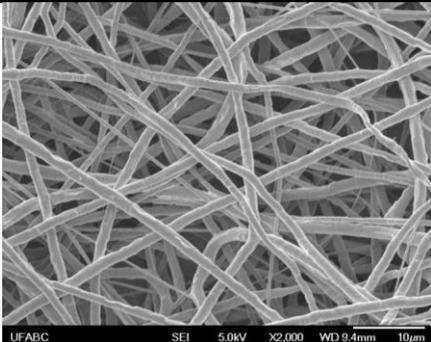
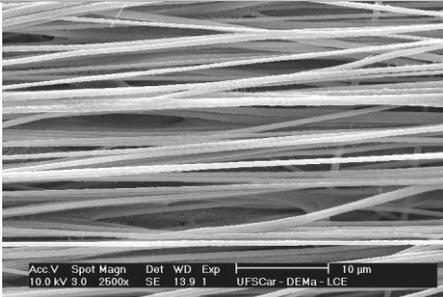
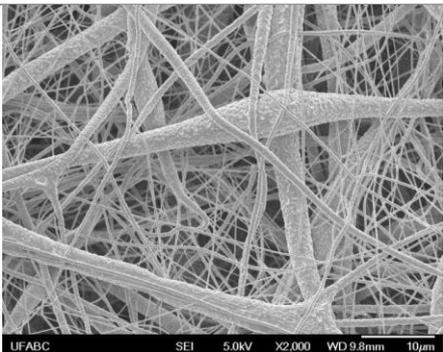
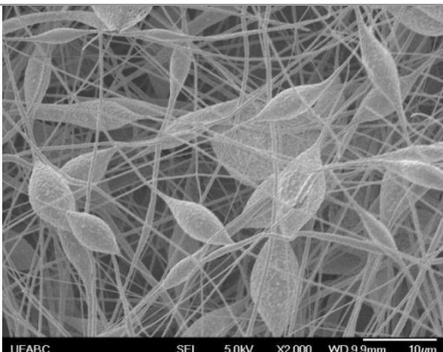
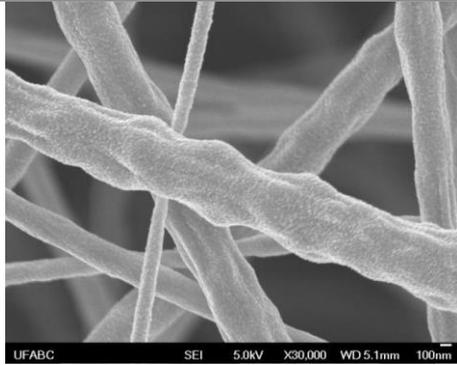


Figura 06 - MEV de nanofibras com a formação de beads. Fonte: Mazzini Jr. et al (2020)

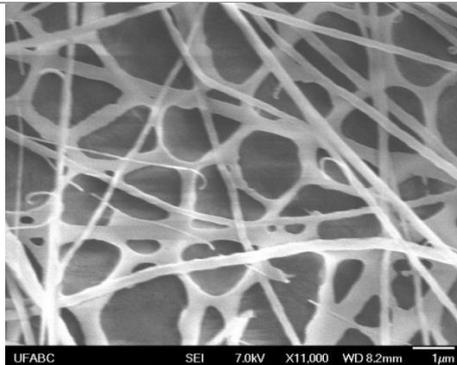
Dependendo dos parâmetros utilizados na eletrofição, podem ser obtidas fibras com morfologias e estruturas diferenciadas, tais como fibras úmidas ou secas, com ou sem *beads*, randômicas ou alinhadas, uniformes ou não uniformes, dentre outras características, conforme podemos observar nos exemplos que seguem (Tabela 01):

Tabela 01 - Exemplos de morfologias das fibras. Fontes: COSTA, L. M. M (2010) (b) e COSTA, L. M. M (2014) (a, c, d, e, f), SOUZA, D. (2013) (g)

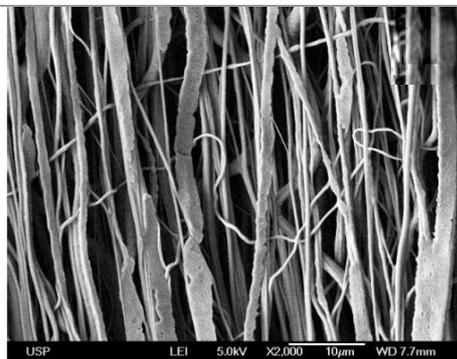
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Características
	<p>(a) Fibras randômicas. Micrografias (MEV) das amostras de PCL eletrofiadas, com solução de 9% de PCL em 3:1 clorofórmio: metanol, utilizou-se a distância de 8 cm e 12kV (c) no processamento (COSTA, L. M. M.,2014)</p>
	<p>(b) Fibras alinhadas. Mantas produzidas a 4.000 rpm utilizando a solução de PVDF com DMF e acetona (3:1) com concentração 15%, distância de 5 cm e tensão 20 kV. Neste caso, o aumento da velocidade do coletor resultou em fibras alinhadas. São utilizadas forças mecânicas causadas pela velocidade do coletor para obtenção do alinhamento das fibras formadas (COSTA, L. M. M.,2010)</p>
	<p>(c) Fibras não uniformes. Amostras de PCL eletrofiadas, com solução de 9% de PCL em 3:1 clorofórmio: acetona, utilizou-se a distância de 8 cm e 12 KV no processamento (COSTA, L. M. M., 2014)</p>
	<p>(d) Fibras com beads (ou defeitos em forma de gotas). Amostras de PCL eletrofiadas, com solução de 9% de PCL em 4:1 clorofórmio: acetona, utilizou-se a distância de 8 cm e 12 KV no processamento (COSTA, L. M. M.,2014)</p>



(e) Fibras com superfície. Mantas eletrofiadas com 2%, 15%, 30%BN em PCL utilizando os parâmetros de 8 cm de distância e 12kV de tensão (COSTA, L. M. M.,2014)



(f) Fusão entre as fibras. Amostras de PCL/BN processadas em diferentes concentrações utilizando a distância de processamento de 8 cm e tensão de 17kV. Apresentam-se aglomerados de fibras interconectadas (COSTA, L. M. M., 2014)



(g) Fibras em forma de fita. Malhas obtidas com fluxo 4mL/h e velocidade de 10,2 m/s. Solução de PCL dissolvido em clorofórmio (CHCl₃) e N, N-dimetilformamida (DMF). Razão 9:1 v/v. Frequência rotacional acima de 3000 rpm. (SOUZA, D., 2013)

A seguir uma tabela resumo adaptada de Sill (2008) e Nezarati (2013) com as principais tendências de efeitos causados pelos parâmetros de eletrofiação.

Tabela 02 - Efeito dos parâmetros de processo e solução na morfologia da fibra. Fonte:
Adaptado de Sill (2008) e Nezarati (2013).

Parâmetros do processo	Efeito na morfologia da fibra
Maior voltagem aplicada	Inicialmente o diâmetro da fibra é menor e depois maior (inconstante)
Maior distância entre a agulha e o coletor	Diâmetro da fibra menor (defeitos em forma de gota podem ocorrer se essa distância é muito curta)
Maior quociente de vazão	Diâmetro da fibra maior (defeitos em forma de gota podem ocorrer se o quociente de vazão é muito grande)
Parâmetros da solução	Efeito na morfologia da fibra
Massa molecular do polímero	Aumentando a massa molecular do polímero pode resultar na diminuição de defeitos em forma de gota.
Maior concentração do polímero (maior viscosidade)	Diâmetro da fibra maior (dentro de uma faixa ótima)
Maior condutividade da solução	Diâmetro da fibra menor (distribuição de diâmetro largo)
Constante dielétrica do solvente	O aumento da constante dielétrica do solvente pode resultar na diminuição da formação de defeitos em forma de gota.
Volatilidade do solvente	As fibras podem apresentar microtextura (poros ou superfície rugosa) o que aumenta a área de superfície.

Assim, percebe-se que os parâmetros do processo, da solução e do ambiente exercem diversos efeitos na formação das fibras poliméricas bem como na morfologia

dessas. Nos próximos tópicos, alguns dos parâmetros mais importantes do processo serão detalhados.

3.2.1 Parâmetros da Eletrofiação

a) Efeitos das propriedades do solvente

A necessidade de um solvente volátil como veículo para um determinado polímero em solução de fiação é um dos critérios fundamentais na eletrofiação pois determina em grande parte as propriedades da solução de eletrofiação. A escolha do solvente é importante na determinação da concentração crítica mínima da solução para permitir a transição da eletropulverização (*electrospray*) para a eletrofiação (*electrospinning*), afetando significativamente a capacidade de fiação da solução e a morfologia das nanofibras. Pode-se observar na tabela a seguir as propriedades de alguns solventes e os resultados que eles podem gerar na morfologia das fibras, com base em diversas pesquisas analisadas:

Tabela 03 - Propriedades dos solventes relacionados com a morfologia das fibras eletrofiadas.

Fonte: Adaptado de Pillay et al (2013)

Solvente	Ponto de Ebulição (°C)	Outras propriedades	Morfologia da fibra	Referência
Clorofórmio	61.2	Baixa constante dielétrica, alta tensão superficial	Com defeitos em forma de gota (<i>beads</i>) e diâmetro grande	Meechaisue et al, 2006; Yang et al, 2004
Metanol	64.7	Alta viscosidade intrínseca	Com defeitos em forma de gota a uma concentração muito baixa de polímero, suave em maior concentração	Son et al, 2004
Ethanol	78.3	Baixa tensão superficial, alta viscosidade intrínseca	Diâmetro grande e suave (fibras com superfície lisa)	Fong, Chun e Reneker, 1999; Yang et al, 2004; Son et al, 2004
DMF	153	Momento de dipolo alto, alta condutividade, baixa viscosidade	Suave e frisada, redonda	Son et al, 2004; Jarusuwannapoom, Hon grojjanawiwat e Jitjaichamet, 2005

intrínseca				
NMP	202	Pressão de vapor: 0,29mm/Hg (20°C) - Constante dielétrica: 32,55 (20°C) - Densidade: 1,028 g/ml	Nanofibras com morfologia de superfície lisa	X.Qin, D. Wu (2011)
DMSO	189	Pressão de vapor: 0,417 mm/Hg (68 ° F (20 ° C) - Constante dielétrica 46.7 - Densidade: 1.1004 g/ml Líquido	Não formam fibras * Fibras com superfície totalmente porosa **	* Moutsatsou (2017) ** Haider, Haider e Kang (2018)
THF	66	Momento de dipolo alto, boa condutividade	Densidade de poros alta e com defeitos em forma de gota, tipo fita.	Zong et al, 2002; Jarusuwannapoom, Hon- grojjanawiwat e Jitjaichamet, 2005

- [Parâmetros de solubilidade](#)

A escolha do conjunto polímero-solvente é uma questão importante. Para tanto, é necessário ter conhecimento de quais solventes podem ser utilizados para a dissolução do(s) polímero(s) desejado(s). É importante que a solução a ser eletrofiada seja homogênea para que o processo seja estável e a manta de nanofibras seja uniforme (SUN, BOLUK E AYRANCI, 2015).

- [Ponto de ebulição](#)

O ponto de ebulição do solvente é um parâmetro importante, pois afeta a taxa de evaporação deste durante o percurso do jato em direção ao coletor. Os solventes com ponto de ebulição muito alto provavelmente não irão evaporar completamente antes que o jato alcance o coletor e isso pode causar o achatamento das nanofibras após o impacto neste, resultando em morfologias de fibras tipo fita ou pode causar fusão de fibra no ponto de contato entre elas ou até mesmo perda completa da morfologia da fibra (LANNUTTI et al, 2007). Por outro lado, o uso de solventes com ponto de ebulição

muito baixo pode causar evaporação muito rápida na ponta da agulha, causando bloqueio da agulha e rompimento do processo (PILLAY et al, 2013).

- *Constante dielétrica*

De acordo com Moutsatsou (2017), os solventes com maior constante dielétrica irão separar melhor as espécies eletrolíticas e resultarão em solução com maior densidade de carga livre, melhorando a condutividade, o que é essencial para o início do processo de eletrofiação. Inversamente, um composto que não possui carga eletrostática se dissolverá melhor em um solvente com baixa constante dielétrica.

- *Condutividade*

Para Moutsatsou (2017) os parâmetros afetados pela condutividade da solução são a densidade da carga superficial e o campo elétrico tangencial que determina a formação do cone de Taylor e o jato linear ejetado. De uma forma geral, a densidade de carga do volume líquido é proporcional à condutividade da solução. À medida que a densidade de carga líquida aumenta, os defeitos em forma de gota (*beads*) tornam-se menores, enquanto as fibras se tornam mais finas. Conforme Costa (2014) a condutividade de uma solução polimérica afeta o estiramento das fibras no decorrer do processamento, assim, uma elevada condutividade implica num transporte de cargas maior ao longo do jato, e conseqüentemente um melhor estiramento, redução do diâmetro das fibras e aumento da área de deposição no coletor.

b) Efeito das propriedades da solução

Os parâmetros da solução detalhados a seguir são interdependentes e em muitos estudos têm-se mostrado difícil isolar o efeito de cada uma no processo de eletrofiação, pois é muito difícil variar um deles e manter os outros fixos na tentativa de aprofundar o entendimento de seus efeitos no processo. Por exemplo, aumentar a concentração de uma solução levará ao aumento de sua tensão superficial e viscosidade. Se o polímero usado estiver conduzindo, a condutividade também seguirá a mesma tendência. Em muitos estudos, geralmente um dos três parâmetros (concentração, viscosidade e tensão superficial) são medidos e estudados e qualquer efeito e conclusão é atribuído a essa variável específica (MOUTSATSOU, 2017).

- **Concentração**

A concentração do polímero é um dos parâmetros que determinam a eletrofiabilidade de uma solução. Para cada sistema de polímero há um limiar de concentração acima do qual ocorrem enredamentos de cadeias poliméricas suficientes para assegurar a eletrofiabilidade em vez de “eletro-pulverização” (*electrospray*) (SILL E VON RECUM, 2008; IZWAN et al, 2015; WANG e LIN, 2006). De acordo com Costa (2009) ao aumentar a concentração do polímero obtém-se uma mistura de gotas (*beads*) e fibras, caracterizando a transição entre os processos *electrospray* e eletrofiação.

- **Viscosidade e massa molecular do polímero**

A produção de nanofibras requer uma concentração da solução polimérica com uma dada massa molecular e concentração, que forneça uma viscosidade adequada. Estudos de Torres-Giner et al (2008) concluíram que a viscosidade da solução está entre os parâmetros mais importantes que afetam a eletrofiação e a morfologia final da nanofibra. A viscosidade é geralmente estudada em conjunto com a elasticidade quando as propriedades reológicas de uma solução de polímero são examinadas. As forças viscoelásticas resistem a mudanças rápidas na forma e suportam a formação de fibras com superfícies lisas e menos defeitos (MOUTSATSOU, 2017). Viscosidade muito baixa pode resultar em *electrospray*, enquanto no outro extremo, uma viscosidade demasiado elevada, dificulta o estiramento e provoca a rápida evaporação do solvente, impedindo a formação de fibras ultrafinas (COSTA, 2014).

Com relação a massa molecular do polímero que vai ser eletrofiado, pode-se observar que esse está diretamente ligado à viscosidade da solução polimérica e à tensão superficial. De acordo com Moutsatsou (2017), quanto maior a massa molecular do polímero, melhor entrelaçamento da cadeia é alcançado, sendo assim, mais viável realizar eletrofiação em baixas concentrações.

- **Tensão da superfície**

Tensão superficial é a medida da energia coesiva em excesso presente em uma interface gás/líquido (COSTA, 2014). A tensão da superfície de uma solução é uma das propriedades mais importantes para determinar a eletrofiabilidade de uma solução. De

modo geral, este parâmetro vai determinar se é possível eletrofiar ou não uma solução. Para que o processo seja iniciado, é preciso que a tensão superficial seja vencida pela repulsão eletrostática. Estudos de Yu, Fridrikh e Rutledge (2006) e de Dong et al (2004) afirmam que é mais provável que uma alta tensão superficial resulte em *electrospray* (jatos de gotas, sem a formação de fibras) e que uma tensão superficial baixa (com a aplicação de um campo elétrico mais baixo) favoreça a formação de fibras. Costa (2014) indica que para uma viscosidade mais elevada, a tendência das moléculas do solvente é de se disporem ao redor das moléculas de polímero, evitando a formação de aglomerados. O valor da tensão superficial de uma solução é atribuído principalmente à seleção do solvente e, secundariamente, à concentração do polímero. Portanto, as alterações na tensão superficial devem ser consideradas em conjunto com as mudanças na viscosidade ao avaliar um sistema solvente para uma solução de eletrofiação.

c) Efeito dos parâmetros do processo

- *Tensão aplicada*

A tensão aplicada tem como função o fornecimento de carga necessária para a solução e produzir um campo elétrico entre a agulha e o anteparo, que são responsáveis pela formação do cone de Taylor e pelo início do processo de formação das fibras. A tensão é intrinsecamente relacionada à morfologia das fibras formadas, pois o potencial elétrico aplicado (e o respectivo campo elétrico formado) vão determinar a aceleração e o estiramento das fibras formadas. De acordo com Costa (2014), aumentar o potencial e a distância da agulha metálica para o anteparo, com um campo elétrico que não varia, vai favorecer um maior estiramento da solução, devido ao aumento da corrente e das forças de Coulomb repulsivas no jato, o que vai ocasionar a diminuição do diâmetro das fibras. Segundo Ramakrishna (2005), o aumento do campo elétrico aumenta a aceleração do jato, diminuindo o tempo de voo das fibras o que vai resultar na não evaporação total do solvente.

- *Coeficiente de vazão*

Para o coeficiente de vazão, de acordo com Moutsatsou (2017) há um consenso que, de forma geral, o aumento deste pode resultar num aumento do diâmetro das

nanofibras, na porosidade e em alguns casos, na formação de defeitos em forma de gota. Uma taxa de fluxo alta normalmente causaria uma evaporação mais lenta do solvente, o que resultaria em uma secagem incompleta. Por outro lado, uma baixa taxa de fluxo resulta em nanofibras mais finas, com diâmetro menor e maior homogeneidade, o que é ocasionado pelo aumento da densidade de carga volumétrica. De acordo com Pillay et al (2013) e Yang et al (2006) em altas taxas de fluxo a corrente no jato é aumentada enquanto a densidade de carga da superfície é diminuída, resultando em menos chicoteamento e alongamento.

- [Distância da agulha para o coletor](#)

Um dos parâmetros que influencia diretamente no processo de eletrofiação é a distância da agulha para o anteparo. O tempo de evaporação adequado para o solvente é o que vai possibilitar a formação das fibras livres e esse tempo vai depender da distância e também da aceleração causada pelo campo eletrostático. De acordo com Costa (2014), se essa distância for reduzida, a força exercida pelo campo elétrico será maior, para um mesmo potencial, e por sua vez também será a aceleração do jato para o coletor. Como consequência o tempo de evaporação de solvente poderá não ser suficiente e as fibras poderão fundir-se umas às outras no anteparo. Outra questão a ser observada é que o aumento da distância provoca a diminuição do campo elétrico e da aceleração, resultando no aumento do tempo de voo das fibras e diminuição do estiramento destas.

- [Tipo, forma e tamanho do coletor](#)

Outro parâmetro que influencia no processo de eletrofiação, principalmente no tocante a morfologia das fibras é o anteparo (coletor) utilizado. Existe na literatura a descrição de diversos tipos, formas e mecanismos para os anteparos utilizados neste processo. Sadatmousavi, Mamo e Chen (2012) relatam a coleta de fibras orientadas aleatoriamente em um anteparo fixo, coberto com folha de papel alumínio. Feng et al (2002) mostram uma tentativa de obter nanofibras depositadas em orientação alinhada, já que o jato de eletrofiação se mostrou sensível a pequenas diferenças no perfil do campo elétrico. Porter, Henson e Popat (2009) apresentam a formação de nanofibras

padronizadas/texturizadas através da utilização de um anteparo condutor com superfície texturizada, como tela de arame ou grade. Além disso, nanofibras alinhadas também foram coletadas com sucesso usando um coletor de disco giratório em vez do coletor estacionário. O ajuste da velocidade de recolhimento do coletor de disco giratório provou que o alinhamento da fibra era uma função direta da velocidade do disco giratório. Costa (2009) apresenta a construção e operação de um coletor de alumínio em forma de disco acoplado a um motor com elevada velocidade de rotação (cerca de 3000 rpm) que permitiu o processamento por eletrofiação de fibras uniaxialmente orientadas e com dimensões adequadas para aplicações tecnológicas.

- *Configuração do coletor*

Foram estabelecidos vários tipos de disposição da configuração de eletrofiação, tais como horizontal e vertical. Para cada tipo de arranjo, o posicionamento dos componentes é diferente. Para um uso em pequena escala de laboratório, a configuração vertical (descendente) ou horizontal da eletrofiação são as mais favoráveis devido à otimização simples e ao monitoramento operacional. A maioria dos trabalhos de pesquisa sobre as nanofibras de eletrofiação, concluídas nas universidades, é baseada em um arranjo simples. Uma das principais questões a serem observadas nestes casos é a taxa de transferência limitada obtida pelo uso de tal sistema. Para aplicações industriais, apesar do alto valor agregado dos produtos, a baixa taxa de produção (na ordem de décimos de gramas por hora) do aparelho de eletrofiação básica representa uma grande restrição (MOUATSOU, 2017).

- d) Efeitos dos Parâmetros ambientais*

- *Umidade*

A umidade relativa do ambiente pode afetar o processo de eletrofiação de várias maneiras. Primeiro, pode diminuir a taxa de evaporação do solvente, favorecendo a formação de fibras mais finas. De acordo com Tripatanasuwan, Zhong e Reneker (2007); De Vrieze et al (2009); Yan e Gevelber (2015); Ahmed, Lalia e Hashaikeh (2015) a umidade muito alta pode fazer com que o solvente não evapore completamente

durante todo o processo formando poros circulares na superfície da fibra. De acordo com Costa (2014), a baixa taxa de evaporação do solvente pode levar também a fusão das nanofibras, aumentando o seu diâmetro médio.

- **Temperatura**

A temperatura do ambiente tem efeito na taxa de evaporação do solvente e, conseqüentemente, na viscosidade da solução. Assim, a temperaturas mais baixas, demora mais tempo para o jato se solidificar, continuando o alongamento do jato, produzindo fibras mais finas. O segundo efeito é a rigidez das cadeias poliméricas. As cadeias de polímero se movem mais livremente a temperaturas mais altas, resultando em menor viscosidade da solução e tensão superficial. Conforme De Vrieze et al (2009) e Mit-uppatham e Supaphol (2004), o estiramento do jato de polímero ocorre devido à predominância da força elétrica de estiramento sobre a tensão superficial e as forças viscoelásticas da solução de polímero, o que é facilitado quando estas diminuem. Portanto, com temperaturas mais altas podem produzir maior taxa de alongamento e, como resultado, fibras mais finas em alguns casos.

3.2.2 PAni e Eletrofição

Combinados com a alta condutividade elétrica de polímeros conjugados, as mantas condutoras de fibras eletrofiadas são promissoras para uma variedade de aplicações, visto que o material quando eletrofiado, aumenta a sua área superficial e assim as propriedades elétricas podem ser potencializadas. Algumas aplicações observadas na literatura estão relacionadas com tecidos multifuncionais ² (RENEKER et al, 2007), sensores resistentes (WANG et al, 2002), superfícies flexíveis reversíveis hidrofóbicas (KRUPENKIN et al, 2007), fotovoltaicos orgânicos (HOTH et al, 2007), *scaffolds* para engenharia de tecidos (SALGADO, COUTINHO E REIS, 2004) e substratos condutores para funcionalização e modificação de superfícies (SCHREUDER-GIBSON et al, 2003; MA et al, 2007).

² Tecidos com capacidade de detectar e reagir a diferentes estímulos

As técnicas e resultados que envolvem a eletrofição e os polímeros condutores (em especial a PANi) são variados. Há ainda relatos na literatura sobre uma variedade de propostas de aplicações de micro/nanoestruturas de PANi, tais como micro/nanotubos (ZHANG et al, 2004; DING et al, 2008), nanofios / fibras (DING, WAN e WEI, 2007; DING et al, 2010; YAN et al 2009), microesferas ocas (ZHANG e WAN, 2003, ZHANG, WAN e WEI, 2006). Porém, as nanofibras oriundas do processo de eletrofição da PANi receberam muita atenção devido às suas propriedades superiores quando comparadas ao filme convencional (*casting*) da PANi (VIRJI et al, 2004; WANG et al, 2004; HUANG, 2006). A Polianilina processada por meio da eletrofição apresenta algumas aplicações potenciais, incluindo dispositivos elétricos (HUANG, 2006), sensores e atuadores (DENSAKULPRASERT et al, 2005; GAO, SANSINENA e WANG, 2005), baterias recarregáveis (GHANBARI et al, 2007), dispositivos de blindagem eletromagnética e revestimento anticorrosivo (HUANG e KANER, 2004).

Outro ponto que foi observado é com relação à crescente pesquisa envolvendo esses campos, visto que as nanofibras mostraram grande potencial em diferentes aplicações graças às especificidades das nanofibras eletrofiadas, que podem apresentar comprimento que pode chegar a quilômetros (FRENOT e CHRONAKIS, 2003), grande área superficial e porosidade ajustável, (ZHANG et al, 2005; WELLE et al, 2007; BOGNITZKI et al, 2001; LUU et al, 2003) topografia tridimensional (3D), (SAMBAER, ZATLOUKAL e KIMMER, 2010; 2011; DHANDAYUTHAPANI et al, 2012; PAGLIARA et al, 2009) e propriedades funcionais variadas. (YANG, HONG e DONG, 2012).

Para facilitar o processamento é preferível que a solução eletrofiada seja uma blenda de PANi com outro polímero (de processabilidade mais fácil) pois este vai auxiliar na formação da nanofibra de PANi e também atuar como suporte para esta (PICCIANI et al, 2008). Pode-se citar como por exemplo a poli ((ϵ - caprolactona) (PCL). A poli (ϵ - caprolactona), ou policaprolactona (PCL) é um polímero semicristalino sintético biocompatível que, de acordo com Amass, Amass e Tighe (1998) apresenta um caráter hidrofóbico (o que resulta em baixa molhabilidade) e faz parte da família dos poliésteres alifáticos. Em 1958, foi descrita a primeira síntese do PCL, que se deu através da polimerização por abertura do anel proveniente do monômero de ϵ -caprolactona, pela

de Etila, Dimetilformamida, Acetonitrila e é insolúvel em Álcool, Éter de Petróleo e em Éter Dietílico (SINHA, 2004). De acordo com Schueren et al. (2011), o solvente utilizado com maior frequência nos processos de eletrofição com PCL é o Clorofórmio, porém o resultado geralmente é de fibras na faixa de microescala. Os autores propõem a utilização de uma solução de ácido acético e ácido fórmico, que é a opção mais utilizada, pela rapidez do processamento. O resultado do processo proposto foram nanofibras com um diâmetro 10 vezes menor que o solvente clorofórmio. Além disso, condições estacionárias puderam ser obtidas, permitindo assim a eletrofição de maneira estável e reprodutível. Ainda, os estudos de Tam et al (2005), Pektok et al (2008); Wang et al (2009) apontam que a adição de Metanol e etanol à solução de clorofórmio melhoram a eletrofiabilidade. O PCL e seus copolímeros demonstraram essa utilidade ao serem utilizados com sucesso em eletrofição, fição por gravidade, separação de fases (WILLIAMSON e COOMBES, 2004), fabricação de forma livre (HUTMACHER, SITTINGER e RISBUD, 2004; HUTMACHER e COOL, 2007) e micropartículas (COCCOLI, et al, 2008; LUCIANI et al, 2008).

Analisando a literatura, observa-se que a combinação de PCL com outros polímeros com propriedades específicas pode, portanto ser muito relevante e contribuir para o desenvolvimento de materiais inovadores. Estudos de Low et al (2014) mostram mantas de nanofibras compostas por PAni e PCL sintetizadas e processadas para estudos de detecção de gás. Devido à sua insolubilidade em água, o PCL foi selecionado como o polímero de apoio à PAni para fornecer estabilidade estrutural no ar úmido. Os dados demonstram claramente a progressão dos trabalhos de pesquisa associados às nanofibras de PAni obtidas por meio de eletrofição e o aumento no número de patentes para diversas aplicações demonstram o reconhecimento do processo de eletrofição (LONG et al, 2011).

4 - Materiais e métodos

Este tópico foi dividido em três partes, sendo a primeira referente a síntese da PANi (4.1) e a segunda sobre o processamento por eletrofiação (4.2) e a terceira parte sobre as técnicas de caracterizações (4.3).

4.1 Síntese da PANi

Os reagentes e solventes utilizados para as sínteses realizadas nesta pesquisa foram: Persulfato de Amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), Anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) destilada, Ácido Clorídrico (HCl - 1mol/L), Clorofórmio (CHCl_3), Hidróxido de sódio (NaOH) das marcas Sigma Aldrich, Vetec e Synth, e todos com grau P.A.

A anilina foi destilada antes de ser utilizada nas sínteses aqui descritas. A destilação ocorreu com auxílio de um forno de vidro Kugelrohr sob vácuo à temperatura constante de 98°C, sob rotação constante (50 rpm), o material recolhido foi utilizado nas sínteses das amostras de PANi.

Todas as etapas da síntese foram efetuadas em pressão e temperatura ambiente. O ácido clorídrico e o persulfato de amônio foram diluídos (1,0 mol/L e 0,4 mol/L, respectivamente), enquanto que o clorofórmio foi utilizado conforme recebido do fornecedor. As soluções preparadas foram misturadas a partir de um processo de gotejamento lento – oxidação controlada (durante 2 horas) sob resfriamento (aproximadamente -10°C) e mantido sob agitação por 24 horas. Após a filtração, parte do material resultante (pó) foi desdopado em meio básico (com NaOH), filtrado e colocado no dessecador com sílica ativada para sua secagem. O processo experimental se deu da seguinte forma:

- **Solução 1:** Em um balão de reação foi adicionado 10 mL de HCl (1,0 mol/ L) e em seguida foi adicionado 1,0 mL de anilina e por último 0,5 mL de clorofórmio. O material ficou sob agitação constante e sob o resfriamento (~-10°C).

- **Solução 2:** Em um funil de adição foi dissolvido 3,0 g de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), em 40 ml de HCl (1,0 mol/ L). A solução 2 foi adicionado por gotejamento à solução 1 sob agitação e resfriamento durante duas horas aproximadamente. Após esse período fechou-se o balão com tampão de borracha e deixou sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente.

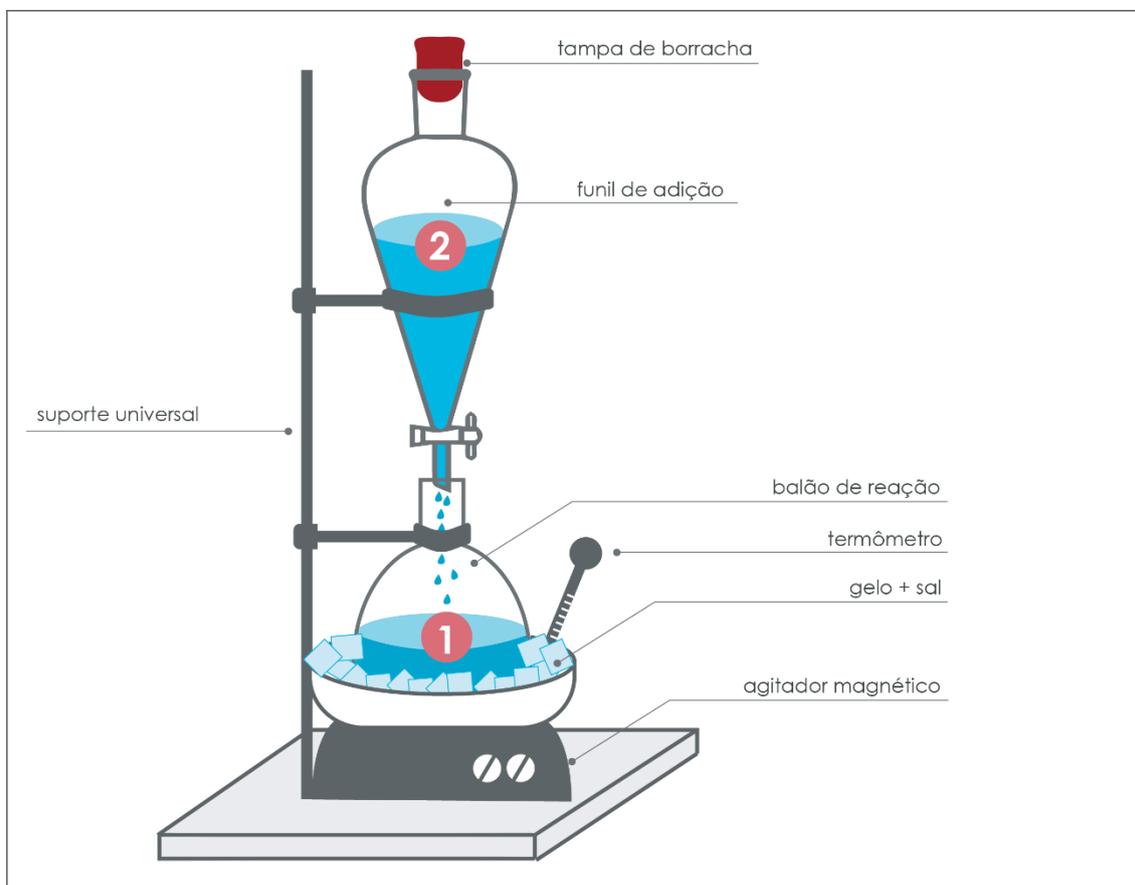


Figura 07 - Esquema gráfico da síntese da PANi. Fonte: a autora (2019)

Após esse período, o pó obtido foi filtrado em um kitassato + funil com papel filtro e com o auxílio da bomba de vácuo e lavada com água destilada. O material obtido foi colocado no dessecador com sílica ativada.

O processo de desdopagem da PANi foi realizado por tratamento de 0,4g do produto com uma solução de NaOH (1%) sob agitação, durante 24 horas (SILVA, 2013). Após esse período, material obtido foi filtrado com o auxílio de um funil de Büchner com papel filtro em um kitassato ligado a uma bomba a vácuo e lavada sucessivamente

com água destilada até remoção de todas as impurezas (oligômeros). A PANi desdopada foi colocada em um dessecador com sílica por 24 horas. Com o pó resultante da síntese foram preparadas pastilhas de PANi dopada e desdopada utilizando prensa hidráulica e pastilhador (marca: Specac 13mm DIE. Pt. No 3000 - 8 toneladas).

4.2 Eletrofiação

O sistema de eletrofiação montado para o processamento das nanofibras foi constituído por uma fonte de alimentação de alta tensão (marca Faíscas - tensão até 20 KV), ligada a uma agulha metálica (espessura 1.2 mm/1.5 mm) acoplada a uma seringa de vidro (5 ml), colocada em posição vertical e presa a um suporte universal, a partir de uma garra com mufa. Para receber as fibras, foi utilizado um coletor imóvel de alumínio aterrado e recoberto por uma folha de papel alumínio (o papel alumínio foi substituído a cada repetição do processo de eletrofiação) e foi usada uma distância de trabalho de 12 cm entre a ponta da seringa e o coletor. O tempo médio de eletrofiação para cada amostra foi de 20 segundos e a quantidade de solução utilizada em cada tentativa foi de aproximadamente 1,5 mL.

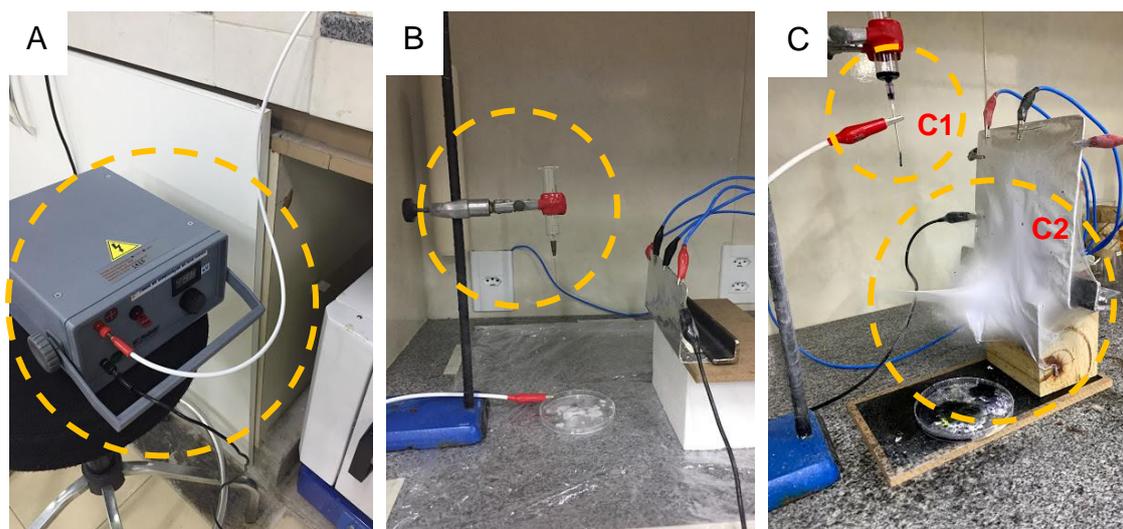


Figura 08 - Sistema de eletrofiação A) Fonte de alimentação de alta tensão; B) Seringa de vidro com agulha metálica presa a um suporte universal/ Anteparo aterrado; C) c1 -Agulha de metal ligada a fonte de alimentação de alta tensão e c2-Manta eletrofiada no anteparo aterrado.

Fonte: A autora (2019)

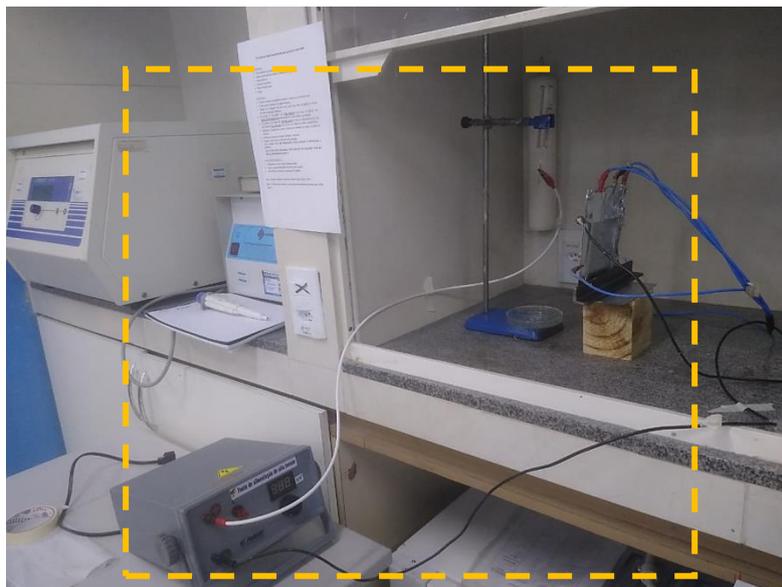


Figura 09 - Sistema de eletrofição Laboratório TecNano – UFAL. Fonte: A autora (2019)

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

Os reagentes utilizados para as soluções eletrofiadas foram a Policaprolactona (PCL) de massa molar ($M_w=70.000 \text{ g/mol} - 90.000 \text{ g/mol}$), adquirida da Sigma Aldrich na forma de pellets, sendo armazenada em temperatura ambiente; Poli (óxido de etileno-epicloridrina) (P(EO-EPI), proporção de co-monômero = 21:4, massa molecular = $1300000 \text{ g mol}^{-1}$) produzido por Daiso Co., Ltd. (Osaka, Japão); PVA (Álcool Polivinílico P.S – $(C_2H_4O)_n$), de massa molar = 30.000 a 50.000 g/mol da marca Êxodo Científica. Todos utilizados como recebidos.

Foram preparadas 10 soluções utilizando a Polianilina (PAni) em 3 variações para as tentativas de eletrofição, sendo elas: **a)** PAni sintetizada pelo modo convencional; **b)** PAni com Quitosana (SILVA et al, 2016) e **c)** PAni sintetizada por meio da síntese – oxidação controlada.

Para as sínteses **(a)** e **(b)**, todos os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos da Aldrich, Vetec e Synth, todos com grau P.A. Foram eles: Anilina ($C_6H_5NH_2$) da marca Synth (destilada antes do uso), Persulfato de Amônio $(NH_4)_2S_2O_8$, Ácido

Clorídrico (HCl) e Dimetilsulfóxido (DMSO) ((CH₃)₂SO). A Quitosana (C₆H₁₁O₄N)_n, foi obtida da Acros Organics. Para a síntese da PANi **(a)**: 1,0 mL de anilina recém destilada foi dissolvida em 10,0 mL de HCl 1,0 mol /L e a solução foi resfriada a -10 °C. Uma solução contendo 3,0 g de (NH₄)₂S₂O₈ dissolvido em 40 mL de HCl 1,0 mol /L foi vertida lentamente na solução de monômero, sob agitação vigorosa. A temperatura da reação foi mantida a -10 °C por 2 horas. A PANi-quitosana **(b)** foi obtida pela adição 0,5 g de quitosana a 50 mL de HCl 0,1 mol /L e a solução resultante foi agitada por 2 horas. Em seguida, 1,0 mL de anilina foi adicionado à solução e a mistura foi agitada por 1 horas. A terceira amostra de PANi (c) foi sintetizada conforme descrição no tópico 4.1 deste capítulo.

Os solventes utilizados para a preparação das soluções a serem eletrofiadas foram Clorofórmio P.A. ACS (CHCl₃) fornecido pela Synth, N-metilpirrolidona (NMP), fornecido pela Sigma Aldrich, DMSO - Dimetilsulfóxido P.A ACS ((CH₃)₂SO) e Dimetilformamida (DMF) (CH₃)₂NC(O)H fornecido pela Dinâmica – Química Contemporânea Ltda. As soluções foram homogeneizadas em agitador magnético com barra magnética revestida com teflon, colocadas no sonicador e algumas delas aquecidas e filtradas (conforme será detalhado adiante). A seguir, encontra-se o fluxograma com as etapas seguidas:

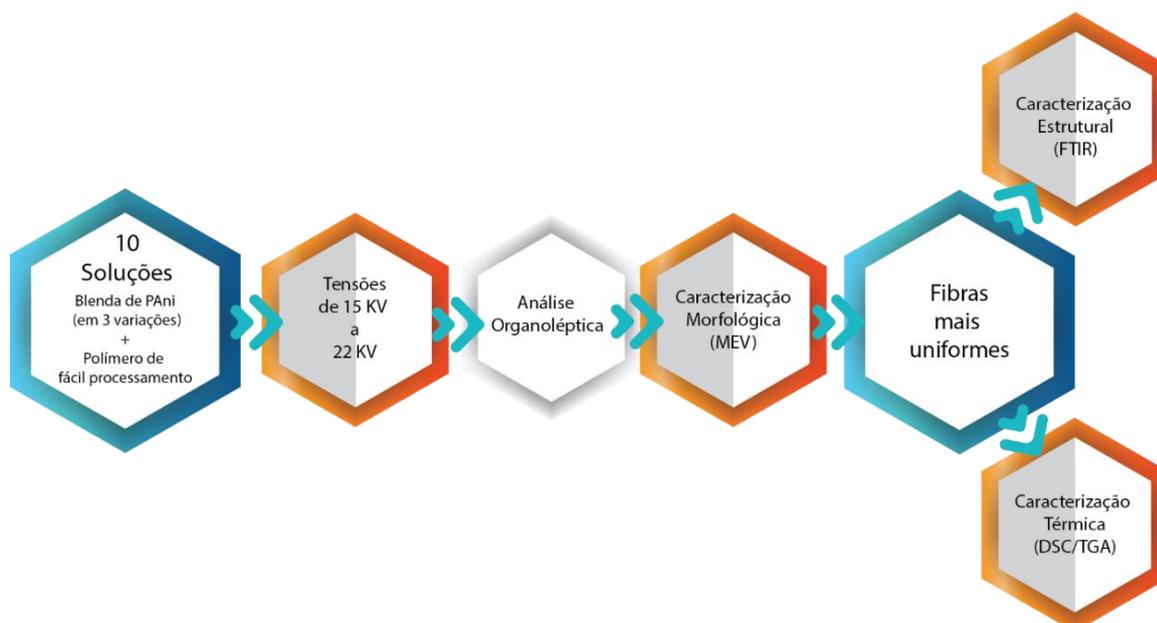


Figura 10 - Fluxograma Processo de tentativas de eletrofição. Fonte: A autora (2019).

4.2.1 Soluções para eletrofiação

Foram preparadas dez soluções para tentativa de eletrofiação e posterior análise. Para todas as soluções preparadas, o processo foi o mesmo: o PCL foi dissolvido em Clorofórmio sob agitação e temperatura de cerca de 60°C por cerca de 20 minutos. A PANi foi peneirada em peneira granulométrica de *mesh* 60. Para misturar a PANi com o DMSO, foram colocados 2ml de DMSO em um Becker de 25ml e foi-se adicionando a PANi peneirada aos poucos sob agitação constante. Quando a mistura ficou homogênea, foram acrescentados os 3mL de DMSO restantes (total de 5mL de solvente). Essa solução foi deixada sob agitação por um período de 10 minutos. As duas soluções foram então misturadas e colocadas no aparelho de ultrassom aquecido a 55 °C por 10 minutos. Momentos antes da eletrofiação, fora, acrescentados 4mL de clorofórmio a solução e esta foi filtrada com um funil, contendo um pedaço de algodão para reter qualquer aglomerado de PANi que possa ter ficado. O sistema de eletrofiação (agulha e seringa de vidro) foram aquecidas a cerca de 80 °C. A seguir, o detalhamento das soluções feitas.

Tabela 04 - Composição e proporções das soluções para tentativas de eletrofiação. Fonte: A autora (2019)

SOLUÇÃO	COMPOSIÇÃO	PROPORÇÃO Polimérica (A : B)
1	(A) PANi* Dopada + NMP (B) PCL + Clorofórmio + Álcool Metílico	7:1
2	(A) PANi***Dopada + DMSO (B) P(Epi-Eo) + Clorofórmio	1:1
3	(A) PANi*** Dopada + DMF (B) P(Epi-Eo) + DMF	2:1
4	(A) PANi* Dopada + NMP (B) PVA + H ₂ O + AgNO ₃	1:20
5	(A) PANi* Desdopada + NMP (B) PCL + NMP	1:13
6	(A) PANi* Desdopada + NMP (B) PCL + Clorofórmio	1:10
7	(A) PANi* Desdopada + NMP (B) PCL + Clorofórmio	1:13
8	(A) PANi* Desdopada + DMSO (B) PCL + Clorofórmio	1:13

9	(A) PANi** Desdopada + DMSO (B) PCL + Clorofórmio	1:13
10	(A) PANi***Desdopada + DMSO (B) PCL + Clorofórmio	1:13

PAni sintetizada neste trabalho (Oxidação controlada) / PANi** sintetizada da forma convencional (SILVA et al, 2016) / PANi *** com quitosana (SILVA et al, 2016)*

4.3 Técnicas de Caracterizações

As análises de FTIR, DSC e TGA foram realizadas na UFSCar - Campus Araras, em colaboração com a Profa. Dra. Roselena Faez e as análises de MEV foram realizadas no Instituto Federal de Alagoas - IFAL, em colaboração com o Prof. Dr. Johnnatan Duarte de Freitas.

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para as caracterizações estruturais foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*), utilizando pastilhas de KBr conformadas em uma prensa hidráulica e pastilhador na proporção 1:10 (1 - amostra PANi /10 KBr), e analisadas em um equipamento da marca Bruker - Tensor II - com suporte para pastilha de KBr, acoplado a um computador, utilizando o programa Opus para realizar a análise, para as amostras de PANi. Para as mantas eletrofiadas foi utilizado o modo ATR (reflexão total atenuada). Os espectros de FTIR foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.3.2 Difração de raio- x (DR-X)

As amostras de PANi foram analisadas por DR-X (Difração de Raio X) sendo realizadas utilizando um equipamento modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de $\text{CuK } \alpha$ com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni.

4.3.3 Análises Térmicas

Para avaliar o comportamento térmico dos materiais produzidos, e conhecer as temperaturas de fusão, cristalização, a estabilidade térmica das amostras foram realizadas análise termogravimétricas (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial DSC.

- *Análise Termogravimétrica (TGA)*

Para a análise de TGA das amostras foi utilizado o equipamento da marca PerkinElmer – Thermogravimetric Analyzer TGA 4000 (Programa Pyris Series), utilizando banho termostático operando a 15°C, com cadinho de porcelana e temperatura de trabalho de 30°C a 800°C. O gás de trabalho foi o Nitrogênio com fluxo de 20mL/min.

- *Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

Para a análise das amostras produzidas foi utilizado o equipamento DSC 6000-PerkinElmer –DSC 6000 (Programa Pyris Series), em uma faixa de temperatura de -70 °C a 400 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, gás de trabalho Nitrogênio com fluxo de 20 mL/min e *intracooler* a -90 °C. Para as amostras de PAni e mantas sintetizadas nesta pesquisa, as análises foram realizadas utilizando um intervalo de temperatura de -150 a 450 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.3.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises morfológicas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Tecsan X-act – Penta FET Precision, utilizando energia de 5 KV analisadas com o programa Vega TC. As amostras foram fixadas em um porta amostras, em fitas de carbono e cobertas com uma fina camada de ouro em equipamento da marca Quorum - modelo: Q150R ES.

Para as análises das micrografias das mantas eletrofiadas, foi utilizado um programa de computador o “*Image J*” afim de realizar as medidas do diâmetro das nanofibras na imagem. Foram realizadas 100 medidas de diâmetro das nanofibras por amostra para a confecção do histograma com a curva de distribuição.

4.3.5 Propriedades condutoras

Para determinar a condutividade elétrica das amostras foi utilizado o método de quatro pontas (em eletrômetro Jandel - modelo RM3, Universal V4.5A TA Instruments 2950 thermobalance). As análises de condutividade foram efetuadas em pastilhas preparadas com amostras de PANi e das mantas eletrofiada de PANi/PCL. Foram realizadas medidas de resistência com multímetro digital (marca ICEL - MD-6290) nas pastilhas de PANi Dopada e Desdopada, e também para as mantas eletrofiada.

5 - Resultados e discussão

5.1 PANi - Oxidação Controlada

Na figura 11 é possível visualizar o material resultante da síntese da PANi – oxidação controlada em forma de pó (A e B) e em formato de pastilhas (C e D), nos estados dopado (A e C) e desdopado (B e D).

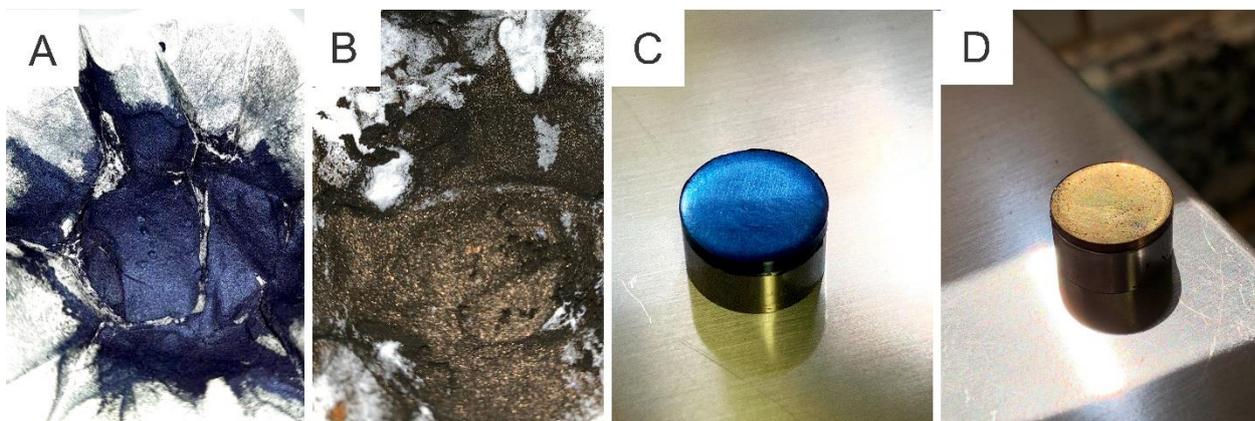


Figura 11 - Pó de PANi nos estados dopado (A) e desdopado (B) e pastilhas de PANi nos estados dopado (C) e desdopado (D). Fonte: a autora (2019).

Como pode ser observado na figura 11, quando este material foi desdopado (com uma solução de NaOH) foi obtido um pó dourado (no estado desdopado, não condutor) diferentemente da literatura, onde a PANi apresenta coloração azul neste estado (MACDIARMID, 1987). Isto pode ser devido ao método de síntese utilizada neste trabalho (oxidação controlada).

Foram realizadas 8 repetições de síntese, sendo apresentado rendimento proporcional em massa entre 74,01 e 93,44 %. (mínimo e máximo do rendimento). Posteriormente, a síntese também foi realizada sem o uso de clorofórmio (CHCl_3) para verificação de alguma diferença no resultado final e foi observado que o resultado foi o mesmo para a síntese feita com CHCl_3 . Assim, pode-se inferir que o diferencial do processo para obtenção da PANi no estado dopado apresentando a coloração azul está na proporção do dopante e tempo de gotejamento. O parâmetro do diferencial, neste caso, não foi o clorofórmio.

5.1.1 FTIR

Na figura 12, está evidenciado o espectro de FTIR das amostras de PAni (síntese -oxidação controlada) em sua forma Dopada e Desdopada.

Foram observadas as bandas características do polímero, entre elas, as principais podem ser atribuídas aos anéis quinóides (N=Q=N) e benzenóides (N – B- N) em 1557 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 1288 cm^{-1} indica o estiramento C-N em aminas secundárias e em 789 cm^{-1} a deformação angular N-H fora do plano. Os valores encontrados estão de acordo com os descritos por Cases et al (2011); Patil et al (2018); Quillard, Louarn e Lefrant (1994); Müller et al (2011) e Silva et al (2014).

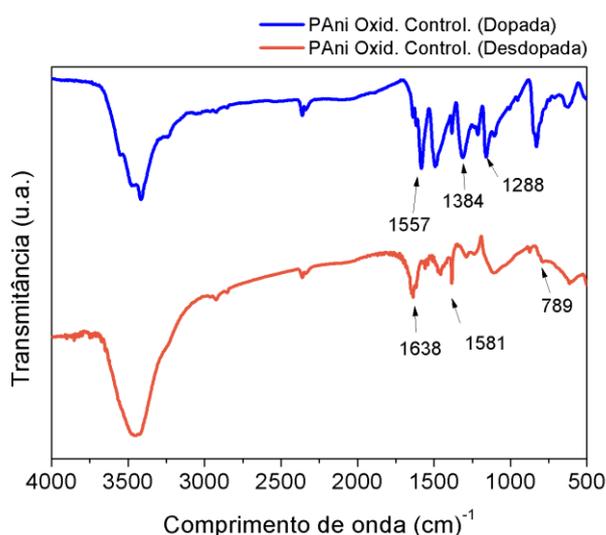


Figura 12 - Espectro de FTIR das amostras de PAni (síntese – oxidação controlada) Dopada e Desdopada. Fonte: A autora (2019).

De acordo com a literatura (Quillard, Louarn e Lefrant, 1994; Patil et al,2018; Müller et al, 2011), tem-se que na comparação dos espectros de infravermelho das "unidades reduzidas" e das "unidades oxidadas" (ver Figuras 03 e 04 – estados reduzidos e oxidados da PAni), pode-se observar uma absorção intensa em torno de 1456 cm^{-1} referente à base leucoemeraldina (anel de benzeno) e em torno de 1557 cm^{-1} na base pernigranilina relacionada ao anel quinóide. A razão de intensidade destas bandas (I_{1557}/I_{1456}) também pode fornecer informação sobre o grau de oxidação do polímero.

Observando tais bandas e suas respectivas atribuições tem-se a hipótese de que a PAni obtida, em seu estado dopado condutor (que de acordo com a literatura seria na

forma sal esmeraldina na cor verde escura), encontra-se no estado de pernigranilina e é condutora, o que de acordo com a literatura (MacDiarmid, 1987), seria azul e isolante.

5.1.2 DRX

Os padrões de DRX exibem os picos característicos em relação ao pó da PANi (síntese – oxidação controlada) dopada e desdopada (Figura 13). É possível observar nos padrões da PANi dopada reflexões em $2\theta = 15.25$, 20.78 (amorfo) e 25.54° (cristalino) correspondendo respectivamente aos planos basais (010), (100) e (110) da estrutura ortorrômbica cristalina de PANi (POUGET et al, 1991). A comparação entre os padrões de DRX da PANi dopada e desdopada mostram um deslocamento do banda em $2\theta = 9.61^\circ$ referente a PANi desdopada para $2\theta = 8.81^\circ$ da dopada, que pode estar relacionado ao maior espaçamento dos planos basais na PANi dopada devido à presença do HCl incorporado nas galerias cristalinas da PANi.

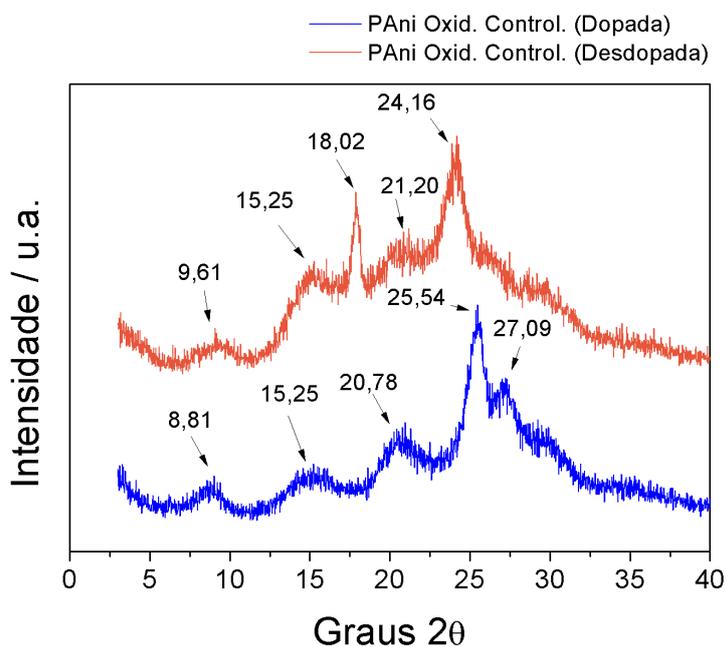


Figura 13 - Padrões de Difração de Raio X (DRX) da PANi Dopada e Desdopada. Fonte: A autora (2019).

O aparecimento desses picos no difratograma da PANi (oxidação controlada) indica que a forma da PANi estudada neste trabalho é parcialmente cristalina.

5.1.3 TGA

O comportamento térmico da PANi (síntese oxidação controlada - dopada e desdopada) na faixa de temperatura 30 a 800 °C é mostrado nas figuras 14 e 15 (TGA e DTGA - primeira derivada da massa x temperatura). A perda de massa de aproximadamente 30% antes de 120 °C na amostra de PANi Dopada e de aproximadamente 60% na amostra de PANi desdopada pode ser atribuída a H₂O presente nas amostras, enquanto que a perda entre 120 e 300 °C na amostra da PANi Dopada pode ser atribuída ao ácido dopante (HCl) (SINGLA et al, 2007). As quantidades de perda de massa devido à evaporação da umidade são maiores para PANi Desdopada, podendo-se inferir que esta absorveu mais água o que pode estar relacionado com as diversas lavagens desta com água destilada. Há também uma elevada perda de massa que tem início a partir de 470 °C, o que pode estar relacionado a decomposição térmica das cadeias da PANi (TRAORE et al, 1991; ZENG e KO, 1998; SINGLA et al, 2007).

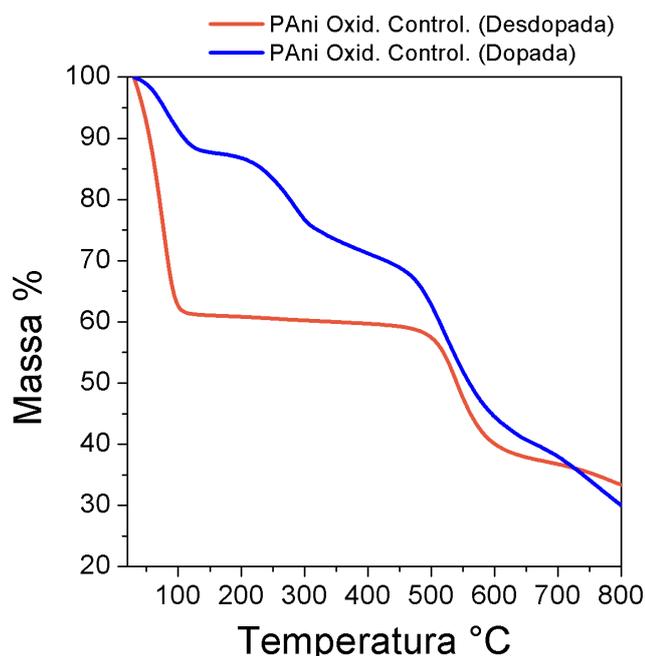


Figura 14 - Curvas de TGA para PANi Dopada e PANi Desdopada (PANi – síntese oxidação controlada) Fonte: A autora (2019).

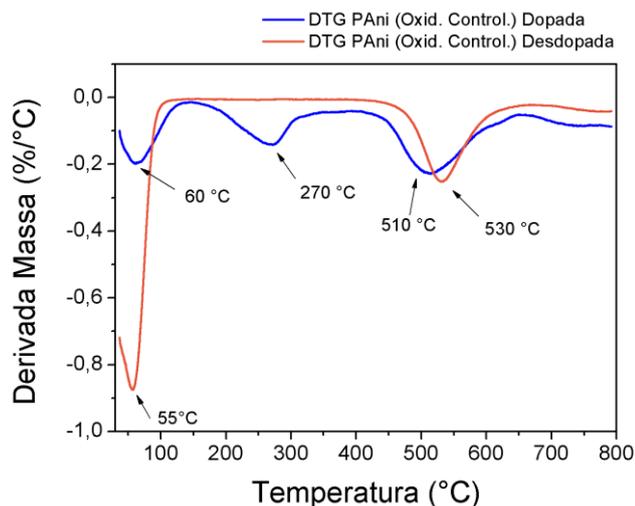


Figura 15 - Curvas de DTG para PANi Dopada e PANi Desdopada. Fonte: a autora (2019).

Na amostra da PANi dopada, há três picos de degradação, sendo o primeiro a 60 °C, o segundo a 270 °C e o terceiro a 510 °C, o que difere de dados da literatura, pois de acordo com Singla et al (2007), a análise termogravimétrica de PANi Sal Esmeraldina (resultante da síntese convencional) mostra perda de massa em dois picos de degradação, sendo que o primeiro pico indica perda de massa de 2,35% até a temperatura de 120 °C o que é atribuído à expulsão de moléculas de água retidas na matriz polimérica e o segundo pico é entre 310 e 800 °C que representa perda de peso de 12,21% devido à degradação da cadeia PANi (SINGLA et al, 2007). Podemos inferir como hipótese para essa diferença de picos de degradação que seja um indicativo de uma PANi no estado pernigranilina, conforme discutido anteriormente no FTIR.

Na amostra de PANi desdopada (síntese oxidação controlada), há dois picos de degradação, uma a 55 e outra a 530 °C, de forma que esta degradação ocorreu de forma mais brusca do que a da PANi dopada, o que está de acordo com a literatura (ZENG e KO, 1998).

5.1.4 DSC

O DSC é uma técnica utilizada para determinação das transições de fase, tais como, transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c).

Na figura 16 a seguir podem ser vistas as curvas de DSC das amostras de PANi dopada e desdopada (síntese oxidação controlada), na faixa de -90 a 400 °C.

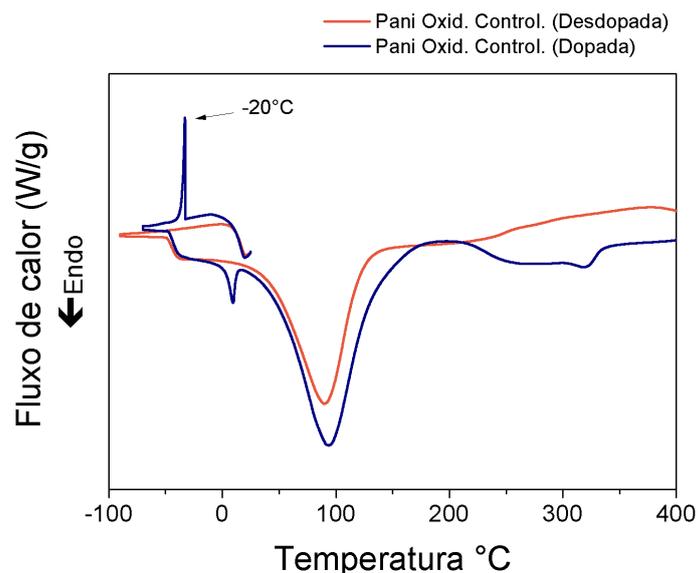


Figura 16 - Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura para PANi Dopada e PANi Desdopada. Fonte: a autora (2019).

Pode-se observar na amostra de PANi dopada (Figura 16), que existe um pico intenso de cristalização do material em temperatura próxima a -20°C (T_c), e um processo de fusão próximo a 0°C (T_f). Entre 16 a 181 °C existe um pico relacionado a degradação da PANi. Ambas as amostras foram resfriadas entre 25°C a -90°C, sendo mantidas a -90°C por um minuto e o aquecimento foi de -90°C a 400°C.

Em ambos os casos (PANi dopada e desdopada), as amostras foram resfriadas até -90 °C e depois aquecidas até 400 °C, porém na análise da amostra desdopada não apareceram os picos intensos de cristalização e de fusão em aproximadamente -20°C e 0 °C respectivamente, presentes na PANi dopada. Uma hipótese é que o pico de cristalização a -20° C esteja relacionado ao excesso de HCl (o que também pode ocasionar a coloração diferenciada dos estados condutores (dopada) e isolantes (Desdopada)), pois o ponto de fusão do HCl é de -18°C.

A PANi dopada é mais cristalina que a desdopada (BHADRA et al, 2009) então o HCl em excesso pode estar dentro de alguma galeria da estrutura cristalina da PANi, o que pôde-se observar na análise de DRX (tópico 5.1.2). Assim, quando há o resfriamento

do sistema, a cadeia consegue se organizar e facilitar a condução elétrica. O que não acontece com a amostra de PANi desdopada. Outra hipótese levantada a partir dessa análise é que por este motivo (HCl intercalado nas galerias da estrutura cristalina da PANi) mesmo a amostra não estando na forma esmeraldina é possível observar que o processo de dopagem foi eficiente e estável por um período de 24 meses (tempo entre a medição da condutividade da pastilha da PANi dopada e o momento de defesa do presente trabalho), o que não ocorre geralmente com as amostras convencionais (KULKARNI e VISWANATH (2004); SUDHA e SASIKALA (2007); LEŽAICA et al (2016)).

5.1.5 MEV

De acordo com Chao et al (2005), a morfologia e a cristalinidade da PANi dependem de como o polímero foi sintetizado. Fatores como controle de temperatura, tempo de reação, pureza dos reagentes e principalmente a rota de síntese e dopagem da PANi afetam a morfologia e a sua forma cristalina. Mattoso (1996) afirma que a estrutura granular ocorre normalmente na PANi dopada e que esta geralmente apresenta estrutura volumosa e forma aglomerados com uma área ativa menor e uma quantidade de fibrilas também menor do que as observadas na amostra de PANi dopada aqui apresentada.

De acordo com Zhang et al (2006) a polimerização oxidativa química da anilina em ácido aquoso utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante ocorre através da formação de grandes agregados que atuam como sementes, influenciando a morfologia geral do polímero. Dependendo das condições experimentais de síntese (como força iônica do meio, temperatura e concentração dos reagentes), esses agregados podem ser esféricos ou semelhantes a bastonetes.

A figura 17 mostra Microscopias Eletrônicas por Varredura - MEV obtidas a partir das amostras de PANi dopada com HCl (síntese- oxidação controlada) desenvolvida neste trabalho e de amostra de PANi-HCl desenvolvida por Silva et al (2014) onde é possível observar as diferenças nas suas morfologias.

Na Figura 17 A podem ser observadas morfologias granulares com regiões fibrilares conectando as estruturas de aglomerados granulares, contendo estes, partículas de formas irregulares. A estrutura observada possui poucos espaços entre os aglomerados, diferente da PANi HCl dopada, que apresenta espaços consideráveis entre os aglomerados, como observa-se na figura 17 B, que corresponde aos trabalhos de Silva et al (2014), onde pode-se observar uma morfologia rugosa característica com grãos globulares, diferente da figura 17 A, que apresentam formas aglomeradas irregulares bem próximas umas das outras.

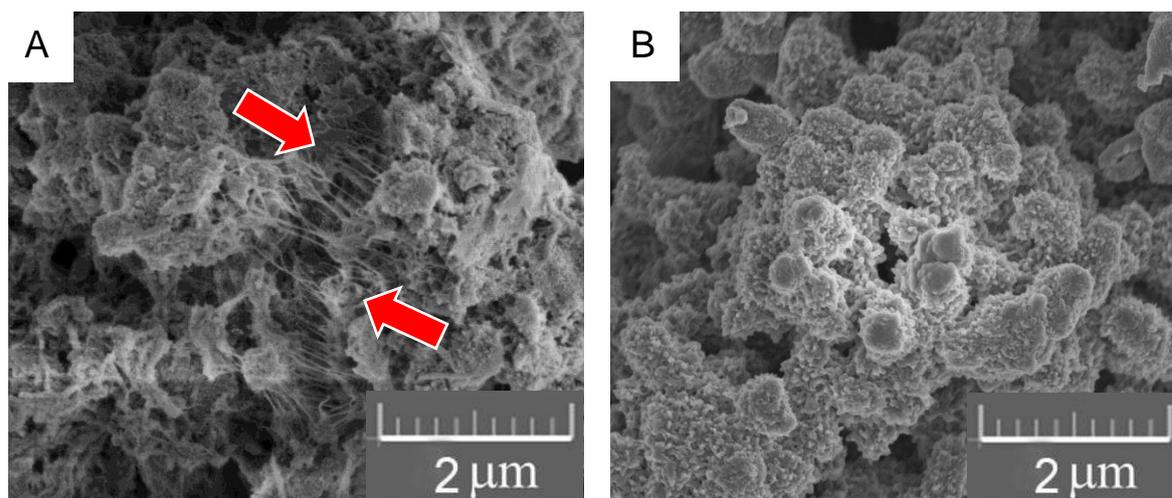


Figura 17 - Imagens de MEV das amostras de (A) PANi sintetizada neste trabalho (oxidação controlada - dopada-pó); e (B) PANi (dopada pó) sintetizada por SILVA et al (2014).

5.1.6 Condutividade

A condutividade da PANi está sujeita a variações de acordo com a quantidade e tipo de dopante utilizado, como pode-se observar na tabela 05 a seguir. Essas variações ocorrem porque há variações no grau de protonação da PANi. As análises de condutividade foram efetuadas em pastilhas de amostras de PANi dopada e desdopada (recém preparada e após 10 meses) através do método de quatro pontas. Com esses valores pode-se avaliar a estabilidade do agente dopante.

Tabela 05 - Variação da PAni de acordo com o dopante.

Sistema	Condutividade (S cm ⁻¹)	Referência
PAni p-TSA	1,46	KULKARNI e VISWANATH (2004)
PAni-PDPPA (<i>Pentadecilfenilfosforico</i>)	8,2 10 ⁻¹	SUDHA e SASIKALA (2007)
PAni-DBSA (<i>dodecilbenzenosulfônico</i>)	3,0	SUDHA e SASIKALA (2007)
PAni-HCl	5 10 ⁻¹	SILVA (2014)
PAni-H ₂ SO ₄ (<i>ácido sulfúrico</i>)	2 x 10 ⁻⁴	LEŽAICA et al (2016)
PAni-HCl (<i>polimerização interfacial</i>)	5.63 x 10 ⁻⁴	PATIL et al (2019)
PAni-HCl (<i>método de mistura rápida</i>)	3.67 x 10 ⁻⁴	PATIL et al (2019)
PAni-ácido p-tolueno sulfônico	9.7 x 10 ⁻²	PATIL et al (2019)
PAni HCl (síntese oxid. control.)	6,0	Este trabalho (2019)

Fonte: A autora (2019)

Foi testada a resistência das pastilhas da PAni dopada e desdopada com um multímetro digital (marca ICEL - MD-6290) e o resultado variou entre 200 a 300Ω para a PAni dopada, de forma que o material se apresentou como um bom condutor.

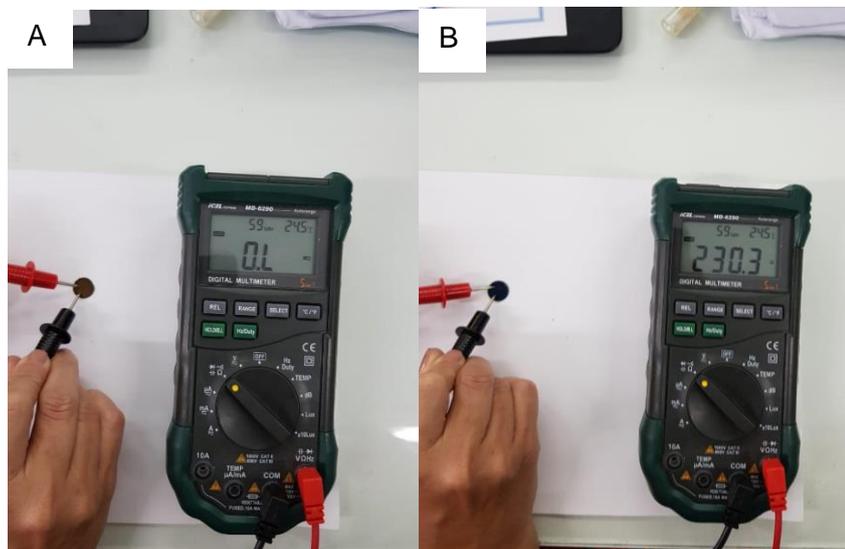


Figura 18 - Multímetro com as medidas de resistência para a pastilha de PAni desdopada (A) e dopada (B).

É importante ressaltar que a condutividade está sujeita à variação de acordo com a quantidade e tipo de dopante utilizado, conforme tabela 05, na qual foram comparados variados valores de condutividade para a PAni sintetizada de formas diversas com a PAni sintetizada neste trabalho. Essa variação ocorre porque há variação

no grau de protonação da PANi. Ou seja, quanto maior o grau de protonação dos nitrogênios imina, mais elevada será a condutividade.

Experimentos realizados por PATIL et al (2019), LEŽAICA et al (2016), SILVA (2014), SUDHA e SASIKALA (2007) e KULKARNI e VISWANATH (2004) apresentaram valores de condutividade menores do que o resultado obtido com a síntese deste trabalho. De acordo com a literatura, quando o HCl é utilizado como dopante a condutividade é alta e nesse trabalho, levantou-se a hipótese que a alta condutividade esteja relacionada a presença do HCl ou formação do íon anilínium.

5.2 Eletrofição

As soluções preparadas (tabela 04) foram eletrofiadas e foi observada a formação de fibras mais uniformes na eletrofição da **solução 6** (PANi HCl Oxidação controlada + NMP + PCL + Clorofórmio), da **solução 7** (PANi HCl Oxidação controlada + NMP + PCL + Clorofórmio), da **solução 8** (PANi HCl Oxidação controlada + DMSO + PCL + Clorofórmio), **solução 9** (PANi HCl Convencional + DMSO + PCL + Clorofórmio) e da **solução 10** (PANi Quitosana + DMSO + PCL + Clorofórmio). Todas essas soluções (6, 7, 8, 9 e 10) foram elaboradas com a PANi na forma desdopada. Percebeu-se uma diferença considerável entre os resultados das soluções que foram eletrofiadas à temperatura ambiente das soluções que foram eletrofiadas aquecidas (sistema + solução), de forma que os resultados das soluções eletrofiadas ainda aquecidas foram melhores com relação a formação da manta (soluções 8, 9 e 10). Cada uma das 5 referidas soluções foi eletrofiada em uma faixa de tensão que variou entre 12 e 22 KV, porém foram escolhidas as amostras eletrofiadas com 17, 18 e 20 KV visto que nestas tensões houve maior incidência de formação de fibras durante as tentativas, conforme observa-se na tabela 06. Desta forma, as amostras eletrofiadas com tensões de 17, 18 e 20 KV das soluções 6, 7, 8, 9 e 10 foram analisadas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Tabela 06 - Tensões aplicadas e resultados obtidos.

	12KV	15KV	17KV	18KV	20KV	22KV
Solução 6	✗	✗	✓	✓	✓	✗
Solução 7	✗	✗	✗	✓	✓	✓
Solução 8	✗	✓	✓	✓	✓	✗
Solução 9	✗	✓	✓	✓	✓	✗
Solução 10	✗	✓	✓	✓	✓	✗

✗ - Não eletrofiou ✓ - Eletrofiou

5.2.1. Análise Morfológica

As mantas de nanofibras PANi / PCL formaram estruturas macroscópicas muito flexíveis e estáveis em relação à exposição ambiental. A Figura 19 mostra as imagens das mantas de PANi desdopada (base esmeralda, EB) /PCL e PANi dopada (sal esmeralda, ES) /PCL que exibem cores características azul e verde, respectivamente. Quando as mantas eletrofiadas de PCL / PANi (EB) foram tratadas com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, sua cor mudou de azul para verde. De forma semelhante, quando as mantas foram tratadas com solução de NH₄OH 1,0 mol L⁻¹, sua cor mudou de verde para azul, indicando que ocorreu uma transição ácido-base reversível.

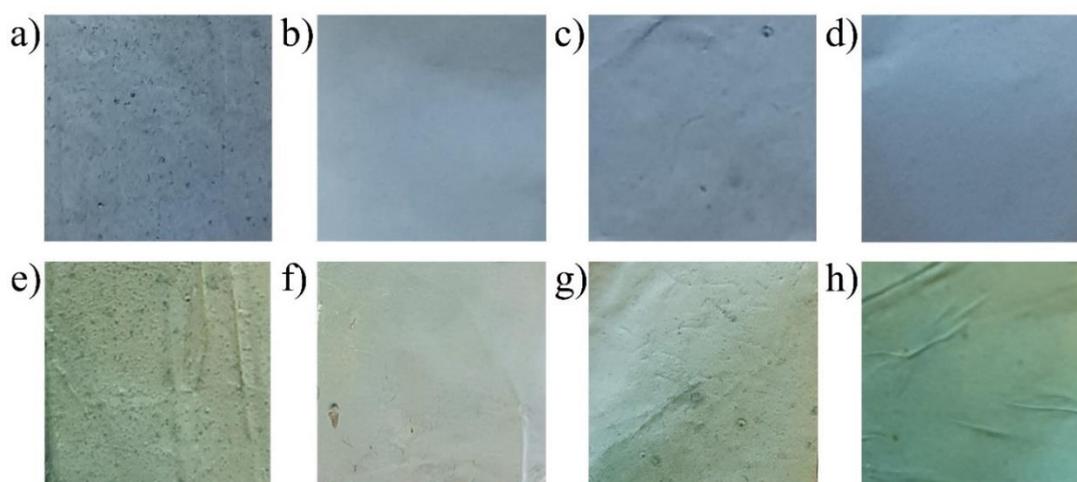


Figura 19 - Imagens de mantas eletrofiada de PANi/PCL eletrofiadas de acordo com o estado de dopagem (EB ou ES) e tensão aplicada: (a-d) EB 15, 17, 18 e 20 kV, e (e-h) ES 15,17, 18 e 20 kV.

Além disso, com o aumento da tensão aplicada durante o processo de eletrofiação, a cor das mantas tornou-se mais pronunciada. No entanto, as mantas de PANi/ PCL eletrofiadas obtidas a 15 kV não foram macroscopicamente homogêneas, apresentando gotículas e fibras. A influência da voltagem aplicada para a formação das nanofibras PANi /PCL foi avaliada a partir das imagens do MEV, juntamente com sua distribuição de diâmetro, mostrada no detalhamento do tópico 5.3.2. Foi possível notar que as mantas eletrofiadas sem defeitos e sem grânulos com fibras uniformes foi obtida com a voltagem de 18 kV. Para valores menores de tensão aplicada, o diâmetro da fibra foi menos homogêneo apresentando alguns defeitos e para as mantas produzidas a 20 kV foi possível observar a formação de grânulos na estrutura morfológica das nanofibras. Este comportamento pode ser explicado levando-se em consideração que com tensões relativamente baixas, geralmente fica uma gota suspensa na ponta da agulha e um jato

se originará do cone de Taylor produzindo uma rotação sem a formação de gotas (assumindo que a força do campo elétrico seja suficiente para superar a tensão superficial). Conforme a tensão aumenta, o volume da gota na ponta diminui, fazendo com que o cone de Taylor recue. O jato se origina da superfície do líquido dentro da ponta e mais gotículas são vistas. (DEITZEL et al, 2001) Aumentando a voltagem, o jato eventualmente se move ao redor da borda da ponta, sem nenhum cone de Taylor visível. Nessas condições, pode-se observar a presença de muitos grânulos (SHADI et al, 2014).

5.2.2 MEV

Para a caracterização morfológica das amostras das mantas eletrofiadas foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em escalas (*viewfield*) de 141 μ m, 50 μ m e 20 μ m e os resultados foram analisados de acordo com alguns critérios, tais como: formação e dispersão das fibras formadas; variação dos diâmetros das fibras em consequência da modificação de parâmetros do sistema de eletrofiação e identificação de defeitos na estrutura das fibras. O detalhamento das soluções, proporções, características e resultados da eletrofiação está disposto na tabela 04, apresentada anteriormente. As mantas obtidas, ainda sob o papel alumínio, foram submetidas à mencionada análise, conduzidas conforme metodologia descrita no tópico 4.3.4. Os resultados estão dispostos em tabelas, com imagens na escala de 50 μ m referentes ao material eletrofiado com tensões de 17, 18 e 20KV, e para a comparação com os resultados obtidos (da eletrofiação das soluções de PAni e PCL), podemos observar na figura 20 um MEV das mantas eletrofiadas apenas com PCL com a tensão de 17KV:

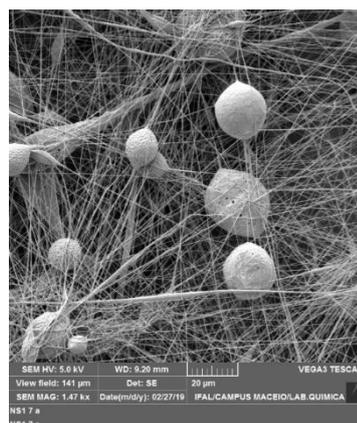
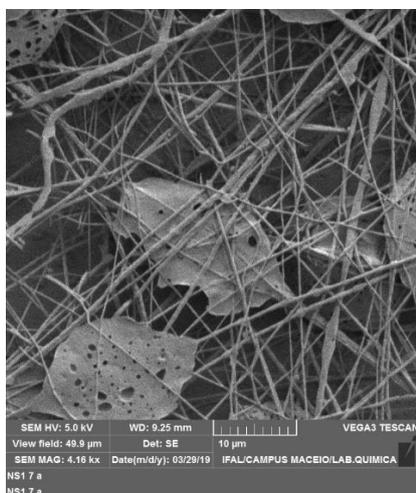


Figura 20 - Manta eletrofiada apenas com PCL. Fonte: Mazzini Jr. et al (2020).

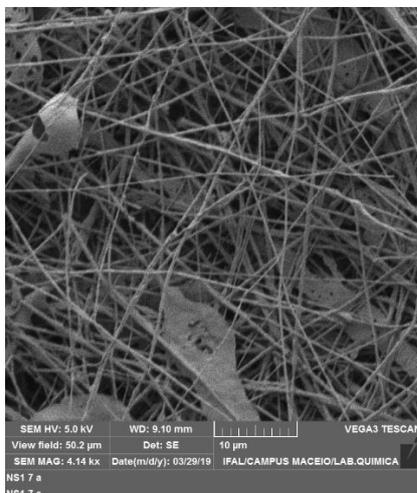
Tabela 07 - MEV – Solução 6 (17, 18 e 20 KV) – View Field: 50 µm. Escala: 10 µm.
Fonte: A autora (2019)

Solução 6- PANi* Desdopada + NMP + PCL + Clorofórmio10% PANi 9% PCL /
Ambiente: 31°C - Sensação térmica: 34°C - Umidade: 62%

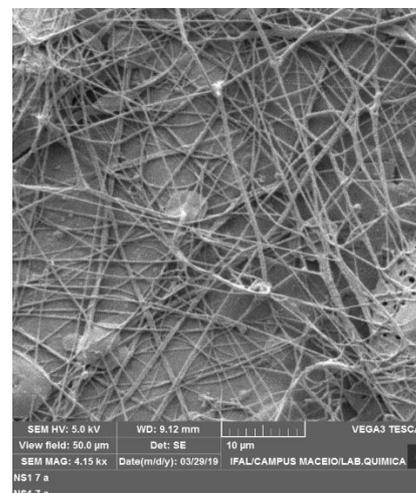
17KV



18KV



20KV



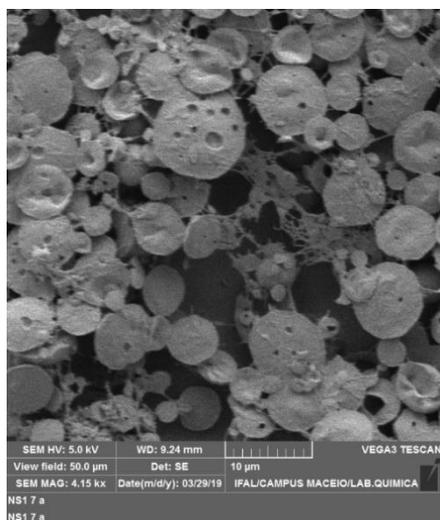
A amostra (solução 06) eletrofiada com 17KV apresentou uma grande quantidade de defeitos, fibras disformes e áreas com aglutinação de material, com superfície porosa. Com o aumento da voltagem aplicada (18KV), observou-se um aumento na quantidade de fibras em camadas. Não foram visualizados beads (defeitos em forma de gota), mas áreas defeituosas, assemelhando-se a planos disformes com superfície porosa. Aumentando ainda mais a voltagem (20KV), observou-se uma diminuição na quantidade de fibras, bem como o aparecimento de fibras mais finas. A diminuição do diâmetro das fibras com o aumento da voltagem aplicada corrobora com a literatura (XUE et al 2019; HU et al 2011). Observando os resultados deste grupo, percebeu-se que a solução ainda não estava adequada para o resultado esperado (fibras uniformes).

Tabela 08 - MEV – Solução 7 (17, 18 e 20 KV) View Field: 50 µm. Escala: 10µm.
Fonte: A autora (2019)

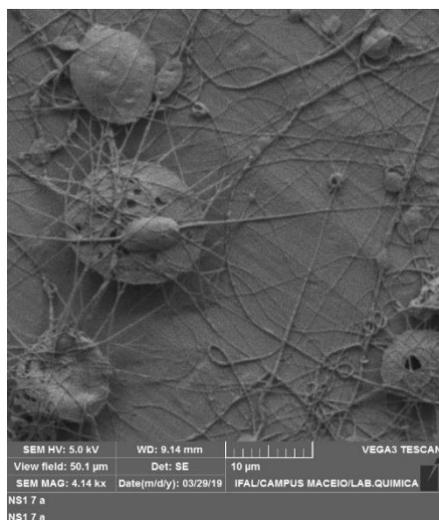
Solução 7: PAni* Desdopada + NMP/ PCL + Clorofórmio - 7,5% PAni - 10% PCL

Ambiente: 29°C- Sensação térmica: 34°C - Umidade: 59%

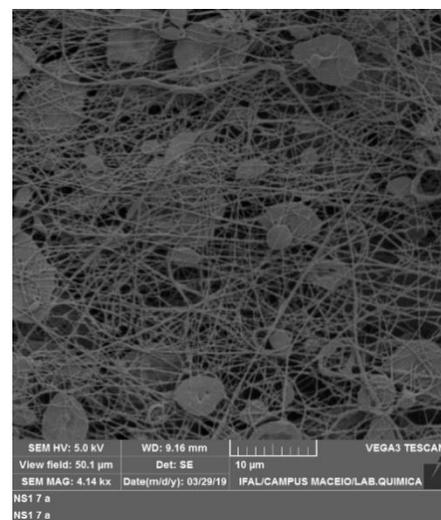
17KV



18KV



20KV



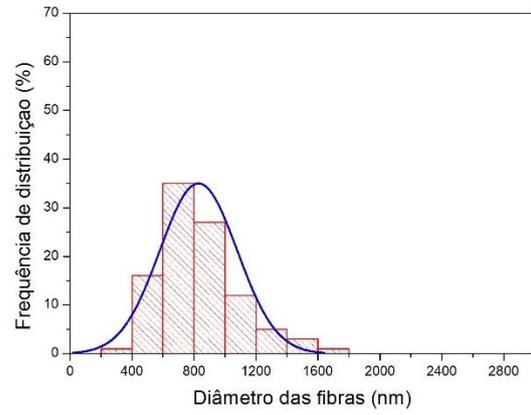
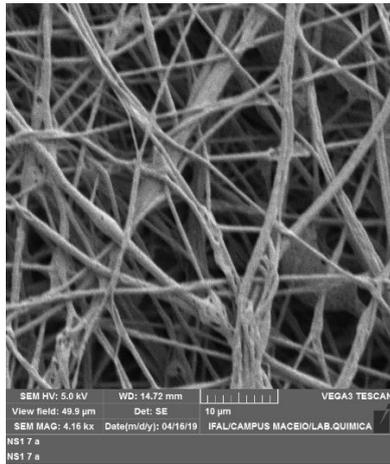
Na análise das amostras (solução 07) eletrofiadas com tensão de 17KV não foram formadas fibras, apenas formas circulares de superfície porosa, com variação de tamanho, característica do processo de *electrospray*. De acordo com a literatura (FONG, CHUN e RENEKER, 1999) soluções de menor concentração apresentam viscosidade insuficiente para resistir à deformação da fibra sem defeito no campo elétrico fornecido. A formação de esferas em fibras eletrofiadas ocorre quando a tensão superficial no jato carregado é suficiente para transformar o jato em gotículas. Com o aumento da voltagem aplicada (18 e 20KV), observou-se a formação de poucas e finas fibras, variando bastante, algumas interconectadas e outras por cima das áreas aglomeradas. A incapacidade de formação de fibras para os parâmetros de tempo do processo e quantidade de solução na seringa resultando em partículas poliméricas oriundas de *electrospray*, revelam que a gota formada na ponta da agulha, durante o processo de eletrofição, não apresentou quantidade de polímero suficiente para formar uma fibra durante a evaporação do solvente, indicando uma baixa concentração para a solução polimérica utilizada.

Tabela 09 - MEV – Solução 8 (17, 18 e 20 KV). View Field: 50 µm. Escala: 10 µm

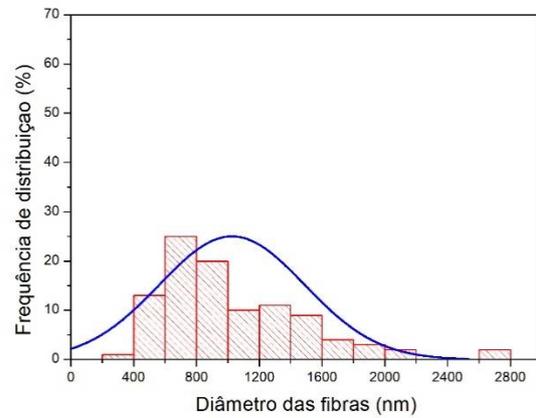
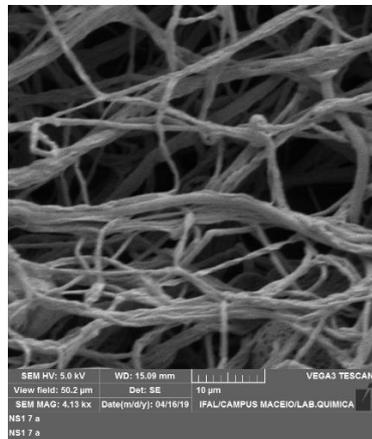
Fonte: A autora (2019)

Solução 8: PANi* Desdopada + DMSO/ PCL + Clorofórmio - 7,5% PANi 12,5% PCL
Ambiente: 29°C - Sensação térmica: 33 °C - Umidade: 64%

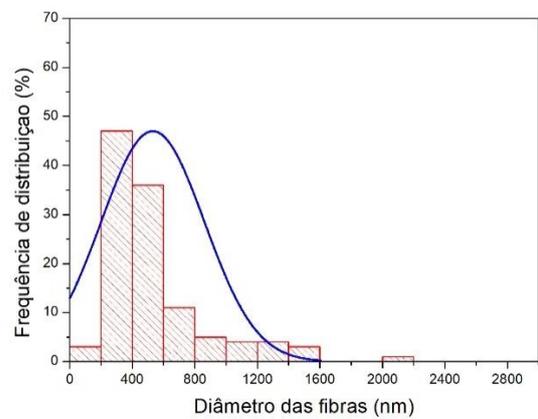
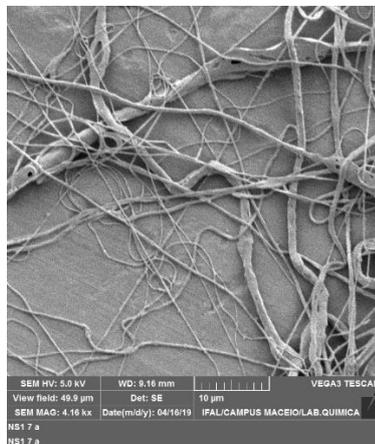
17KV



18KV



20KV



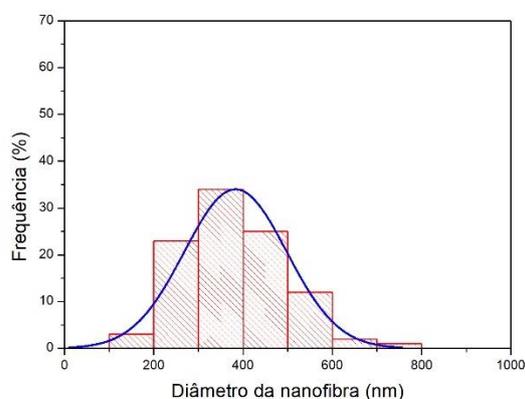
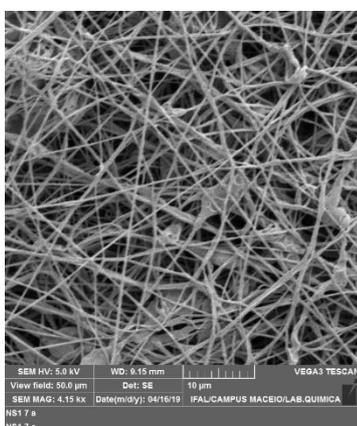
Na imagem da amostra eletrofiada com tensão 17 KV (solução 08 - tabela 09) observa-se uma numerosa quantidade de fibras sem defeitos em forma de gota ou grandes aglomerados oriundos do *electrospray*, porém com uma visível diferença na espessura. Com o aumento da voltagem (20KV) a quantidade de fibras formadas diminuiu consideravelmente, apesar de serem mais finas. As amostras eletrofiadas com 17 e 18KV apresentaram uma maior homogeneidade na formação de fibras bem como fibras interconectadas, o que pode estar relacionado com a evaporação do solvente ou taxa de viscosidade da solução.

Tabela 10 - MEV – Solução 9 (17, 18 e 20 KV) View Field: 50 µm. Escala: 10 µm.

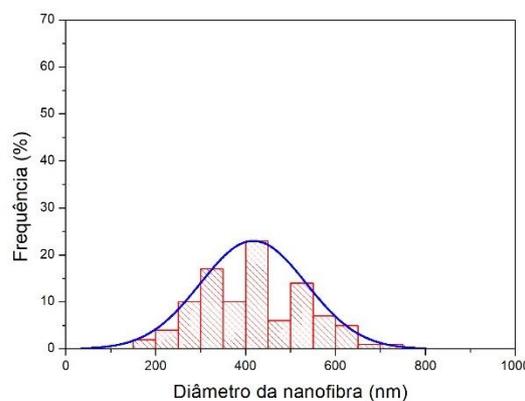
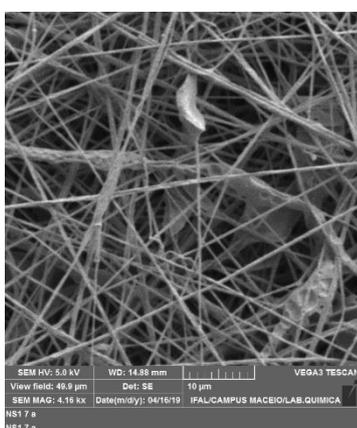
Fonte: A autora (2019)

Solução 9 - PANi** Desdopada + DMSO/ PCL + Clorofórmio - 7,5% PANi - 12,5% PCL
 Ambiente: 26°C - Sensação térmica: 29 °C - Umidade: 82%

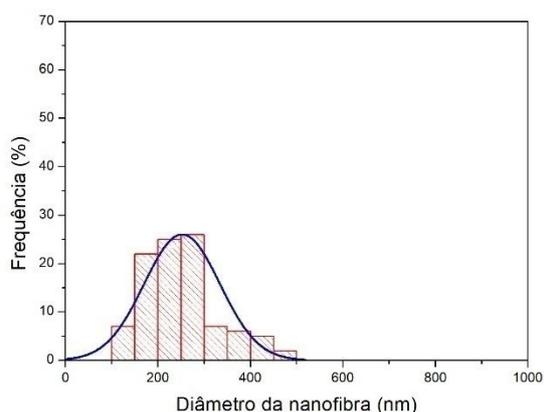
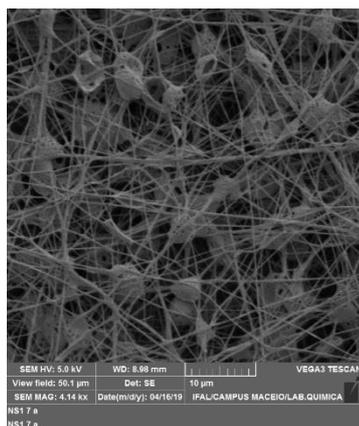
17KV



18KV



20KV



Nas imagens referentes aos MEV's da solução 09 eletrofiada percebeu-se que na voltagem mais baixa (17KV) a quantidade de fibras mais homogêneas e camadas destas aumentou em relação as mesmas condições aplicadas a solução 08 (tabela X), porém com uma maior quantidade de defeitos (formas irregulares e superfície porosa). Com o aumento da voltagem (18KV) as fibras ficaram menos homogêneas e aumentando ainda mais (20KV), aparecem muitos defeitos com formas esféricas e superfície porosas, algumas parecem estar abertas, dando a impressão que essas esperas são ocas com um grande número de fibras interligando essas esferas.

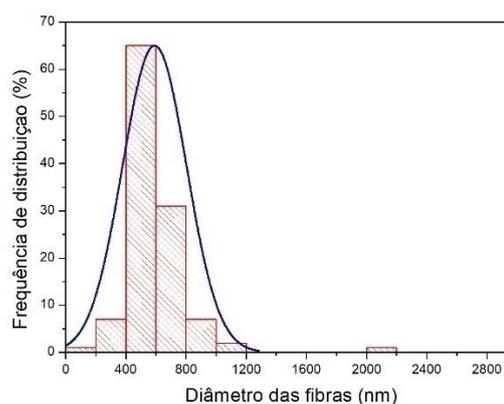
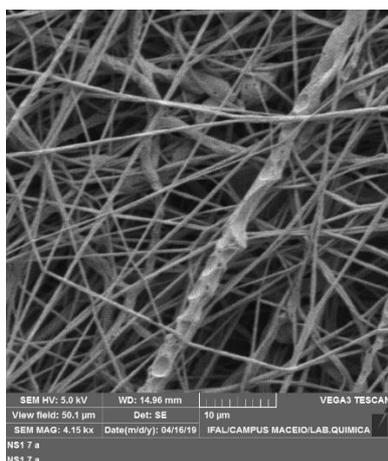
Tabela 11 - MEV – Solução 10 (17, 18 e 20KV) View Field: 50 µm. Escala: 10µm.

Fonte: A autora (2019)

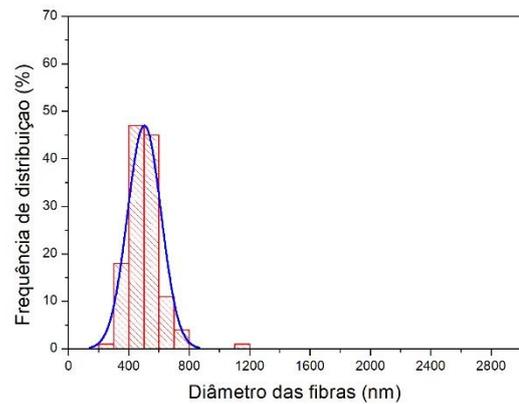
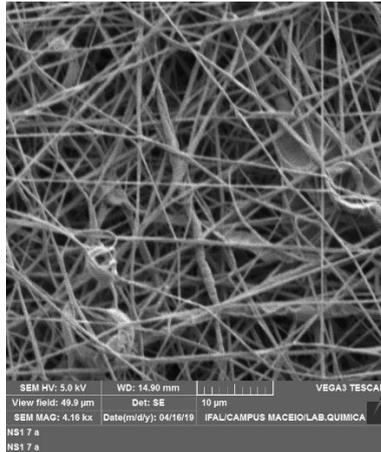
Solução 10: PANi***+ DMSO / PCL + Clorofórmio - 7,5% PANi 12,5% PCL

Ambiente: 26°C - Sensação térmica: 29 °C - Umidade: 82%

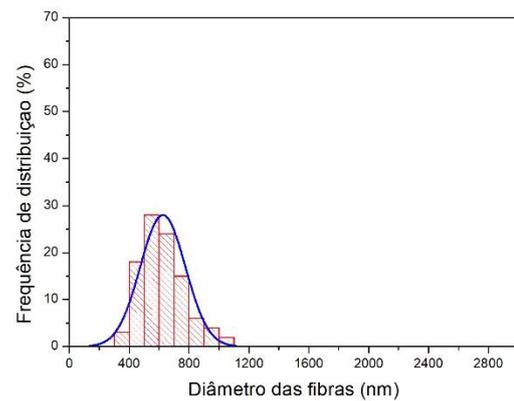
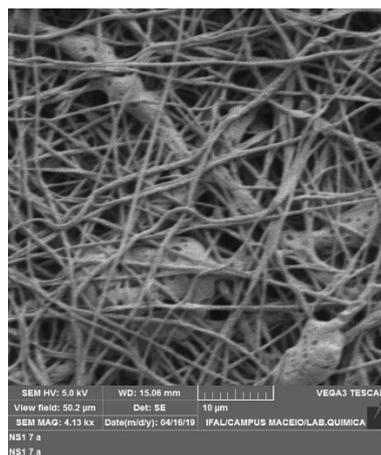
17KV



18KV



20KV



Nas imagens relativas a eletrofiação da solução 10 (tabela 11) observou-se que o aumento da quantidade de defeitos, espessura e proximidade entre as fibras das fibras esteve relacionado ao aumento da voltagem aplicada. Na amostra eletrofiada com a maior voltagem (20KV) observou-se a presença de aglomerados de bordas irregulares e superfície porosa.

A partir dos resultados presentes na tabela 12, é possível apontar que a faixa de tensão aplicada entre 17, 18 e 20 KV assim como a distância do coletor à 120 milímetros em relação a ponta da agulha, destacam-se como parâmetros onde são encontrados os melhores resultados no que tange a formação das fibras a partir do processo de eletrofiação.

Tabela 12 - Diâmetro médio das fibras de nanofibras PCL / PANi eletrofiadas com diferentes aplicações de voltagem.

Voltagem Aplicada (kV)	Diâmetro médio das fibras (nm)	Diâmetro médio das fibras (nm)	Diâmetro médio das fibras (nm)
	Solução 8	Solução 9	Solução 10
17	370±161	383 ± 115	195±211
18	370±279	417 ± 118	119±265
20	217±160	252 ± 82	109±335

Ainda é possível verificar que os diferentes aditivos utilizados na formulação das soluções poliméricas, as variações da PANi assim como as suas devidas concentrações, apresentaram modificação significativa nos resultados da análise. Tal afirmação é possível devido a observação das morfologias das fibras e a presença de defeitos a partir das imagens do MEV. Pode-se observar que as amostras das soluções 6 e 7 apresentaram baixa formação de fibras se comparada aos resultados das amostras das soluções 8, 9 e 10.

Observou -se a influência da voltagem aplicada nos resultados relacionados a formação de fibras mais uniformes. A aplicação de voltagem mais alta no processo, a qual pode reduzir a duração do voo do jato de eletrofição, resultando em uma redução do tempo para a extensão da solução de fiação (JARUSUWANNAPOOM et al, 2005).

Os resultados da eletrofição da solução 8 foram os melhores (nas tensões 17 e 18 KV), quando comparada as demais devido a maior quantidade de fibras formadas e ao não aparecimento de áreas defeituosas (nem *electrospray* e nem *beads*). As mantas que foram formadas nesse grupo (solução 8 – Tabela 09) apresentaram boa formação volumétrica quando comparadas as demais, para o tempo e volume da solução polimérica utilizadas no processo, além da ausência de defeitos. As imperfeições estruturais estão relacionadas a instabilidade do cone de Taylor, o que é uma condição influenciada pela viscosidade da solução definida a partir da concentração utilizada (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; BADROSSAMAY, 2010; SCHUEREN et al, 2011). Outro aspecto que poderia contribuir para a formação dos defeitos, ainda segundo os autores, refere-se a taxa de evaporação do solvente, o que é bem percebido nas amostras das

soluções 6 e 7 nas quais foi utilizado o NMP como solvente. De uma forma geral, as eletrofições com o PCL solubilizado em Clorofórmio apresentaram fibras mais homogêneas do que as soluções com o PCL dissolvido em NMP.

De acordo com Xi e Wu (2011), o PCL não pode ser dissolvido em DMSO. Moutsatsou (2017) ressalta que solventes com altos pontos de ebulição (por exemplo, NMP, DMSO, DMF) não são adequados, pois a taxa de evaporação é muito baixa ou eles não evaporam, mesmo quando usados em mistura com solventes mais voláteis, como clorofórmio. Porém, dos experimentos realizados neste trabalho, os melhores resultados (os quais apresentaram mantas de fibras eletrofiadas mais uniformes) foram justamente nas blendas com a PAni em 3 variações – PAni (síntese oxidação controlada); PAni (síntese convencional) e PAni/Quitossana + DMSO + PCL + CHCl₃.

5.2.3 FTIR

Para a realização da análise por FTIR, as mantas foram destacadas do papel alumínio do coletor e a análise foi feita por Transmissão. Na figura 21, são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho da manta eletrofiada de PAni (síntese convencional com HCl e a PAni síntese Oxidação controlada - detalhada no capítulo 3) com PCL.

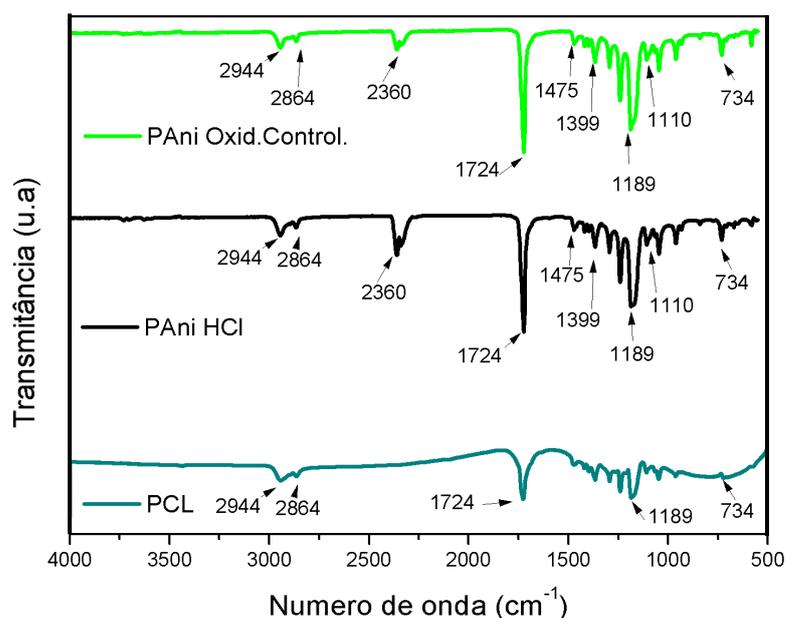


Figura 21 - FTIR Manta eletrofiada (PAni Oxidação controlada – Solução 8; PAni HCl convencional – Solução 9 e PCL puro). Fonte: A autora, (2019).

Verificando o espectro de FTIR da região de 4000 a 500 cm^{-1} para a amostra de PANi e PCL, na figura 21, é possível identificar bandas típicas dos referidos polímeros, já reportadas na literatura. Observa-se também a diferença entre os espectros da PANi com PCL e do PCL puro.

Os espectros da blenda PANi/ PCL exibem uma forte absorção na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} e são semelhantes as bandas identificadas no espectro PCL puro, visto que quase todas as principais bandas vibracionais do PCL estão presentes. De acordo com Borrielo et al (2011), a banda vibracional que pode ser razoavelmente atribuída aos modos normais da PANi é de 3200-3600 cm^{-1} . De acordo com os autores, essa faixa está relacionada ao alongamento N-H de uma amina aromática e também é observada na forma dopada.

Para a amostra da eletrofiação da blenda da PANi (síntese convencional com HCl) com o PCL, na região de 2944 cm^{-1} observa-se uma banda fraca relacionado a ν_{ass} (CH_2), e em 2864 cm^{-1} uma banda curta relacionado a ν_s (CH_2), ambos característicos do PCL. Já na região próxima a 2360 cm^{-1} , existe uma banda fraca, mas que é relacionado ao estiramento C-H do grupo benzenóide da PANi.

Entre 1500 a 1450 cm^{-1} da PANi encontram-se as bandas correspondentes ao modo estiramento C=C (grupo benzenóide). Aqui, foram observadas bandas fracas em 1475 e 1472, que estão dentro dessa faixa. Em 1724 cm^{-1} observa-se uma banda intensa associada a $\nu(\text{C}=\text{O})$ do PCL. A banda 1399 cm^{-1} pode ser visualizada, e esta é característica do anel quinoide da Polianilina.

Na região de 1294 cm^{-1} , existe uma banda média que é característica das ligações C-O e C-C ν (fase cristalina) do PCL, mas também há uma banda similar na literatura (1290 cm^{-1}) que corresponde ao estiramento C-N (aminas secundárias) característico da PANi. Em 1243 e 1189 cm^{-1} podem ser visualizados bandas intensas correspondentes a ν_{ass} (COC) e ν (OC-O) (PCL). Observa-se também a banda 1110 cm^{-1} que corresponde a ligação C-H (fora do plano e ligado ao anel), característico da PANi. Foi também identificado uma banda média em 734 cm^{-1} , que está entre a região 700 e 750 cm^{-1} , correspondente a vibrações fora do plano também da PANi.

Para a amostra da manta eletrofiada da blenda do PCL com a PANi (síntese oxidada controlada) existem praticamente as mesmas bandas identificadas na análise anterior, sendo que nesta há 3 bandas que se diferenciam da blenda da PANi (síntese convencional) com o PCL, são eles: o 1473 cm^{-1} que está dentro da região 1500 a 1450 cm^{-1} , que corresponde ao modo estiramento C=C (grupo benzenóide da Polianilina), o banda 1103 e 671 cm^{-1} que correspondem a ligações C-H (fora do plano e ligado ao anel) também da Polianilina.

A comparação de espectros para as duas amostras analisadas (figura 21) revela um conjunto de características específicas para os grupos funcionais presentes nestas. Primeiramente é possível observar que ambas as blends apresentam similaridade quanto à disposição das bandas, sendo que uma com maior intensidade que a outra, o que pode estar relacionado com a evaporação do solvente durante o processo de eletrofição. As bandas que apresentam uma maior diferença de intensidade são: $2944\text{ }\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ (PCL); $2864\text{ }\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ (PCL); 2360 Estiramento C-H e C=C (grupo benzenóide (PANi)); $1724\text{ }\nu(\text{C=O})$ (PCL); $1243\text{ }\nu_{\text{ass}}(\text{COC})$ (PCL); $1189\text{ }\nu(\text{OC-O})$ (PCL); 1048 C-C – Alongamento (PCL); 962 C-C – Alongamento simétrico (PCL); 734 Vibrações fora do plano (PANi). Observa-se que as bandas da amostra de PANi HCl (síntese convencional) são levemente mais intensos que os da amostra que utiliza a PANi (síntese oxidada controlada) em sua blenda.

5.2.4 TGA

O comportamento térmico das mantas eletrofiadas da PANi HCl (síntese convencional) + PCL e da PANi (síntese oxidada controlada) + PCL na faixa de temperatura 30 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ é mostrado na figura 22 (DTGA -primeira derivada da massa x temperatura). Pode ser também observado o comportamento térmico da manta eletrofiada do PCL puro.

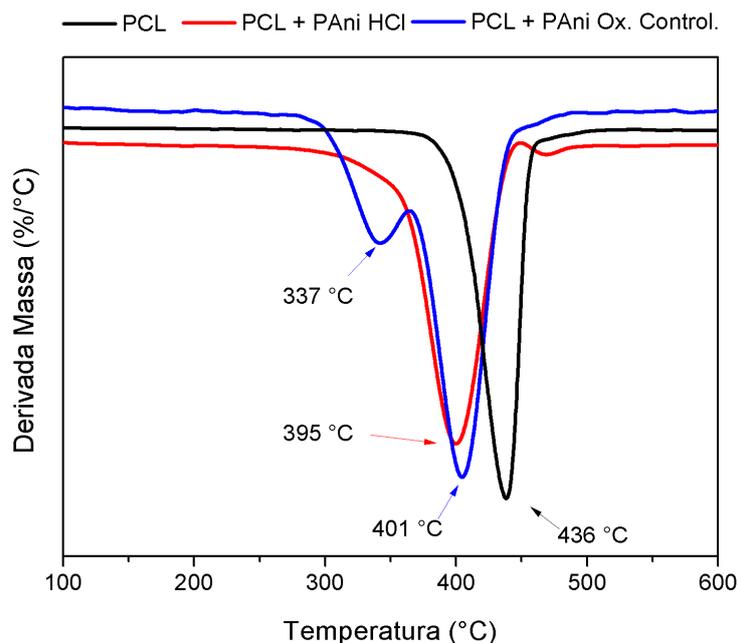


Figura 22 - Curvas de DTG para mantas eletrofiadas de Pani (Oxidação controlada / convencional) + PCL. Fonte: A autora (2019).

O segundo pico de degradação da amostra PCL/PAni (síntese oxidação controlada) a 395 °C e o único pico de degradação a 401 °C da amostra PCL /PAni (síntese convencional) possuem temperaturas de degradação diferentes da amostra contendo apenas PCL, (com pico de degradação 436 °C). Estas diferenças de temperatura estão relacionadas, possivelmente, devido a formação de uma blenda miscível entre PCL e PAni. A formação da blenda miscível pode ter ocorrido devido a formação de ligações de Hidrogênio entre o grupo carbonila (-C=O) do PCL e o grupo nitrila (-N-H) da PAni.

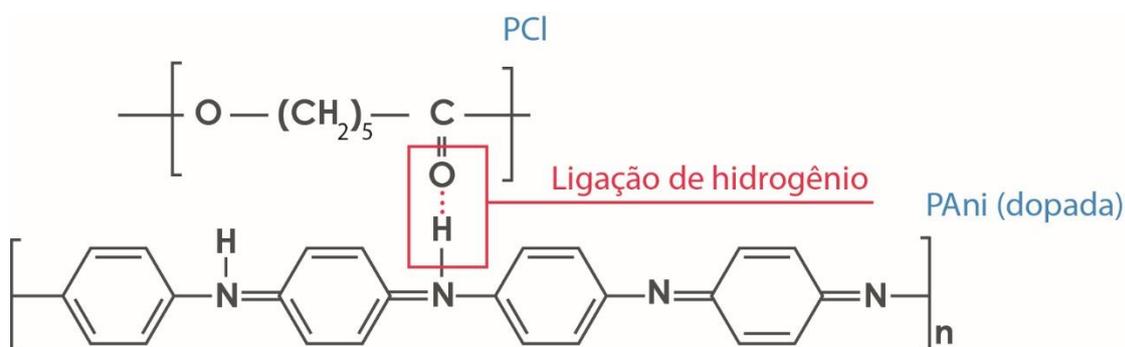


Figura 23 - Possibilidade de formação de blenda miscível entre PCL e PAni (Ligações de Hidrogênio entre grupo carbonila (-C=O) do PCL e o grupo nitrila (-N-H) da PAni. Fonte: A autora (2020).

O resultado de temperatura degradação para a manta de PCL eletrofiada corrobora com a literatura (MAZZINI Jr. 2020), onde nesta apresenta valor de 436 °C.

5.2.5 DSC

Os resultados das curvas de DSC podem ser vistas na figura 24 a seguir.

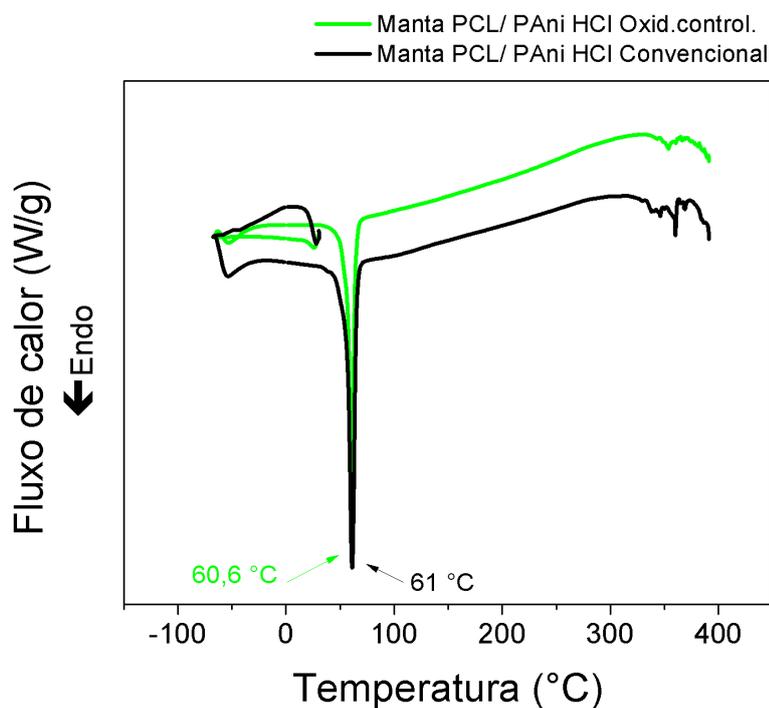


Figura 24 - Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimeter - DSC) das amostras da manta feita com PCL/PAAni Oxidação controlada e PCL/PAAni HCl convencional. Fonte: A autora (2019).

Os solventes utilizados na blenda (CHCl_3 e DMSO) apresentam pontos de ebulição $61,2^\circ\text{C}$ e 189°C , respectivamente. Assim, a curva de DSC não mostra variações que apontariam para pontos de saída de solvente, apenas indicando a temperatura de fusão do polímero PCL e a degradação do material. Assim, observa-se que o solvente foi eliminado durante o processo de eletrofição, o que é previsto pois a não evaporação total do solvente no processo ocasionaria a formação de nanofibras defeituosas ou interconectadas, o que não foi observado nas análises morfológicas.

A temperatura de fusão do PCL puro segundo a literatura é $56,5^\circ\text{C}$ (COSTA, 2014). As amostras de PCL/PAAni HCL e PCL/PAAni (síntese oxidação controlada) apresentaram temperaturas únicas de fusão em 61°C e $60,6^\circ\text{C}$, respectivamente. Dessa forma não houve alteração significativa na temperatura de fusão para ambas as blendas. Isto pode ter ocorrido devido o processamento de ambas as blendas ter sido realizados da mesma

forma (por eletrofição). Uma vez que esta temperatura está relacionada a fusão dos cristais formados no momento de cristalização da blenda que é formada no processamento.

5.2.6 Propriedades condutoras

Os valores de condutividade elétrica das mantas eletrofiadas de PCL/PAni (em seus estados dopado e desdopado) foram medidos à temperatura ambiente. De acordo com Silva et al (2016) a condutividade de PAni dopado com HCl (em formato de pastilha) foi de $0,70 \pm 0,20$ S / cm. Nanofibras eletrofiadas homogêneas de PCL puro não mostram condutividade detectável ($\sim 1,1 \times 10^{-11}$ S / cm), conforme relatado por Wu et al. (2014). A condutividade elétrica das nanofibras PCL / PAni (EB) foi de $9,09 \pm 0,22 \times 10^{-6}$ S / cm, enquanto que, após dopagem com HCl e a ocorrência da transição ácido-base, a condutividade aumentou significativamente para $0,032 \pm 0,022$ S / cm. Esses resultados indicam incorporação homogênea de PAni nas nanofibras PCL e estão de acordo com os valores de condutividade encontrados na literatura para misturas de polímeros eletrofiados / PAni. Em relação às blends de PAni dopadas com HCl, os valores de condutividade elétrica encontrados para as mantas de PCL / PAni preparadas neste trabalho foram superiores ao relatado por Wu et al (2014). Tal comportamento pode ser atribuído as condições experimentais utilizadas para a preparação das nanofibras PCL / PAni, uma vez que esses autores eletrofiaram uma dispersão de PAni na matriz PCL sem derretê-los.

Blenda	PAni (%)	Dopante	Condutividade (S cm)	Referência
PCL/PAni	1.0 – 3.0	CSA	$0.016 \pm 0.001 - 0.064 \pm 0.006$	Chen, M.C., et al (2013)
PCL/PAni	5 – 12	CSA	0.042 – 0.077	Garrudo, F.F.F et al (2019)
PCL/PAni ^a	1.0 - 20	HCl	$2.8 \times 10^{-9} - 2.0 \times 10^{-7}$	Wu, J.C.et al (2014)
PCL/PAni (HCl)	7.5	HCl	0.032 ± 0.022	Este trabalho (2020)

Tabela 13 - Condutividades elétricas de nanofibras PCL / PAni. CSA: ácido canforossulfônico. a As dispersões foram preparadas por mistura mecânica de PAni em Solução de PCL.

As mudanças nas condutividades elétricas para as mantas eletrofiada de PCL / PAni dopadas / desdopadas podem ser explicadas com base na transição ácido-base do

material. Após a exposição a NH_4OH , a difusão de tais moléculas nas mantas de PCL / PANi destrói a condução caminhos por intumescimento da matriz polimérica e desprotonação de PANi. Os elétrons transferidos recombinaem com orifícios, pois a maioria dos portadores é reduzida em número, diminuindo assim a condutividade da PANi (LI et al (2014)). Quando um ácido é empregado como dopante, ele pode converter PANi (EB) (isolante) em PANi (ES) (condutor) como resultado da adição de um próton (H^+) e um contra-íon para átomos de nitrogênio na imina. Portanto, essas mantas de PCL / PANi são materiais eficazes para aplicação em sensores de ácido-base ópticos e elétricos.

6 – Inovações tecnológicas: polímeros conjugados e eletrofiação

De acordo com Persano et al (2013), pesquisas em eletrofiação vem em constante crescimento, como demonstrado pela taxa crescente de contribuições científicas publicadas. As pesquisas são oriundas de diversos países, tais como EUA, China, Coréia do Sul (que detém cerca de 70% dos itens publicados), seguidos pelo Japão, Alemanha e Singapura. No sentido do desenvolvimento das inovações tecnológicas, observa-se na técnica de eletrofiação a possibilidade de desenvolvimento de materiais com morfologias e funcionalidades desejadas e/ou inovadoras. Muitas dessas soluções tecnológicas já estão saindo dos laboratórios para aplicações mercadológicas e exibem claras perspectivas de industrialização em relação às análises. Aplicações específicas já se encontram em fase mais avançada de comercialização. Grandes empresas que fornecem produtos com componentes eletrofiados para diferentes campos de aplicação. Portanto, do ponto de vista comercial, a grande variedade de equipamentos e insumos para eletrofiação revelam crescentes perspectivas para industrialização e aplicações mercadológicas (PERSANO et al. 2013; MINGJUN et al., 2019). Grandes empresas já fornecem produtos eletrofiados, produzidos e comercializados para diferentes campos de aplicação, A seguir, algumas dessas empresas e os respectivos produtos produzidos e comercializados.

Tabela 14 - Empresas que fornecem produtos eletrofiados para diferentes campos de aplicação.
Fonte: A autora (2019).

Empresa	Atuação	Site
Donaldson	Soluções de Filtragem	www.donaldson.com
DuPont	Eletrônica e Imagem; Nutrição e Biotecnologia; Segurança e Construção; Transporte e Polímeros Avançados.	www.dupont.com
Ahlstrom Corporation	Materiais à base de fibras	www.ahlstrom.com
Espin Technologies	Filtros de ar; Meios de Filtragem de Ar; Filtragem Líquida; Filtragem Molecular; Limpeza de alto desempenho; Vestuário de alto desempenho; Medicina regenerativa;	www.espintechnologies.com

DrugDelivery.		
EsfilTehno AS	Respiradores, fitas analíticas e filtros; materiais de separação	www.esfiltehno.ee
Finetex Technology	Filtro de turbina a gás - (Filragem de Entrada de Ar); Filtro de controle de poluição do ar; Filtro de motor (entrada de ar e filragem de combustível diesel); Microfiltração de líquidos	www.finetextech.com
Hemcon Medical Technologies, Inc	Produtos biomédicos para hospitais, consultórios odontológicos, socorristas civis e militares para o controle rápido de sangramento	www.hemcon.com
Hollingsworthand VoseCompany	Filtros de ar e de líquidos; separadores de bateria; Esteiras eletrofiadas para aplicações específicas; Fibras metalizadas altamente condutivas com baixa área de superfície para excelente eficiência de blindagem.	www.hollingsworthvose.com
Japan Vilene Company	Tecidos inteligentes (com propriedades como resistência a impactos); Máscaras de uso doméstico (proteção respiratória); Nanofibras de cerâmica; panos de limpeza de eliminação estática (com polímero condutor); Bandagens com propriedades de barreira; separadores de bateria	www.vilene.co.jp
Johns Manville	Filtros de ar, piscina, combustível; Sistemas de isolamento	www.jm.com
Kertak Nanotechnology	Nanofibras de cerâmica (Baterias de íons de lítio ânodo ou cátodo, bateria de íons de lítio / separador de células de combustível, catalisador, catalisador, catalisador fotográfico, sensores de gás, isolantes térmicos, nanocompósitos metálicos ou cerâmicos, desumidificadores, abrasivos, revestimentos de barreira térmica, filtração, etc.); Membranas poliméricas nanofibras, que podem ser usadas como materiais de filragem para purificação de água e ar.	www.kertaknanotechnology.com
Nanofiber Solutions	Cultura de células 3d; Medicina regenerativa; Produtos veterinários	www.nanofibersolutions.com
NanoSpun	Tratamento avançado de águas residuais industriais; Geração de processos químicos renováveis sustentáveis; Abordagem inovadora para os tratamentos de nutrição, medicina e saúde	www.nanospuntech.com
Yflow	Pó em escala nanométrica; Microrrevestimentos; <i>Scaffolds</i> ; Nanocompósitos; Fios contínuos	www.yflow.com

Soft Materials and Technologies s.r.l	Nanomateriais poliméricos com diferentes formas, composição e montagem (propriedades mecânicas, ópticas e elétricas podem ser adaptadas); materiais nanoestruturados e nanofibras de polímeros termoplásticos, polímeros biodegradáveis, compostos orgânicos opticamente ativos e híbridos orgânicos/inorgânicos.	www.smtnano.com
SNS NanoFiber Technology	Manta eletrofiada, filme perfurado ou rede; Esteiras de nanofibras	www.snsnano.com

A continuação das pesquisas em um futuro próximo certamente permitirá melhorias nas alternativas tecnológicas disponíveis e eventualmente transferirá os próximos processos e produtos de eletrofição para a comercialização. Com relação às aplicações das nanofibras eletrofiadas, vários produtos já foram desenvolvidos como pode ser visto na tabela 14. E novos produtos e tecnologias podem ser produzidos partindo de outros materiais promissores, que é o caso dos polímeros conjugados.

Conforme relatado anteriormente, os polímeros conjugados oferecem propriedades de mudança de cor, troca de energia e até movimento (músculos artificiais). Além disso, eles não estão restritos a serem rígidos ou planos e podem ser depositados como filmes finos, eletrofiados ou processados a partir da solução. Isso permite que eles se tornem sensores impressos, atuadores, interconectores e transistores simples e até mesmo sejam fabricados em estruturas muito grandes (chegando a km^2). As implicações de tais desenvolvimentos oferecem uma oportunidade para mudanças mais radicais, ao invés de incrementais, nos projetos de produto e nas mais diversas áreas, potencializando aplicações tecnológicas.

Pode-se assim observar a crescente demanda do mercado global de nanofibras, principalmente no que concerne aos materiais obtidos a partir do processo de eletrofição sendo essa uma técnica central no campo da nanotecnologia. Desta forma o desenvolvimento contínuo de pesquisas e novas tecnologias podem prover novas aplicações para nanofibras eletrofiadas, possibilitando, conseqüentemente, novas perspectivas de comercialização (TEBYETEKERWA e RAMAKRISHNA., 2020; PERSANO et al., 2013).

7 - Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido com sucesso um material nanotecnológico com diferentes propriedades. Para tanto, foi produzida polianilina (PAni) utilizando um método diferenciado de síntese (oxidação controlada), de forma que foi obtida a coloração dourado para o material no estado desdopado e azul para o material dopado (o que difere dos resultados encontrados na literatura, que apontam sempre para a PAni dopada no estado sal esmeraldina), e nesse estado obteve-se condutividade elétrica de 6 (S/cm). Este valor é acima do obtido segundo a literatura. A PAni foi caracterizada por FTIR, Difração de Raio X (DRX) e suas propriedades térmicas e morfológicas foram avaliadas.

Na análise do FTIR, foi observado que as bandas e as atribuições da PAni podem sugerir o estado condutor do polímero de Pernigranilina, estado que, de acordo com a literatura, geralmente é isolante. Na análise das imagens de DRX foi observada uma estrutura relativamente amorfa e no MEV pouco espaço entre os aglomerados, diferente da PAni (dopada com HCl através da síntese convencional) encontrada na literatura, visto que esta última apresenta geralmente espaços consideráveis entre os aglomerados. Nas análises térmicas foram vistas bandas que corroboram com a hipótese que essa diferença no resultado da síntese da PAni pode ser HCl intercalado nas galerias cristalinas da PAni, o que pode promover a condução elétrica no material mesmo no estado Pernigranilina ou mesmo que pode ter a presença do íon anilinium, formado na síntese. Com relação a condutividade das pastilhas (pó da PAni conformado em prensa hidráulica) observou-se que o material é estável e bom condutor através de testes com o método de quatro pontas e com o multímetro (a partir do qual se verificou a resistência).

As mantas de nanofibras de PCL / PAni foram preparadas com um sistema simples e versátil, a técnica da eletrofiação e foram caracterizadas por métodos morfológicos, estruturais, térmicos, e análise de condutividade. Foram desenvolvidas blendas de PAni (em 3 variações – PAni oxidação controlada, PAni convencional e PAni quitosana) com Policaprolactona PCL. Foram realizados estudos com alguns parâmetros de eletrofiação para conseguir produzir mantas contendo nanofibras homogêneas e com algumas modificações durante o processo de eletrofiação (principalmente no

tocante a proporção dos polímeros, tipos de solvente, tensão aplicada e aquecimento da solução e do sistema no momento da eletrofição). Neste trabalho foi verificada a impossibilidade de eletrofição de concentrações altas de PANi.

A melhor condição para o processo de eletrofição que possibilitou a produção de nanofibras, homogêneas, sem a formação de defeitos foi utilizando a concentração de 7,5% em peso PANi em PCL, a uma distância de trabalho de 12 cm entre a ponta da seringa e o coletor, e pela aplicação de 18 kV, que resultou em nanofibras com diâmetro médio de 417 ± 118 nm. As mantas de eletrofição da solução PCL contendo PANi (EB) apresentaram cor azul, enquanto após dopagem com HCl passou a verde, o que é típico de PANi (ES). As mantas foram avaliadas termicamente e apresentaram boa estabilidade térmica (401°C) e uma possível miscibilidade da blenda PANi-PCL. A temperatura de fusão do material ficou em torno de $60,6^{\circ}\text{C}$. Além disso, este material apresentou morfologia porosa, como pode ser observado em análise de Microscopia eletrônica de varredura. As mantas de PCL / PANi (EB) apresentaram baixo valor de condutividade elétrica ($9,09 \pm 0,22 \times 10^{-6}$ S / cm), comportando-se como um material isolante. Após dopagem com HCl, e a ocorrência de na transição ácido-base, a condutividade aumentou significativamente para $0,032 \pm 0,022$ S / cm. Este valor foi obtido pelo método de 4 pontas.

Esta combinação de uma PANi condutora e PCL eletrofiável permitiu a produção de nanofibras que podem ser aplicadas para desenvolver novos materiais inteligentes para uma variedade de aplicações que exploram estimulação ótica e elétrica, como sensores e dispositivos optoeletrônicos. Dessa forma, este novo material nanoestruturado, poroso, condutivo e flexível possui características diferenciadas podendo ser utilizado para desenvolver novos materiais inteligentes para uma variedade de aplicações que exploram estimulação ótica e elétrica, como sensores e dispositivos optoeletrônicos. A intenção é que o material seja ainda estudado para que se possa viabilizar a aplicação deste em produtos com características inovadoras.

REFERÊNCIAS

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

AJEKWENE K. K.e KURIAN, T. **Bulk and nano-structured polyaniline: synthesis, characterization, thermal behaviour and dc conductivity**. International Journal of Research in Advent Technology, Vol.6, No.9, September 2018 E-ISSN: 2321-9637. Disponível em: www.ijrat.org

ALMEIDA, A.M.; FORNARI JR. C.C.M; LENZ, D.M. **Aplicações tecnológicas da Polianilina – um polímero condutor**. Revista Tecnologia e Tendências. ISSN: 1679169X. Novo Hamburgo/RS. 2002.

AMASS, W., AMASS, A., TIGHE, B. **A review of biodegradable polymers: uses, current, developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyester, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies**. Polym. Intern. 47,89-144. 1998.

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

ASHBY, M. F.; JOHNSON, K. **Materials and design: the art and science of material selection in product design**. Amsterdam: Elsevier/Butterworth- Heinemann, 2010.

BAHRAMI, S.H. e GHOLIPOUR KANANI, A. **Effect of changing solvents on poly(ϵ -Caprolactone) nanofibrous webs morphology**. Journal of Nanomaterials, vol. 2011, Article ID 724153, 10 pages, 2011.

BAKER S. R., BANERJEE S., BONIN K., GUTHOLD M. **Determining the mechanical properties of electrospun poly- ϵ -caprolactone (PCL) nanofibers using AFM and a novel fiber anchoring technique** Materials Science and Engineering C 59 - pp. 203–212 ,2016.

BEACHLEY, V. e WEN, X. **Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length**. Mater. Sci. Eng. C, vol. 29, no. 3, pp. 663–668, 2009.

BHADRA, S., KHASTGIR, D., SINGHA, N. K., & LEE, J. H. **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline**. Progress in Polymer Science, 34(8), 783–810. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.

BOARA, G.; SPARPAGLIONE, M. Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity. Synthetic Metals - Volume 72, Issue 2, Pages 135-140. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02337-X](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02337-X). 1995.

BOGNITZKI, M., CZADO, W., FRESE, T., SCHAPER, A., HELLWIG, M. STEINHART, M., GREINER, A., WENDORFF, J. H. 13, 70. **Adv. Mater.** 2001.

BORRIELLO A. GUARINO V. SCHIAVO L. ALVAREZ-PEREZ M. A. AMBROSIO L. **Optimizing PANi doped electroactive substrates as patches for the regeneration of cardiac muscle.** DOI 10.1007/s10856-011-4259-x. Mater Sci: Mater Med .2011.

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

CHAO, D., CHEN, J., LU, X., CHEN, L., ZHANG, W., & WEI, Y. **SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline.** Synthetic Metals, 150(1), 47–51. doi: 10.1016/j.synthmet.2005.01.010, 2005.

CHEN, Z, XU L, LI W, WAJE M, YAN Y. **Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells.** Nanotechnology.;17(20):5254. DOI: 10.1088/0957-4484/17/20/035, 2006.

CHEN, M.-C., SUN, Y.-C., & CHEN, Y.-H. **Electrically conductive nanofibers with highly oriented structures and their potential application in skeletal muscle tissue engineering.** Acta Biomaterialia, 9, 5562-5572. doi: 10.1016/j.actbio.2012.10.024 (2013).

COCCOLI, V. et al., **Engineering of poly(3-caprolactone) microcarriers to modulate protein encapsulation capability and release kinetic,** J. Mater. Sci.: Mater. Med., 19(4), 1703–1711. 2008.

COSTA, L. M. M. **Processamento e caracterização de mantas de nanofibras eletrofiadas e orientadas de Poli (fluoreto de vinilideno).** Dissertação de Mestrado. São Carlos: UFSCar, 2010.

COSTA, L.M.M.; BRETAS, R. GREGORIO, JR, R. **Effect of Solution Concentration on the Electro spray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF.** Materials Sciences and Applications. doi:10.4236/msa.2010.14036. 2010.

COSTA, L. M. M.; OLYVEIRA, G. M.; CHERIAN, B. M.; LEÃO, A.L.; SOUZA, S.F.; FERREIRA, M. **Bionanocomposites from electrospun PVA/pineapple nanofibers/ Stryphnodendron adstringens bark extract for medical applications.** Industrial Crops and Products 41 198– 202. 2013.

COSTA, L. M. M.; MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, M. **Electrospinning of PCL/natural rubber blends.** DOI 10.1007/s10853-013-7667-0. J Mater Sci .2013.

COSTA, L. M. M. **Desenvolvimento e caracterização de membranas eletrofiadas a base de Borracha Natural e Poli(ε-caprolactona)** Tese de doutorado em Nanociências e Materiais Avançados. Santo André, SP – 2014.

COSTA, R.G.F. **Eletrofição de Polímeros em Solução**. Parte I: Fundamentação Teórica. v.22, n.2, p.170-177, 2012.

DE CASTRO, E. G. **Híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre polímeros condutores e géis de polifosfato de Alumínio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2004.

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, 261. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00250-0. 2001.

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

DENSAKULPRASERT, N.; WANNATONG, L.; CHOTPATTANANONT, D.; HIAMTUP, P.; SIRIVAT, A. AND SCHWANK. J. **Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO**. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, vol. 117, no. 3, pp. 276–282. 2005.

DHANDAYUTHAPANI, B.; POULOSE, A. C. Y.; NAGAOKA, T. HASUMURA, Y. YOSHIDA, T. MAEKAWA, D. S. KUMAR, **Biofabrication**. 2012.

DIAS, J. ANTUNES, F. e BARTOLO, P. **Influence of the rheological behavior in electrospun PCL nanofibers production for tissue engineering applications**, Chemical Engineering Transactions, vol. 32, pp. 1015–1020, 2013.

DING H. J.; SHEN J. Y.; WAN M. X. e CHEN Z. J. **Formation mechanism of polyaniline nanotubes by a simplified template free method** Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 209, no. 8, pp. 864–871, 2008.

DING, H. J.; WAN M. X. E WEI, Y. **Controlling the diameter of polyaniline nanofibers by adjusting the oxidant redox potential**. Advanced Materials, vol. 19, no. 3, pp. 465–469, 2007.

DING, H.J.; LONG, Y.; SHEN, J.e WAN, M. **Fe₂(SO₄)₃ as a binary oxidant and dopant to thin polyaniline nanowires with high conductivity**. Journal of Physical Chemistry B, vol. 114, no. 1, pp. 115–119. 2010.

DONG, H.; NYAME, V.; MACDIARMID, A. G.; JONES, W. E. J. **Polym. Sci., Part B** 2004, 42, 3934–3942.

DOSHI, J. e RENEKER. D. H. **Electrospinning process and applications of electrospun fibers**. Journal of Electrostatics, vol. 35, no. 2-3, pp. 151–160, 1995.

ELZEIN, T. et al. **FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces**. Journal of colloid and interface science, 273(2). pp. 381-387. 2004.

FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. **Polímeros condutores**. Química Nova na Escola. Nº 11, 2000.

FENG L. et al., **Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers** Angew. Chemie - Int. Ed., vol. 41, no. 7, pp. 1221–1223, 2002.

FONG, H. CHUN, I. E RENEKER, D. H. **Beaded nanofibers formed during electrospinning**. Polymer, vol. 40, no. 16, pp. 4585–4592, 1999.

FONG, H., CHUN, I., AND RENEKER, D. **Beaded nanofibers formed during electrospinning**. Polymer 40, 4585, 1999.

FRENOT, A., CHRONAKIS, I. S., **Curr. Opin. Colloid Interface**. 2003.

FRONTERA, P. BUSACCA, C. ANTONUCCI P. et al., **Polyaniline nanofibers: towards pure electrospun PANI**, AIP Conference Proceedings, vol. 1459, pp. 253–255. 2012.

GAO, J.; SANSINENA J, M. e WANG, H.L. **Chemical vapor driven polyaniline sensor/actuators**. Synthetic Metals, vol. 135- 136, pp. 809–810, 2003.

GARRUDO, F.F.F., CHAPMAN, C.A., HOFFMAN, P.R., UDANGAWA, R.W., SILVA, J.C., MIKAEL, P.E., RODRIGUES, C.A.V., CABRAL, J.M.S., MORGADO, J.M.F, FERREIRA, F.C., & LINHARDT, R.J. **Polyaniline-polycaprolactone blended nanofibers for neural cell culture**. European Polymer Journal, 117, 28-37. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.04.048. 2019.

GHANBARI, K.; MOUSAVI, M. F.; SHAMSIPUR, M. e KARAMI, H. **Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery**. Journal of Power Sources, vol. 170, no. 2, pp. 513–519, 2007.

GORDON G. WALLACE, GEOFFREY M. SPINKS, PETER R. TEASDALE. **Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems** - 2nd ed. / Gordon G. et al. ISBN 1-58716-127-3 (alk. paper). CRC Press LLC. United States of America, 2003.

GREINER, A. e WENDORFF, J. H., **Functional self-assembled nanofibers by electrospinning**. Advances in Polymer Science, vol. 219, no. 1, pp. 107–171, 2008.

GRIMM, S. et al., **Non-destructive replication of self-ordered nano porous alumina membranes via cross-linked polyacrylate nanofiber arrays**. Nano Lett., vol. 8, no. 7, pp. 1954–1959, jul. 2008.

GUO, Y. e ZHOU, YU. **Polyaniline nanofibers fabricated by electrochemical polymerization: a mechanistic study**, Eur. Polym. J., 43, pp. 2292–2297. 2007.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. **A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology**. Arabian Journal of Chemistry. 2018.

HICHEM ZEGHIOUD, SAAD LAMOURI, YASMINE MAHMOUD e TARIK HADJ-ALI. **Preparation and characterization of a new polyaniline salt with a good conductivity and great solubility in dimethyl sulphoxide.** Journal of the Serbian Chemical Society. 2015.

HOANG, N. H. WOJKIEWICZ, J.L, MIANE, J.L, BISCARRO, R.S. **Polymers for Advanced Technologies** 18. Polymers Composites 28. 2007.

HOTH, C. N.; CHOULIS, S. A.; SCHILINSKY, P.; BRABEC, C. J. **Adv. Mater.** 2007, 19, 3973–3978.

HUANG, J. e KANER, R. B. **A general chemical route to polyaniline nanofibers.** Journal of the American Chemical Society, vol. 126, no. 3, pp. 851–855, 2004.

HUANG, J., **Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers,** Pure and Applied Chemistry, vol. 78, no. 1, pp. 15–27, 2006.

HUANG, Z. M.; ZHANG, Z.; KOTAKI, M. e RAMAKRISHNA, S. **A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites.** Composites Science and Technology, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003.

HUTMACHER, D. W. e COOL. S. **Concepts of scaffold-based tissue engineering: the rationale to use solid free-form fabrication techniques,** J. Cell. Mol. Med., 11(4), 654–669. 2007.

HUTMACHER, D. W., SITTINGER M. e RISBUD, M. V. **Scaffold-based tissue engineering: rationale for computer-aided design and solid free-form fabrication systems.** Trends Biotechnol., 22(7), 354– 362. 2004.

HYDES S.; ANDERSON S.; LARSSON K.; BLUM Z.; LANDH S. e NINHAM B.W., in **The Language of Shape,** Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1997.

IZUMI, C. M. S., CONSTANTINO, V. R. L., FERREIRA, A. M. C., & TEMPERINI, M. L. A. **Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts.** Synthetic Metals, 156(9-10), 654–663. doi: 10.1016/j.synthmet.2005.12.023. 2006.

IZWAN, S. et al., **A Review of Electrospun Conductive Polyaniline Based Nanofiber Composites and Blends: Processing Features, Applications, and Future Directions.** Adv. MA, vol. 2015, 2015.

JAROSZCZYK, T.; PETRIK, S. E DONAHUE. K. **The role of nanofiber filter media in motor vehicle air filtration.**in Proceedings of the 4th Biennial Conference on Emissions Solutions in Transportation, AFS, Ann Arbor, Mich, USA, October 2009.

JARUSUWANNAPOOM T.; HONGROJJANAWIWAT, W. e JITJAICHAMET, S. **Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological**

appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. European Polymer Journal, vol. 41, no. 3, pp. 409–421, 2005.

JIANG H, WANG L, ZHU K. **Coaxial Electrospinning for Encapsulation and Controlled Release of Fragile Water-Soluble Bioactive Agentes.** Journal of Controlled Release, Elsevier, 2014.

JIANG, Y.; LIU, Z.; ZENG G.; LIU Y.; DHAO B.; LI, Z. **Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: A mini review.** Environmental Science and Pollution Research.;25(7):6158- 6174. DOI: 10.1007/s11356-017-1188-3. 2018.

JIAHUA ZHU, J.; WEI, S.; ZHANG, L.; MAO, Y.; RYU, J.; HALDOLAARACHCHIGE, N.; YOUNGE, D. P. e GUO, Z. **Electrical and dielectric properties of polyaniline–Al₂O₃ nanocomposites derived from various Al₂O₃ nanostructures.** DOI: 10.1039/c0jm03908j. 2011

JONH, H.; THOMAS, R.M.; JACOB, J.; MATHEW, K.T.; JOSEPH, R. **Polymers Composites 28** .2007.

KANG, E.T.; NEOH, K. G. e TAN, K.L. **Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states.** Progress in Polymer Science, vol. 23, 277-324. 1998.

KHAIRY, M.; GOUDA, M. E. **Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite.** Journal of Advanced Research, v. 6, n. 4, p. 555–562, 2015

KHAN. N. **Applications of electrospun nanofibers in the biomedical field.** Studies by Undergraduate Researchers at Guelph, vol. 5, pp. 63–73, 2012.

KIM, J.Y. LEE, J.H. e KWON. S.J. **The manufacture and properties of polyaniline nanofilms prepared through vapor phase polymerization.** Synthetic Metals, vol. 157, no. 8-9, pp. 336–342, 2007.

KIM, B.R., LEE, H.K., KIM, E., LEE, S. **Intrinsic electromagnetic radiation shielding/absorbing characteristics of polyaniline-coated transparent thin films.** Synthetic Metals, 2010.

KIM, J.; PARK, S-J e KIM, S. **Capacitance behaviors of Polyaniline/Graphene Nanosheet - Carbon Letters Vol. 14, No. 1, 51-54 - Korea.** DOI: <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2012.14.1.051>. 2013.

KO, F. K. e YANG. H. **Functional nanofibers: enabling material for the next generation's smart textiles.** Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, vol. 1, no. 2, pp. 81–92, 2008.

KO, F.K., MACDIARMID, A.G., NORRIS, I.D., SHAKER, M. e LEC, R. **Electrospinning ultrafine conductive polymeric fibers.** Patent WO 0151690. 2001.

KOHLMAN, R.S.; JOO, J.; EPSTEIN, A. J. in **Physical Properties of Polymers Handbook** (Ed: J. Mark), AIP, New York pp. 453-478. 1996.

KRUPENKIN, T. N.; TAYLOR, J. A.; WANG, E. N.; KOLODNER, P.; HODES, M.; SALAMON, T. LANGMUIR **Reversible Wetting–Dewetting Transitions on Electrically Tunable Superhydrophobic Nanostructured Surfaces** DOI: 10.1021/la7008557. 23, 9128–9133. 2007.

KULA, D. E TERNAUX, É. **Materiologia: O Guia Criativo de Materiais e Tecnologias**. Autor associado: Quentin Hirsinger. Editores: Frame Publishers Amsterdã e Birkhäuser Bastel-Boston-Berlim. Tradução: Alyne Azuma Rosenberg. Editora Senac (p. 315) - São Paulo, 2012.

KULKARNI, M. V.; VISWANATH, A. K. **Comparative studies of synthesized polyaniline and poly(o-toluidine) doped with p-toluene sulphonic acid**. European Polymer Journal, v. 40, p. 379-384, 2004.

KWEON, H., et al., **A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering**. Biomaterials. 24(5): p. 801-808, 2003.

LAI B; TANG X; LI H; DU Z; LIU X e ZHANG Q. **Power production enhancement with a polyaniline modified anode in microbial fuel cells**. Biosensors and Bioelectronics. 28(1):373-377. DOI: 10.1016/j.bios.2011.07.050. 2011.

LANNUTTI, J.; RENEKER, D.; MA, T.; TOMASKO D. E FARSON D. **Electrospinning for tissue engineering scaffolds**. Mater. Sci. Eng. C, vol. 27, no. 3, pp. 504–509, Apr. 2007.

LEE S.H; LEE, D.H. LEE, K. e LEE, C.W. **High-Performance Polyaniline Prepared via Polymerization in a self-stabilized dispersion**. Advanced Functional Materials n. 15. pp 1495-1500. 2005.

LEE. K. **Encyclopedia of Nanoscience e Nanotechnology** (Ed: H.S. Nalwa), American Scientific Publications, San Diego, CA. pp. 1-13. 2003.

LEŽAICA, A. J.; BAJUK-BOGDANOVICB, D.; RADOICIC, M.; MIRSKYD, V. M.; CIRIC-MARJANOVICB, G. **Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms**. Synthetic Metals. 2016.

LI, C., CHARTUPRAYOON, N., BOSZE, W., LOW, K., LEE, K.H., NAM, J., & MYUNG, N.V. **Electrospun polyaniline/poly (ethylene oxide) composite nanofibers based gas sensor**. Electroanalysis, 26, 711-722. 10.1002/elan.201300641. 2014.

LI F, ZHAO Y, SONG Y. **Core-Shell Nanofibers: Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning**. Nanofibers, Ashok Kumar, Intech, 438p, fev. 2010.

LIANG, L.; LIU, J.; WINDISCH, C.F.; EXARHOS, G.J. AND LIN, Y. **Direct assembly of large arrays of oriented conducting polymer nanowires**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, pp. 3665–3668 2002.

LIAO, G., LI, Q., & XU, Z. **The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review**. *Progress in Organic Coatings*, 126, 35–43. 2019

LONG, Y-Z. M, LI. M, GU C. et al. **Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers**. *Progress in Polymer Science*. Vol. 36, no. 10. Pp 1415-1442, 2011.

LOW K.; CHARTUPRAYOON N.; ECHEVERRIA C.; LI C.; BOSZE W.; MYUNG, N. V. e NAM J. **Polyaniline/poly(ϵ -caprolactone) composite electrospun nanofiber-based gas sensors: optimization of sensing properties by dopants and doping concentration**. *Nanotechnology* 25 115501 .10pp. 2014.

LUCIANI, A., et al. **PCL microspheres based functional scaffolds by bottom-up approach with predefined microstructural properties and release profiles**, *Biomaterials*, pp. 4800–4807. 2008.

LUU, K., KIM, K. HSIAO B. S., CHU, B. HADJIARGYROU, M. J. **Controlled Release**, 89, 341. 2003.

MA, M.; GUPTA, M.; LI, Z.; ZHAI, L.; GLEASON, K. K.; COHEN, R. E.; RUBNER, M. F.; RUTLEDGE, G. C. **Adv. Mater.** 19, 255–259. 2007.

MACDIARMID, A. G. **“Synthetic metals”**: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie – International Edition*, Vol. 40. No. 14, pp. 2581 – 2590, 2011.

MACDIARMID, A. G., CHIANG J.C, RICHER, A.F., SOMARISI, N.L.D, EPSTEIN, A.J, in **Conducting Polymers** (Ed. L. Alcacer), Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1987.

MACDIARMID, A. G., CHIANG, J.C., HALPERN, M., HUANG, W.S., MU, S.L., SOMARISI, N.L.D., WU, W., YANIGER, S.I., **Molec. Cryst. Liq. Cryst**, 121 ,1985.

MACHIDA, S., MIYATA, S. AND TECHAGUMPUCH, A. **Chemical synthesis of highly electrically conductive polymer**. *Synthetic Metals*, 31 (3): 311-318. 1989.

MARIANI, P.D.S.C. **Estudo da biodegradação da blenda de poli caprolactona e amido modificado em meios sólido e líquido**. 123p. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

MATTOSO, L. H. C. **Polianilina: síntese, estrutura e propriedades**. *Química Nova*, v. 19, n. 4, p. 1-12, 1996.

MAZZINI JÚNIOR, E. G., de Almeida Cantalice, J. D., de Assis, A. M. L., Duarte de Freitas, J., Manzine Costa, L. M., & Santos Ribeiro, A. **Fluorescent polymer nanofibers based on polycaprolactone and dansyl derivatives for development of latent fingerprints.** Journal of Applied Polymer Science, 49804. doi:10.1002/app.49804. 2020

MEECHASUE, C. DUBIN, R. SUPAPHOL, P. HOVEN, V. P. e KOHN, J. **Electrospun mat of tyrosine-derived polycarbonate fibers for potential use as tissue scaffolding material,** Journal of Biomaterials Science, vol. 17, no. 9, pp. 1039–1056, 2006.

MIDDLETON J. C. E TIPTON A. J. **Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices.** Birmingham Polymers, Inc. Biomaterials 21, Birmingham, AL 35211, USA. 2000

MIRMOHSENI A, OLADGARAGOZE A. **Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron.** Synthetic Metals.;144(2):105-108. Doi: 10.1016/S0379-6779(99)00298-2. 2000.

MIRSKYD V. M.; CIRIC-MARJANOVIĆ, G., **Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms.**<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.01.015> 0379-6779/ã 2016

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

MOUTSATSOU, P. **Production and evaluation of electrospun polyaniline/ biopolymer composite nanofibres for medical applications.** Doctoral Thesis Department of Chemical Engineering, - Loughborough University. UK. 2017

MULLER, F.; FERREIRA, C. A.; AMADO, F. D. R. e RODRIGUES, M. A. S. **Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação.** *Polímeros* [online]. vol.21, n.4, pp.259-264. Epub Oct 14, 2011. ISSN 0104-1428. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000053>. 2011.

NATTA, G. **Stereospecific polymerizations by means of coordinated anionic catalysis Introductory lecture** - Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano – Italia. 1958.

NEZARATI, R. M. ET AL. **Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology** - TISSUE ENGINEERING: Part C Volume 19, Number 10, Mary Ann Liebert, Inc. DOI: 10.1089/ten.tec.2012.0671. 2013.

NORRIS, I.D.; SHAKER, M.M.; KO, F.K. & MACDIARMID, A.G.: **Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends,** Synthetic Metals, Vol.114, pp.109-114. 2000.

OLIVEIRA et al. **Blendas de nanofibras de PAni/Polietileno: preparação e propriedades.** 2010

OLIVER, R. E TOOMEY, A. **Design Drives: materials innovation.** Ingenia, 42. pp. 38-43. ISSN 1472-9768. 2010.

PAGLIARA S., CAMPOSEO A., POLINI A., CINGOLANI R., PISIGNANO D., **Lab Chip**, 9, 2851. 2009.

PATIL, K.S.; ZOPE, P.H.; PATIL, U.T.; PATIL, P. D.; DUBEY, R. S. e G. R. GUPTA. **Synthesis and thermophysical studies of polyanilines.** Indian Academy of Sciences - Bull Mater Sci 42: 24. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1705-0> . 2019.

PEKTOK, E.; NOTTELET, B.; TILLE, J.C.; GURNY, R.; KALANGOS, A.; MOELLER, et al. **Degradation and healing characteristics of small-diameter poly(epsilon-caprolactone) vascular grafts in the rat systemic arterial circulation.** Circulation;118(24):2563–70. 2008.

PERSANO, L.; CAMPOSEO, A.; TEKMEEN C. e PISIGNANO D. **Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review.** Macromol.Mater.Eng.,298, 504–520. Doi: 10.1002/mame.201200290. 2013.

PHANI A. R., DE BRITTO R. M. T., e SRINIVASAN, S. **Polyaniline nanofibers obtained by electrospin process for hydrogen storage applications.** International Journal of Environmental Research and Development, vol. 4, pp. 375–386, 2014.

PILLAY, V. et al. **A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications.** J. Nanomater., vol. 2013, pp. 1–22, 2013.

PINTO, N.J., JOHNSON, A.T., MACDIARMID, A.G., MUELLER, C.H., THEOFYLAKTOS, N. e ROBINSON, D.C. **Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor.** Appl. Phys. Lett., 83, pp. 4244–4249 .2003.

PORTER, J. R.; HENSON, A. e POPAT, K. C. **Biodegradable poly(e-caprolactone) nanowires for bone tissue engineering applications.** Biomaterials, vol. 30, no. 5, pp. 780–788, Feb. 2009.

POUGET, J. P.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G.; **Macromolecules** (Washington, DC, U.S.), 24, 779. 1991.

PRON, A.; RANNOU, P. **Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors.** Progress in Polymer Science, v. 27, p. 135-190, 2002.

PUTTI, M.; SIMONET, M.; SOLBERG, R.; PETERS, G. W. M. **Electrospinning poly(epsilon-caprolactone) under controlled environmental conditions: Influence on fiber morphology and orientation,** Polymer 63 – pp. 189 e 195. 2015.

QAZI, T.H., RAI, R, BOCCACCINI, A.R. **Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline-based polymers: a review.** *Biomaterials*. 2014 Nov;35(33):9068-86. doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.07.020. 2014.

QIN, X. E WU, D. **Effect of different solvents on poly(caprolactone) (PCL) electrospun nonwoven membranes.** DOI 10.1007/s10973-011-1640-4. *J Therm Anal Calorim*, 2012.

QIU, M.; ZHANG, Y.; WEN, B. **Facile synthesis of polyaniline nanostructures with effective electromagnetic interference shielding performance.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29(12):10437- 10444. Doi: 10.1007/s10854-018-9100-6. 2018.

QUILLARD S., LOUARN G., LEFRANT S., AND MACDIARMID A. G. **Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases.** *Phys. Rev. B* 50, 12496 –1994.

RAMAKRISHNA, S., **An introduction to electrospinning and nanofibers.** World Scientific. 2005.

RAZAK, S. I. A.; SHARIF N. E. A. E NAYAN N.H.M. **Electrically conductive paper of Polyaniline modified pineapple leaf fiber.** *Fibers and Polymers*, vol. 15, no. 6, pp. 1107 – 1111, 2014.

RAZAK, S. I. A.; WAHAB, I. F.; FADIL, F.; DAHLI, F. N.; KHUDZARI, A. Z. M., and Hassan Adeli HINDAWI **A review of Eletrospun conductive Polyaniline Based Nanofiber Composites and Blends: Processing Features, Applications and Future Directions.** Publishing Corporation *Advances in Materials Science and Engineering* Volume, Article ID 356286, 19 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2015/356286>. 2015.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E.; XU, H. **Adv. Appl. Mech.** 41, 43–195. 2007.

RIBEIRO, A. S., & MORTIMER, R. J. **Electrochromic Polymers.** *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1–27. doi: 10.1002/0471440264.pst494.pub2. 2015

SADATMOUSAVI P.; MAMO T.; AND CHEN P. **Diethylene glycol functionalized self-assembling peptide nanofibers and their hydrophobic drug delivery potential.** *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 9, pp. 3241–3250, Sep. 2012.

SALGADO, A. J.; COUTINHO, O. P.; REIS, R. L. **Macromol. Biosci.** 2004, 4, 743–765.

SAMBAER, W., ZATLOUKAL, M., KIMMER, D., **Chem. Eng. Sci.** 2011, 66, 613;

SAPURINA, I. Y. E SHISHOV, M.A - **Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the formation of supramolecular structures_Chapter 9.** DOI: 10.5772/48758. 2012

SARANYA, K.; RAMEEZ, Md.; SUBRAMANIA, A. **Developments in conducting polymer-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview.** European Polymer Journal. V.66, p. 207-227. 2015.

SASMAZEL, H. T. et al. **Comparison of cellular proliferation on dense and porous PCL scaffolds** - Bio-Medical Materials and Engineering 18 (2008) 119–128 119 - DOI 10.3233/BME-2008-0515

SCHREUDER-GIBSON, H. L.; TRUONG, Q.; WALKER, J. E.; OWENS, J. R.; WANDER, J. D.; JONES, W. E. **MRS Bull.** 2003, 28, 574–578.

SCHUEREN, SCHOENMAKER, KALAOGLU, DE CLERCK. **An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone.** European Polymer Journal 47 (2011) 1256–1263

SHADI, L., KARINI, M., RAMAZINI, S., & ENTEZAMI, A.A. **Preparation of electrospun nanofibers of star-shaped polycaprolactone and its blends with polyaniline.** Journal of Materials Science, 49, 4844-4854. doi: 10.1007/s10853-014- 8185-4. 2014.

SHAHI M.; MOGHIMIB A.; NADERIZADEHB B.; MADDAHB B. **Electrospun PVA–PANI and PVA–PANI–AgNO₃ composite nanofibers** - Sharif University of Technology - Scientia Iranica - Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering. 2011.

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

SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. **Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering.** Biomaterials 29. 2008. (Available online at www.sciencedirect.com).

SILVA, R. C., SARMENTO M. V., FAEZ R., MORTIMER, R. J. e RIBEIRO, A. S. **Electrochromic Properties of Polyaniline-Based Hybrid Organic/Inorganic Materials.**J. Braz. Chem. Soc., Vol. 00, No. 00, 1-1, 2016. Sociedade Brasileira de Química. Printed in Brazil - 2016

SILVA, R. S. et al. **Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas.** Polímeros, v. 22, n. 3, p. 288–294. 2012.

SILVA, R. C. **Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (PAni), biopolímero e nanocargas minerais.** Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2013.

SILVA, R. C. **Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (PAni) com propriedades fluorescentes e/ou condutoras.** Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2017.

SINGLA, M. L., AWASTHI, S., SRIVASTAVA, A. e JAIN, D. V. S. **Effect of doping of organic and inorganic acids on polyaniline/Mn₃O₄ composite for NTC and conductivity behaviour.** *Sensors and Actuators A: Physical*, 136(2), 604–612. doi: 10.1016/j.sna.2006.12.002. 2007.

SNOOK, G. A.; KAO, P. e BEST. A. S. **Conducting Polymer-based supercapacitor devices and electrodes.** *Journal of Power Sources*. Vol. 196, no. 1, pp. 1- 12, 2011.

SOMANI P. R.; RASHAKRISHNAN S. **Electrochromic materials and devices: present and future.** *Materials Chemistry and Physics*. V. 77, p. 117, 2002.

SON, W. K.; YOUK, J. H.; LEE, T. S. e PARK, W. H. **The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly (ethylene oxide) fibers.** *Polymer*, vol. 45, no. 9, pp. 2959–2966, 2004.

SOUZA, DANIEL. **Produção de nanofibras alinhadas de polímeros biodegradáveis para crescimento e regeneração de células neurais.** Dissertação. Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 2013.

SUN, C. BOLUK, Y. e AYRANCI, C. **Investigation of nanofiber nonwoven meshes produced by electrospinning of cellulose nanocrystal suspensions in cellulose acetate solutions.** *Cellulose*, vol. 22, no. 4, pp. 2457–2470, 2015.

SUDHA, J. D.; SASIKALA, T. S. **Studies on the formation of self-assembled nano/microstructured polyaniline-clay nanocompósito (PANICN) using 3-pentadecyl phenyl phosphoric acid (PDPPA) as a novel intercalating agent cum dopant.** *Polymer*, v. 48, p. 338-347, 2007.

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

T. J. SILL e VON RECUM, H. A. **Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering.** *Biomaterials*. vol. 29, no. 13, pp. 1989–2006, 2008.

THANPITCHA, T. et al. **Preparations and characterization of polyaniline/chitosan blend film.** *Carbohydrate Polymers*, v. 64, p. 560-568, 2006.

TORRES-GINER, S.; OCIO M. J. e LAGARON J. M., **Development of active antimicrobial fiber based chitosan polysaccharide nanostructures using electrospinning.** *Eng. Life Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 303–314, Jun. 2008.

TRAORE, M.; STEVENSON, W. T.; MC CORMICK, B.; DOREY, R.; WEN, S. e MEYERS, D. **Thermal analysis of polyaniline Part I. Thermal degradation of HCl-doped emeraldine base.** *Synthetic Metals*, 40(2), 137–153. doi:10.1016/0379-6779(91)91770-b. 1991.

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

TRIVEDI D.C.; DHAWAN S.K. **Antistatic applications of conducting polyaniline.** *Polymers for Advanced Technologies.* 1993;4(5):335-340. DOI: 10.1002/ pat.1993.220040503

VIRJI S.; HUANG J.; KANER R. B. e WEILLER B. H. **Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms,**” *Nano Letters*, vol. 4, no. 3, pp. 491–496, 2004.

VOGEL, C.; WESSEL, E.; SIESLER, H.W. **FT-IR imaging spectroscopy of phase separation in blends of poly (3-hydroxybutyrate) with poly (L-lactic acid) and poly (ϵ -caprolactone)** - *Biomacromolecules*, 2007

WANG Y, WANG B, WANG G, YI T e YU Q. **Nucleating agent induced impact fracture behavior change in PP/POE blend.** *Polym Bull* 2009;63(2):259–65.

WANG, C. HSU, C. H. e LIN, J. H. **Scaling laws in electrospinning of polystyrene solutions.** *Macromolecules*, vol. 39, no. 22, pp. 7662–7672, 2006.

WANG, J.; CHAN, S.; E CARLSON R. R. **Electrochemically fabricated polyaniline nanoframework electrode junctions that function as resistive sensors.** *Nano Letters*, vol. 4, no. 9, pp. 1693–1697, 2004.

WANG, P-C., HUANG, Z., MACDIARMID, A. G. **Synthetic Metals**, 101, 1–3, 1999, 852–853.

WANG, X. Y.; DREW, C.; LEE, S. H.; SENEAL, K. J.; KUMAR J. e SARNUELSON L. A., **Electrospun nano fibrous membranes for highly sensitive optical sensors.** *Nano Letters*, vol. 2, pp. 1273–1275, 2002.

WEI, M.; LEE, J.; KANG, B.; MEAD, J. **Macromol. Rapid Commun.** 2005, 26, 1127–1132.

WELLE, A. KRÖGER, DÖRING, M. M. NIEDERER, K. PINDEL, E. CHRONAKIS, I. S. **Biomaterials** 28, 2211. 2007.

WILLIAMSON, M. R. AND COOMBES, A. G. A. **Gravity spinning of polycaprolactone fibers for applications in tissue engineering,** *Biomaterials*, 25(3), 459–465. 2004.

WOLFART, F.; HRYNIEWICZ B. M.; GÓES, M. S.; CORRÊA, C. M.; TORRESI, R.; MINADEO M. A. O. S.; TORRESI, S. I. C.; OLIVEIRA, R. D.; MARCHESI L. F.; VIDOTTI M. **Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2017.

WU, J.C.-C., RAY, S., GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M., UY, B., SWIFT, S., JIN, J. **Nanostructured bioactive material based on polycaprolactone and polyaniline fiberscaffolds.** *Synthetic Metals*, 198, 41–50. doi: 10.1016/j.synthmet.2014.09.017. 2014.

XING, S.X., CHU, Y.X., SUI, M. e WU, Z.S. **Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle.** J. Mater. Sci., 40, pp. 215–218. 2005.

XINYU, Z., ROCH, C.Y.K., ANIL, J. e SANJEEV, K.M. **Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization.** Synth. Met., 145, pp. 23–29 (2004).

J. XUE, T. WU, Y. DAI, Y. XIA, J. HU, X. WANG, B. DING, J. LIN, J. YU, G. SUN, **Macromol. Rapid Commun.**32(21), 1729. 2011. Chem. Rev. 2019.

YANG, C. Y. et al. **Thermal stability of polyaniline networks in conducting polymer blends.** Synthetic Metals, v. 79, p. 27-32, 1996.

YANG, H. HONG, W. DONG, L. **Appl. Phys. Lett.** 100, 153510. 2012.

YAN Y., DENG, K. YU, Z. E WEI, Z. X. **Tuning the supramolecular chirality of polyaniline by methyl substitution.** Angewandte Chemie: International Edition in English, vol. 48, no. 11, pp. 2003–2006, 2009.

YANG, Y. JIA, Z. LI, Q. AND GUAN, Z. **Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polyethylene oxide solution,** IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 13, no. 3, pp. 580–584, 2006.

YALCINKAYA, F.; YALCINKAYA, B. e JIRSAK O., **Influence of salts on electrospinning of aqueous and nonaqueous polymer solutions,** Journal of Nanomaterials, vol. 2015. Article ID 134251, 12 pages, 2015.

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

YANG, Q.; ZHENYU, L. I.; HONG, Y. et al., **Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly (vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning.** Journal of Polymer Science B, vol. 42, no. 20, pp. 3721–3726, 2004.

YU, H. J.; FRIDRIKH, S. V. AND RUTLEDGE. G. C. **Production of submicrometer diameter fibers by two-fluid electrospinning.** Advanced Materials, vol. 16, no. 17, pp. 1562–1566, 2004.

YUPING, D. SHUNHUA, L. HONGTAO, G. **Investigation of electrical conductivity and electromagnetic shielding effectiveness of polyaniline composite.** Science and Technology of Advanced Materials 6 - 513–518. 2005.

Y-Z. LONG, M, M, LI. C. GU et al. **recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers.** Progress in Polymer Science. Vol. 36, no. 10. Pp 1415-1442, 2011.

ZEGHIOUD, H.; LAMOURI, S.; MAHMOUD, Y. and HADJ-ALI, T. **Preparation and characterization of a new polyaniline salt with a good conductivity and great solubility in dimethyl sulphoxide.** Journal of the Serbian Chemical Society. 2015.

ZENG, X. RE KO, T.M. **Structures and properties of chemically reduced polyanilines.** Polymer, 39(5), 1187–1195. doi:10.1016/s0032-3861(97)00381-9. 1998.

ZHANG L. J. e WAN M. X. **Self-assembly of polyaniline from nanotubes to hollow microspheres.** Advanced Functional Materials, vol. 13, no. 10, pp. 815–820, 2003.

ZHANG L. J.; LONG Y. Z.; CHEN Z. J. AND WAN, M. X. **The effect of hydrogen bonding on self-assembled polyaniline nanostructures.** Advanced Functional Materials, vol. 14, nº. 7, pp.693–698, 2004.

ZHANG L. J.; WAN, M. X. e WEI Y. **Hollow polyaniline microspheres with conductive and fluorescent function.** Macromolecular Rapid Communications, vol. 27, no. 11, pp. 888–893, 2006.

ZHANG, D., WANG, Y. **Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: An overview.** Materials Science and engineering B 134, 9-19, 2006.

ZHANG, Y. E RUTLEGDE G. C. **Electrical Conductivity of eletrospun Polyaniline and Polyaniline-Macromolecules.** Blend Fibers and Mats - 2012.

ZHANG, Z.; WEI, Z.; ZHANG, L. AND WAN, M. **Polyaniline nanotubes and their dendrites doped with different naphthalene sulfonic acids.** Acta Materialia, vol. 53, no. 5, pp. 1373–1379, 2005.

ZHANG, X.; KOLLA, H. S.; WANG, X.; RAJA, K.; MANOHAR, S. K. **Fibrillar Growth in Polyaniline Advanced Funcional Materials.** Doi: 10.1002/adfm.200500478. 16, 1145–1152. 2006.

ZONG, X.; KIM, K. FANG, D. RAN, S. HSIAO, B. S. e CHU, B. **Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes.** Polymer, vol. 43, no. 16, pp. 4403–4412, 2002.

ZOPPEI, R.T. **Polianilina: Síntese, filmes, dopagem e condução DC.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 1999

WU, J.C.-C., RAY, S., GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M., UY, B., SWIFT, S., JIN, J. **Nanostructured bioactive material based on polycaprolactone and polyaniline fiberscaffolds.** Synthetic Metals, 198, 41–50. doi: 10.1016/j.synthmet.2014.09.017. 2014.