

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

Adriana Silveira

**FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO (TPU) E ADITIVOS CONDUTORES À BASE
DE POLIPIRROL (PPy) A PARTIR DO PROCESSO DE
ELETROFIAÇÃO**

Florianópolis

2016

Adriana Silveira

**FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO (TPU) E ADITIVOS CONDUTORES À BASE
DE POLIPIRROL (PPy) A PARTIR DO PROCESSO DE
ELETROFIAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Claudia Merlini

Florianópolis
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silveira, Adriana
FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO
(TPU) E ADITIVOS CONDUTORES À BASE DE POLIPIRROL (PPy) A
PARTIR DO PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO / Adriana Silveira ;
orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra ;
coorientadora, Claudia Merlini. - Florianópolis, SC, 2016.
114 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação
Multidisciplinar em Saúde.

Inclui referências

1. Saúde. 2. Eletrofiação. 3. Aditivos Condutores
Nanoestruturados. 4. Polipirrol. 5. Poliuretano
Termoplástico. I. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme . II.
Merlini, Claudia. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em
Saúde. IV. Título.

Adriana Silveira

**FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO
TERMOPLÁSTICO (TPU) E ADITIVOS CONDUTORES À BASE
DE POLIPIRROL (PPy) A PARTIR DO PROCESSO DE
ELETROFIAÇÃO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Mecânica”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 5 de setembro de 2016.

Prof. Armando Albertazzi Gonçalves Junior, Dr.
Coordenador POSMEC

Prof.^a Claudia Merlini, Dr.^a
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Orientador

Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr.^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcos Akira d'Ávila, Dr.
Universidade Estadual de Campinas

Àqueles que sempre estiveram
ao meu lado e que foram essenciais
em todos os momentos: Pai e Mãe,
este trabalho é dedicado a vocês.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela orientação, amizade, apoio, risadas, e principalmente por ter me aceitado, aconselhado e ajudado sempre que precisei.

À Claudia Merlini, pela coorientação excepcional, amizade, apoio, e incentivo nesta jornada.

Aos membros da banca, Carlos Henrique Ahrens, Andrea Cristiane Krause Bierhalz e Marcos Akira d'Ávila.

À Professora Bluma Soares, UFRJ, por possibilitar a realização das análises de espectroscopia de impedância elétrica.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Sílvia Ramôa, Bruna Rosa, Débora Schmitz, Patrícia Vargas, Giseli Contri, Scheyla Kuester, José Carlos, Artur Guedert, Florência Yamada, Phillipi Rachadel pela amizade, colaborações na execução experimental, pelas valiosas discussões, momentos de descontração e apoio em todas as horas.

Aos meus amigos parceiros no motociclismo Cavera, Paty, Ciça e ao meu namorado Fabiano, pela amizade, companheirismo, momentos de descontração e viagens memoráveis.

Aos meus pais Valmir e Giorgina, e à minha família, que sempre me apoiam e incentivam em todas as fases da minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

“Valeu Raça!”

*“Quem se arrisca a andar por
ares nunca antes respirados ou
pensar fora da curva tem grandes
chances de encontrar pedras no
caminho.”*

(Augusto Cury)

RESUMO

Neste trabalho foram fabricadas membranas de poliuretano termoplástico (TPU) com aditivos condutores à base de polipirrol (PPy) a partir do processo de eletrofição. Membranas eletrofiadas constituídas de fibras de TPU com diâmetros médios de 445 nm foram fabricadas a partir dos seguintes parâmetros de processamento: vazão de 1 mL.h^{-1} ; tensão elétrica de 17 kV; distância entre a agulha e coletor de 25 cm; concentração de TPU na solução de 10 %m; temperatura de $23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $55 \pm 5 \%$. Posteriormente, foi avaliada a influência da incorporação dos aditivos condutores nas propriedades das soluções e na morfologia das membranas eletrofiadas. A condutividade iônica e viscosidade da solução aumentaram com a adição de polipirrol dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (PPy.DBSA) e PPy.DBSA sintetizado na presença de montmorilonita (MMT-PPy.DBSA). Além disso, as membranas com aditivos condutores apresentaram menor distribuição de diâmetro das fibras quando comparadas às membranas de TPU. Por fim, foi correlacionada a estrutura e propriedades das membranas eletrofiadas, com a utilização de coletor fixo e rotativo. Foi observado que a incorporação de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA nas fibras de TPU exerce influência no módulo de elasticidade das membranas. A orientação das fibras alterou o comportamento mecânico sob tração das membranas, as quais apresentaram maiores tensões a uma deformação de 100%, para fibras orientadas paralelamente à tensão aplicada. Notou-se também que o valor de condutividade elétrica AC das membranas contendo MMT-PPy.DBSA foi três ordens de grandeza maior do que as membranas de TPU e de TPU/PPy.DBSA. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que a incorporação dos aditivos afeta significativamente as propriedades da solução, influenciando as variáveis do processo e as propriedades finais das membranas. A partir do ajuste dos parâmetros de processamento foi possível fabricar membranas eletrofiadas baseadas em PPy com baixa quantidade de defeitos e valores de condutividade elétrica AC de até $3 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. As membranas desenvolvidas neste trabalho apresentam potencial para serem aplicadas em diferentes áreas tecnológicas, tais como *scaffolds* para crescimento celular e sensores, devido principalmente à sua microestrutura, propriedades mecânicas e elétricas.

Palavras-chave: Eletrofição; aditivos condutores nanoestruturados; polipirrol; montmorilonita; poliuretano termoplástico.

ABSTRACT

In this work thermoplastic polyurethane (TPU) membranes with conductive additives based on polypyrrole (PPy) were fabricated by the electrospinning process. Electrospun membranes composed by TPU fibers with average diameters of 445 nm were manufactured using the following processing parameters: feed rate of 1 mL.h⁻¹; electric tension of 17 kV; distance between needle and collector of 25 cm; TPU concentration in solution of 10 wt%; temperature of 23 ± 3 °C and relative humidity of 55 ± 5 %. Next, the influence of the incorporation of conductive additives on the solutions properties and the electrospun membranes microstructure was evaluated. The ionic conductivity and the solution viscosity increased with the incorporation of polypyrrole doped with dodecyl benzene sulfonic acid (PPy.DBSA) and PPy.DBSA synthesized in the presence of montmorillonite (MMT-PPy.DBSA). Moreover, the membranes with conductive additives displayed a lower fiber diameter distribution when compared with the neat TPU membranes. Finally, membranes structure and properties were correlated, with the use of fixed plate and rotating drum collector. It was observed that the incorporation of PPy.DBSA and MMT-PPy.DBSA in the TPU fibers has influence on the membrane elastic modulus. The fiber orientation altered the membranes mechanical behavior under traction, which presented higher stress at a strain of 100%, for fiber oriented in parallel with the stress. It was also notice that the AC electrical conductivity value of the membrane containing MMT-PPy.DBSA was three order of magnitude higher than the value for the neat TPU and TPU/PPy.DBSA membranes. From the results obtained in this work, it was concluded that the additive incorporation affects significantly the solution properties, effecting the process variables and the membranes final properties. By adjusting the process parameters, it was possible to manufacture electrospun mats based on PPy with low amount of defects and AC electrical conductivity up to 3x10⁻⁹ S.cm⁻¹. The membranes developed in this work have the potential to be applied in different technological areas, such as *scaffolds* for cellular growth and sensors, especially due to its microstructure, mechanical and electrical properties.

Keywords: Electrospinning, nanostructured conductive additives, polypyrrole, montmorillonite, thermoplastic polyurethane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo esquemático do aparato de eletrofição.....	32
Figura 2: Ilustração de coletores para obtenção de fibras orientadas. A,B e C - Coletores rotativos; D, E, F, Coletores estáticos.	34
Figura 3: Unidade de repetição e valores de condutividade dos principais PICs.....	39
Figura 4: Micrografia dos aditivos MMT-PPy.DBSA (A) e PPy.DBSA (B). Aumento: 10000x.....	44
Figura 5: Estrutura da unidade de repetição do Poliuretano Termoplástico (TPU) de base poliéter.....	45
Figura 6: Organograma da obtenção dos aditivos baseados em PPy.....	48
Figura 7: Esquema do dispositivo utilizado para as medidas de resistividade elétrica pelo método quatro pontas.....	53
Figura 8: Esquema do dispositivo para medição da resistividade elétrica, destacando-se o diâmetro do suporte da amostra (d), a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (g) e a espessura da amostra (w).	54
Figura 9: Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas com diferentes concentrações de TPU e tensões elétricas aplicadas às soluções, com vazão de alimentação de 1 mL.h^{-1} e distância entre agulha e coletor de 25 cm. Aumento: 3000x.	59
Figura 10: Histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras eletrofiadas a partir da solução contendo 10% <i>m</i> de TPU, variando-se a tensão elétrica aplicada. A média e o desvio padrão (DP) também estão apresentados.	60
Figura 11: Micrografia de MEV-FEG das membranas com 10% <i>m</i> de TPU, eletrofiadas com distância de trabalho de 10, 15, 20, 25 e 30 cm, com vazão de alimentação de 1 mL.h^{-1} e tensão elétrica de 17 kV.....	61
Figura 12: Histograma da distribuição de diâmetros das fibras, com a média e desvio padrão (DP), para as membranas eletrofiadas com distância de trabalho de 15 cm, 20 cm, 25 cm e 30 cm.	63
Figura 13: Condutividade iônica das soluções de TPU contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA, respectivamente.	65
Figura 14: Viscosidade aparente das soluções de TPU e TPU contendo 5 % <i>m</i> , 7,5 % <i>m</i> e 10 % <i>m</i> de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.	66
Figura 15: Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas de TPU contendo 5 % <i>m</i> (A), 7,5 % <i>m</i> (B), 10 % <i>m</i> (C) de PPy.DBSA e 5 % <i>m</i> (D); 7,5 % <i>m</i> (E) e 10 % <i>m</i> (F) de MMT-PPy.DBSA. Aumento: 3000x.....	68

Figura 16: Histogramas com a distribuição de diâmetros das fibras, com a média e desvio padrão (DP), nas membranas eletrofiadas de TPU, TPU/MMT-PPy.DBSA e TPU/PPy.DBSA.....	69
Figura 17: Micrografias de MEV-FEG das Membranas de TPU contendo 5 %m (A), 7,5 %m (B), 10% m (C) de PPy.DBSA e 5 %m (D); 7,5 %m (E) e 10 %m (F) de MMT-PPy.DBSA. Aumento: 50000x.	70
Figura 18: Micrografias de MEV-FEG das membranas de TPU obtidas com o auxílio de um coletor rotativo: (A) membrana aderida ao papel alumínio e (B) após a remoção do papel alumínio.....	73
Figura 19: Histograma com a distribuição de diâmetros das fibras de TPU aderidas no papel alumínio (superior) e soltas (inferior), obtidas a partir do coletor rotativo.	73
Figura 20: Micrografias de MEV-FEG das membranas de TPU contendo 5 %m (A), 7,5 %m (B), 10 %m (C) de PPy.DBSA e 5 %m (D) ;7,5 %m (E) e 10 %m (F) de MMT-PPy.DBSA, obtidas através do coletor rotativo. Aumento: 3000x.	75
Figura 21: Histograma com a distribuição do diâmetro médio das fibras para as membranas obtidas através do coletor rotativo. A média e desvio padrão (DP) também estão apresentados.	76
Figura 22: Micrografia de MEV-FEG das membranas orientadas e relaxadas de TPU contendo 5 %m (A), 7,5 %m (B), 10 % m (C) de PPy.DBSA e 5 %m (D); 7,5 %m (E) e 10 %m (F) de MMT-PPy.DBSA. Aumento: 3000x.....	77
Figura 23: Histograma com a distribuição do diâmetro médio das fibras, após a retirada do papel alumínio, obtidas através do coletor rotativo. A média e desvio padrão (DP) também estão apresentados.	78
Figura 24: Curvas representativas de tensão versus deformação, evidenciando o efeito da orientação das fibras na resistência a deformação nas membranas de TPU aleatória (RD), orientada submetida a um carregamento axial (OR0°) e orientada submetida a um carregamento transversal (OR90°).....	80
Figura 25: Curvas representativas de tensão versus deformação, evidenciando a influência da orientação, da fração e do tipo de aditivo, no comportamento sob tração das membranas eletrofiadas.	82
Figura 26: Diagramas de Bode das membranas eletrofiadas com fibras aleatórias contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.....	86
Figura 27: Diagramas de Nyquist das membranas eletrofiadas constituídas de fibras aleatórias contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.	87

Figura 28: Diagramas de Bode das membranas eletrofiadas com fibras orientadas de TPU contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.....	88
Figura 29: Diagramas de Nyquist das membranas eletrofiadas constituídas de fibras orientadas de TPU contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos solventes utilizados neste estudo.....	47
Tabela 2: Análise elementar de CHN do TPU, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e quantidade de polipirrol calculada para as membranas de TPU com aditivos condutores.	71
Tabela 3: Valores obtidos a partir do ensaio de resistência à deformação, valores de módulo elástico (E) e tensão à 100% de deformação ($\sigma_{100\%}$)..	82
Tabela 4: Condutividade DC das membranas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA contendo diferentes frações de aditivo condutor.	84
Tabela 5: Condutividade AC das membranas eletrofiadas constituídas de fibras aleatórias na frequência de 1 Hz.	86
Tabela 6: Condutividade AC das membranas eletrofiadas constituídas de fibras orientadas na frequência de 1 Hz.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CHN	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
C_{PIC}	Concentração de polímero condutor
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico
DMF	Dimetilformamida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MMT	Montmorilonita
MMT-PPy.DBSA	Polipirrol dopado com DBSA sintetizado na presença de montmorilonita
N_{TPU}	Nitrogênio presente nas membranas de TPU (%)
N_m	Nitrogênio presente nas membranas (%)
N_{PIC}	Nitrogênio presente no polímero condutor puro (%)
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
PPy	Polipirrol
PPy.DBSA	Polipirrol dopado com DBSA
Py	Pirrol
THF	Tetrahidrofurano
TPU	Poliuretano Termoplástico
u.a.	Unidade arbitrária

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	27
1.1. OBJETIVOS	29
1.1.1. Objetivo Geral.....	29
1.1.2. Objetivos Específicos	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1. ELETROFIAÇÃO.....	31
2.1.1. Principais Parâmetros de Eletrofiação	35
2.2. FIBRAS ELETROFIADAS A PARTIR DE PICs	38
2.2.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs).....	38
2.2.2. Polipirrol (PPy).....	39
2.2.3. Produção de Membranas Eletrofiadas a Partir de Polímeros Condutores	40
2.3. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU).....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. MATERIAIS.....	47
3.2. MÉTODOS	47
3.2.1. Obtenção dos Aditivos Condutores	47
3.2.1.1. <i>Síntese do Polipirrol</i>	48
3.2.1.2. <i>Síntese dos Aditivos Nanoestruturados de MMT-PPy.DBSA</i> ..	49
3.2.2. Obtenção das Fibras Eletrofiadas de TPU	49
3.2.3. Obtenção das Fibras Eletrofiadas baseadas em PPy	50
3.3. CARACTERIZAÇÃO	51
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	51
3.3.2. Condutividade Iônica da Solução	51
3.3.3. Viscosidade.....	51
3.3.4. Análise Elementar (CHN).....	52
3.3.5. Ensaio de Tração.....	52
3.3.6. Determinação da Condutividade Elétrica pelo Método 4 Pontas.....	53
3.3.7. Determinação da Condutividade Elétrica pelo Método 2 Pontas.....	54
3.3.8. Espectroscopia de Impedância Elétrica - Solartron	55

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
4.1. ELETROFIAÇÃO DAS MEMBRANAS DE TPU	57
4.1.1. Efeito da Concentração de TPU e da Tensão Elétrica Aplicada.....	57
4.1.2. Efeito da Distância de Trabalho	60
4.2. ELETROFIAÇÃO DAS MEMBRANAS DE TPU COM ADITIVOS PPy.DBSA E MMT-PPy.DBSA UTILIZANDO-SE O COLETOR FIXO.....	64
4.3. ELETROFIAÇÃO COM A UTILIZAÇÃO DO COLETOR ROTATIVO	72
4.3.1. Eletrofiação do TPU Utilizando Coletor Rotativo.....	72
4.3.2. Eletrofiação das Misturas de TPU/MMT-PPy.DBSA e TPU/PPy.DBSA Utilizando Coletor Rotativo	74
4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DAS MEMBRANAS ELETROFIADAS.....	79
4.4.1. Comportamento Mecânico das Membranas	79
4.4.2. Propriedades Elétricas das Membranas	83
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS.....	95
APÊNDICE A.....	107
APÊNDICE B.....	108
APÊNDICE C.....	109
APÊNDICE D.....	110
APÊNDICE E.....	111
APÊNDICE F.....	112
APÊNDICE G.....	113
APÊNDICE H.....	114

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os primeiros relatos acerca do processo de eletrofiação datam do início do século XX (BURGER; HSIAO; CHU, 2006). Entretanto, nas últimas décadas, com os avanços nas pesquisas relacionadas à nanotecnologia e engenharia de tecidos, a eletrofiação começou a despertar grande interesse na comunidade científica. O interesse na utilização desta técnica está relacionado, principalmente, a sua simplicidade e versatilidade, aliada às propriedades das membranas que podem ser alcançadas, tais como, elevada área de superfície e a estruturação das fibras que podem apresentar diâmetros micrométricos e até nanométricos (LANNUTTI et al., 2007; UTTAYARAT et al., 2010).

O aparato experimental de eletrofiação é constituído de uma fonte de alta tensão elétrica e baixa corrente, coletor e bomba de infusão com um capilar na extremidade. Embora o equipamento seja simples, diversas variáveis devem ser consideradas, pois estas exercem influência direta na capacidade de eletrofiação e na microestrutura das membranas resultantes. Concentração, viscosidade e condutividade da solução polimérica, tensão elétrica aplicada, distância entre agulha e coletor (distância de trabalho), temperatura e umidade relativa do ar estão entre os parâmetros a serem controlados (ROGINA, 2014; TEO; INAI; RAMAKRISHNA, 2011). Cada material a ser eletrofiado necessita de um ajuste adequado dos parâmetros de processamento para a obtenção de membranas constituídas por fibras com microestrutura e diâmetros específicos para uma determinada aplicação. A escolha dos materiais a serem eletrofiados depende das propriedades específicas necessárias para a aplicação desejada.

As membranas baseadas em Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs), decorrentes do processo de eletrofiação têm representado um nicho importante na área de sensores e engenharia de tecidos. Diversos estudos envolvendo o uso dessas membranas eletrofiadas em sensores, tais como sensores de explosivos (LONG et al., 2012; TAO; LI; YIN, 2007), biossensores implantáveis de glicose (WANG et al., 2013), detecção de patógenos (HAYNES; GOUMA, 2008), sensores de compressão (MERLINI et al., 2014a), sensores de gases (SHARMA; JAMKAR; KONDAWAR, 2015), suporte para a cultura e regeneração celular (PRABHAKARAN et al., 2011; QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; SHARMA et al., 2012), demonstram o potencial destes materiais. O desenvolvimento de membranas eletrofiadas com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas específicas

representam avanços na miniaturização de componentes aliados a processos acessíveis e consequente redução de preço.

A obtenção de membranas eletrofiadas a partir de polímeros condutores juntamente com polímeros isolantes é uma alternativa interessante para contornar as limitações que os PICs apresentam quando no estado dopado (insolubilidade em solventes orgânicos), o que dificulta seu processamento através da eletrofição quando puros. Desta forma, há três rotas usuais para se obter membranas eletrofiadas baseadas em polímeros condutores: i) eletrofição de uma solução de um polímero isolante contendo um PIC disperso; ii) eletrofição de uma membrana do polímero isolante e posterior recobrimento com um polímero condutor e iii) eletrofição coaxial (MERLINI, 2014).

Em relação aos métodos descritos anteriormente, a eletrofição direta de uma dispersão contendo o PIC e um polímero isolante mostra-se interessante, uma vez que possibilita ser conduzido de modo a obter-se uma membrana com propriedades específicas, em uma única etapa. No entanto, a adição de PIC tende a alterar as propriedades da solução polimérica, tais como, condutividade iônica, viscosidade e tensão superficial, e por consequência, modificará as condições de processamento. Para a obtenção de membranas eletrofiadas é necessário que o PIC esteja bem disperso na solução, a fim de evitar a formação de aglomerados, e consequentemente, a interrupção do jato da solução polimérica durante a eletrofição.

Dentre os PICs, o polipirrol (PPy) apresenta facilidade de síntese, estabilidade térmica e ambiental e valores de condutividade elétrica que variam de 10^{-6} à 10^2 S.cm⁻¹, dependendo do grau de dopagem (MULLER et al., 2011), o que o torna promissor para o desenvolvimento de membranas eletrofiadas. Porém, o PPy em sua forma condutora é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, e tende a formar aglomerados, que podem dificultar a formação de fibras contínuas durante o processo. Sendo assim, é usual utilizar surfactantes na sua síntese, tal como o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), de modo a obter um polímero que seja mais facilmente disperso em solventes orgânicos (ECCO, 2011). Recentemente, estudos realizados por Ramôa (2015) e Contri (2015) indicam que aditivos condutores constituídos por montmorilonita (MMT) e PPy (MMT-PPy), melhoram a dispersão do PPy em solventes orgânicos. Logo, a incorporação do aditivo MMT-PPy em uma

solução polimérica pode resultar em uma dispersão facilmente processada por eletrofiacção. Contudo, não são reportados trabalhos utilizando tais materiais no processo de eletrofiacção, o que ressalta a importância deste trabalho e a contribuição científica para a área.

Além dos fatores destacados anteriormente, a escolha de um polímero isolante que seja facilmente eletrofiado é outro requisito importante para que o processo de eletrofiacção da dispersão contendo o PPy seja conduzido eficientemente. Tendo em vista os polímeros isolantes processados por eletrofiacção, o poliuretano termoplástico (TPU) mostra-se como uma alternativa interessante por ser um copolímero em bloco, o qual apresenta comportamento elastomérico e apresenta uma boa memória de forma (LEE et al., 2001) com pequena histerese mecânica. Tais características são de interesse em aplicações que exijam solicitações mecânicas. Além disso, o TPU é facilmente processado por solução, devido a sua solubilidade em diversos solventes orgânicos.

Deste modo, este estudo visa avaliar a influência dos parâmetros de solução e de processo na microestrutura e propriedades finais de membranas eletrofiadas de TPU, bem como a influência da presença de aditivos condutores baseados em PPy no processo, microestrutura, propriedades mecânicas e elétricas destas membranas.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1.Objetivo Geral

Fabricar membranas constituídas de poliuretano termoplástico (TPU) e aditivos condutores à base de polipirrol (PPy) a partir do processo de eletrofiacção.

1.1.2.Objetivos Específicos

- Investigar a influência da concentração de polímero na solução, da tensão elétrica aplicada e da distância de trabalho na microestrutura das membranas de TPU;

- Avaliar o efeito da incorporação do PPy.DBSA e da MMT-PPy.DBSA nas propriedades da solução de TPU e nas variáveis do processo;

- Fabricar membranas eletrofiadas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA a partir da eletrofiacção direta, utilizando-se um coletor fixo e um coletor rotativo;

- Avaliar a influência dos aditivos na microestrutura, propriedades mecânicas e elétricas das membranas eletrofiadas, utilizando-se um coletor fixo e um rotativo;
- Correlacionar a estrutura e propriedades de membranas eletrofiadas contendo aditivos condutores à base de PPy com as condições de processamento estabelecidas nesse trabalho.

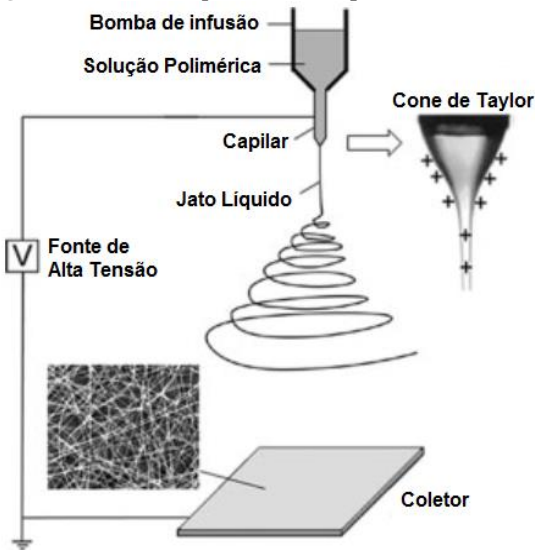
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é um processo simples que permite obter membranas constituídas de uma rede tridimensional de fibras contínuas, a partir de uma ampla gama de polímeros, possibilitando também, o processamento de polímeros contendo diversos aditivos (HUANG et al., 2003). Para isso, é necessário que haja um polímero solubilizado em um solvente ou fundido/amolecido (termicamente), a partir do qual as fibras são formadas. Polímeros termoplásticos são largamente utilizados nesse processo. As membranas resultantes têm como principais características, elevada porosidade e área de superfície (podendo chegar a $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em nanofibras de 10 nm)(ZHANG et al., 2005).

Conforme esquematizado na Figura 1, o aparato básico do processo de eletrofiação é constituído de uma fonte de alta tensão ($\pm 30 \text{ kV}$) e baixíssima corrente (até $170 \mu\text{A}$), que é responsável pelo campo elétrico a que a solução polimérica é submetida; uma bomba de infusão capaz de ejetar de forma contínua e controlada a solução polimérica contida em uma seringa com uma agulha metálica; e um coletor metálico, onde as fibras são depositadas. A configuração do equipamento é feita de modo que seja induzida uma polarização elétrica na solução polimérica localizada na extremidade de um dos polos, em uma gota. Posteriormente, deverá ocorrer o estiramento dessa gota, seguido da evaporação do solvente e deposição da fibra formada no outro polo (LI; XIA, 2004).

Figura 1: Modelo esquemático do aparato de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de LI e XIA (2004).

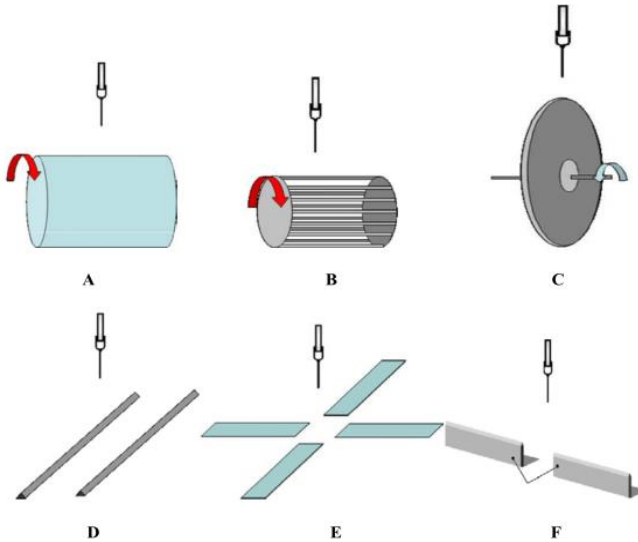
A sequência de eventos que ocorrem durante o processo de eletrofiação já foi estudada e descrita na literatura (BURGER; HSHIAO; CHU, 2006; HAN; YARIN; RENEKER, 2008; LI; XIA, 2004). O primeiro evento é marcado pela polarização e surgimento de cargas elétricas na solução polimérica localizada na extremidade do capilar. Posteriormente, devido às interações eletrostáticas presentes, isto é, a repulsão entre as cargas formadas na superfície da gota e a atração coulombiana proveniente do campo elétrico, surge uma deformação cônica na mesma, conhecida como Cone de Taylor. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da gota e as forças viscosas da solução, devido ao acúmulo de cargas elétricas induzidas, ocorre a formação do jato que dará origem à fibra. Este jato é continuamente alongado à medida que percorre uma trajetória entre o capilar e o coletor, passando por uma zona de instabilidade devido ao forte campo elétrico atuante. Nesta etapa, ocorre a evaporação do solvente e o estiramento das cadeias poliméricas e, por fim, a fibra já formada é depositada ininterruptamente no coletor, formando uma membrana

constituída de fibras contínuas, aleatoriamente distribuídas (LI; XIA, 2004).

O processo possui variações quanto à configuração dos componentes que constituem o dispositivo de eletrofiação, que pode possuir um ou mais capilares por onde a solução polimérica é ejetada. Na eletrofiação coaxial, por exemplo, duas ou mais soluções são eletrofiadas, simultaneamente, a partir de capilares concêntricos, resultando em fibras com núcleo de composição distinta da parte exterior (tipo núcleo-casca ou *core-shell*). Além disso, diversos tipos de coletores podem ser utilizados, os quais influenciam fortemente na disposição das fibras e conseqüentemente, nas propriedades da membrana polimérica formada (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; CHEN et al., 2010).

Coletores fixos, a partir dos quais são obtidas membranas cujas fibras estão aleatoriamente distribuídas, são amplamente utilizados. No entanto, a partir de coletores rotativos ou ainda de imãs paralelos, conforme ilustrado na Figura 2, é possível obter fibras eletrofiadas com uma orientação preferencial. Membranas com tal microestrutura apresentam um alto grau de anisotropia, o que é de interesse em diversas aplicações específicas na bioengenharia, no desenvolvimento de filtros, entre outras. Fibras obtidas a partir do processo de eletrofiação com coletores rotativos tendem a apresentar um maior grau de cristalinidade comparado às fibras obtidas em coletores estáticos, devido ao estiramento adicional que as fibras são submetidas frente às rotações impostas pelo coletor. Devido à elevada velocidade de rotação (pode chegar a $14,9 \text{ m.s}^{-1}$) (PAN et al., 2006), as membranas obtidas apresentam ainda fibras com um elevado grau de alinhamento (BAJI et al., 2010). O uso de coletores estáticos são interessantes devido à simplicidade do dispositivo, entretanto, segundo Wong e colaboradores (2008), não são observados incrementos no grau de cristalinidade das fibras obtidas, muito embora o diâmetro das fibras seja reduzido comparado aos coletores fixos.

Figura 2: Ilustração de coletores para obtenção de fibras orientadas. Coletores rotativos (A, B e C) e estáticos (D, E e F).



Fonte: CHANG (2009).

A microestrutura e o diâmetro das fibras obtidas por eletrofiação são influenciadas por diferentes parâmetros, que podem ser subdivididas em: i) parâmetros da solução, ii) parâmetros do processo e iii) parâmetros ambientais (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Dentre os parâmetros da solução estão incluídos a concentração de polímero e viscosidade, condutividade iônica e tensão superficial da solução. Os parâmetros do processo envolvem a tensão elétrica aplicada, distância entre a agulha e o coletor (distância de trabalho) e vazão de alimentação da solução. Por último os parâmetros ambientais envolvem a temperatura e umidade relativa do ambiente durante o processo. Tais variáveis citadas exercem influência na microestrutura da membrana e no diâmetro das fibras e devem ser ajustadas de acordo com o tipo de material a ser eletrofiado. O controle adequado dessas variáveis também determina se uma membrana eletrofiada constituída por fibras pode ou não ser obtida, uma vez que se esses parâmetros não forem corretamente ajustados, a eletrofiação contínua e a formação de uma membrana constituída por fibras pode ser comprometida.

2.1.1.Principais Parâmetros de Eletrofiação

2.1.1.1.Viscosidade da Solução

A viscosidade da solução está intimamente relacionada ao grau de emaranhamento das cadeias poliméricas e à sua capacidade de formar um fio contínuo durante o processo de eletrofiação. Desta forma, a viscosidade da solução é dependente de fatores como a massa molar do polímero e a concentração de polímero na solução. Logo, soluções com viscosidade baixas tendem a apresentar defeitos do tipo “*beads*” ou gota (protuberâncias ao longo da fibra na forma de gotas), devido à quantidade insuficiente de emaranhamento das cadeias (RAMAKRISHNA et al., 2005). O aumento da viscosidade implica, progressivamente, na formação de fibras mais uniformes, aliada a um aumento do diâmetro da fibra eletrofiada. Por consequência, ocorre um maior transporte de massa, podendo chegar ao ponto de ocorrer a solidificação do polímero ainda na extremidade da agulha, em viscosidades demasiadas altas.

2.1.1.2.Tensão Superficial da Solução

A variação da tensão superficial e viscosidade da solução determinam o intervalo de trabalho no qual a solução será processada por eletrofiação. Isto ocorre porque a tensão superficial é a primeira força que se opõe à repulsão eletrostática na gota formada na extremidade do capilar. Tal variável é dependente tanto da composição do solvente e soluto quanto da temperatura da solução, podendo influenciar na formação de fibras com ou sem *beads* (ANDRADY, 2008).

Segundo estudos reportados na literatura, uma solução que apresenta alta tensão superficial dificulta o processamento devido ao comportamento instável do jato e à formação de um spray de pequenas gotículas direcionadas ao coletor. Soluções poliméricas com tensões superficiais menores permitem que o processo seja realizado a partir da aplicação de uma tensão elétrica inferior, quando comparada a uma solução com tensão superficial mais elevada (ANDRADY, 2008; RENEKER; CHUN, 1999).

2.1.1.3. Condutividade da Solução

O processo de eletrofiação é dependente da transferência de cargas elétricas de um eletrodo a outro, através da solução. Grande parte dos solventes orgânicos apresentam baixos valores de condutividade iônica (tipicamente entre 10^{-5} a 10^{-11} S.cm⁻¹) devido à pequena quantidade de íons livres. A condutividade da solução polimérica pode ser aumentada inserindo-se sais, ácidos, bases ou outros aditivos condutores de eletricidade ao sistema (MERLINI et al., 2014c).

A influência da condutividade da solução, no processo e na microestrutura das fibras resultantes, atua de forma a que o aumento da condutividade da solução resulte em uma zona de instabilidade mais intensa, o que proporciona um maior estiramento da fibra e conseqüentemente, uma diminuição no diâmetro das mesmas, além de uma maior homogeneidade da superfície (CHANG, 2009). No entanto, por vezes a adição de cargas condutoras ao sistema implica em alterações em outras propriedades da solução, tal como na viscosidade, que pode concorrer com o efeito da condutividade iônica da solução e ocasionar um aumento no diâmetro das fibras. O processo de eletrofiação de soluções com condutividade muito acentuada torna-se de difícil execução devido à maior condução elétrica no jato, que ocasiona instabilidades no campo elétrico (THERON; ZUSSMAN; YARIN, 2004). Este comportamento pode ocasionar interrupções na formação das fibras e, em casos acentuados, resultar em um curto circuito causando danos à fonte de tensão (RAMAKRISHNA et al., 2005).

2.1.1.4. Vazão de Alimentação

A vazão de alimentação é o parâmetro que define a quantidade de solução que é ejetada da agulha por unidade de tempo. Tomando-se isoladamente a vazão de alimentação, observa-se uma relação direta entre a variação da vazão e o diâmetro médio das fibras. O aumento da vazão pode resultar em maiores diâmetros médios das fibras, devido à maior quantidade de solução que é ejetada em direção ao coletor. Tal situação pode ainda promover uma deposição de fibras contendo excesso de solvente, resultando em uma membrana onde as fibras formadas estão unidas ou parcialmente unidas, formando um filme. Logo,

quando um dos objetivos é obter fibras em escala nanométrica são recomendadas menores vazões a fim de obter fibras isentas de defeitos (MERLINI, 2014). No entanto, ao diminuir demasiadamente a vazão de alimentação, alguns inconvenientes podem ocorrer, tais como, o aumento significativo do tempo necessário para obter uma membrana eletrofiada ou ainda a solidificação do polímero no capilar, que leva à interrupção do fluxo da solução.

2.1.1.5.Tensão Elétrica Aplicada

A tensão elétrica aplicada à solução é um dos parâmetros mais importantes do processo, pois é responsável por induzir cargas elétricas na solução e iniciar o processo de formação de fibras. Este parâmetro influencia diretamente no estiramento, aceleração do jato e evaporação do solvente, e por consequência, na microestrutura das fibras resultantes. Para um conjunto de parâmetros fixos, onde apenas a tensão elétrica é variada, é observada uma tensão elétrica crítica a partir da qual é observado o fenômeno do estiramento da gota e formação do cone de Taylor. Em tensões inferiores à tensão crítica, apenas gotas da solução são depositadas no coletor, não havendo a formação de fibras. É possível observar que tensões elétricas superiores induzem a formação de fibras com diâmetros cada vez menores. Entretanto, aplicando-se tensões elétricas demasiadas altas, surge a tendência à formação de *beads*, que passam de uma forma fusiforme para uma forma esférica, com o aumento acentuado da tensão elétrica aplicada. Isto ocorre principalmente devido ao grande acúmulo de cargas na gota, que resulta em grandes estiramentos do jato de solução polimérica, ora estabilizando, ora desestabilizando a formação das fibras (RENEKER; YARIN, 2008). Em soluções com viscosidades baixas, o aumento da tensão elétrica aplicada induz a formação de jatos secundários, culminando em uma maior distribuição de tamanho de fibras (ANDRADY, 2008).

2.1.1.6.Distância de Trabalho

A distância de trabalho é um parâmetro ajustável experimentalmente e exerce influência direta no tempo de evaporação do solvente e na intensidade do campo elétrico. Desta forma, a estrutura e microestrutura das fibras são dependentes também deste parâmetro, pois é no trajeto entre esses dois componentes que se dá o estiramento da fibra e a evaporação do solvente. Quando essa distância é demasiada

baixa, o jato terá menor distância para percorrer até atingir o coletor. Ainda que a intensidade do campo elétrico seja inversamente proporcional à distância entre os eletrodos, fazendo com que a evaporação do solvente seja estimulada e o jato se deposite mais rapidamente no coletor, não haverá tempo suficiente para que o solvente evapore antes que as fibras atinjam o alvo. Dessa forma, o excesso de solvente pode causar a junção das fibras úmidas já depositadas, resultando em um filme com microestrutura densa (MERLINI, 2014; RAMAKRISHNA et al., 2005)

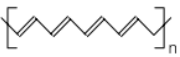
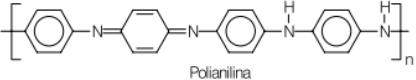
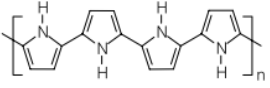
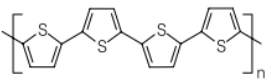
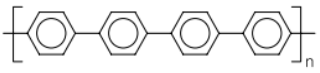
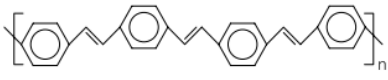
O controle das variáveis descritas até aqui possibilita a produção de fibras uniformes e com ajuste de diâmetro. Ainda assim, a escolha do material a ser eletrofiado deve ser realizada de acordo com as propriedades e aplicações finais almeçadas.

2.2.FIBRAS ELETROFIADAS A PARTIR DE PICs

2.2.1.Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs)

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) constituem uma classe de polímeros diferenciada, cuja estrutura é constituída de ligações conjugadas (ligações simples - δ e duplas - $\delta \pi$, alternadas). Os PICs podem vir a apresentar valores de condutividade na faixa dos semicondutores após o processo denominado dopagem (em analogia ao processo de dopagem nos semicondutores inorgânicos) (FAEZ et al., 2000b). Este processo de dopagem advém da oxidação/redução da cadeia polimérica, podendo ocorrer durante a polimerização através da inserção de um contra-íon ao longo da cadeia polimérica (dopante), que resultará na geração de um defeito carregado deslocalizado ao longo da cadeia polimérica, denominado *polaron*. Os polarons constituem o mecanismo de transporte de carga no interior da cadeia (MEDEIROS et al., 2012; ZOPPI; PAOLI, 1993). No entanto, os PICs apresentam limitações que impossibilitam a fabricação de componentes constituídos integralmente destes materiais, tais como, baixa resistência mecânica, insolubilidade em solventes orgânicos e infusibilidade, que dificultam seu processamento (WANG; LI; YANG, 2001; WANG; YU, 2012). Na Figura 3 estão ilustradas as estruturas químicas da unidade de repetição e condutividade elétrica dos polímeros intrinsecamente condutores frequentemente estudados pela comunidade científica.

Figura 3: Unidade de repetição e valores de condutividade dos principais PICs.

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 <p>Poliacetileno</p>	10 ³ a 10 ⁶
 <p>Poli(anilina)</p>	10 a 10 ³
 <p>Polipirrol</p>	600
 <p>Politiofeno</p>	200
 <p>Poli(p-fenileno)</p>	500
 <p>Poli(p-fenileno vinileno)</p>	1

Fonte: FAEZ et al. (2000a).

2.2.2. Polipirrol (PPy)

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores mais comumente utilizados, o polipirrol destaca-se por apresentar excelente estabilidade eletrônica na temperatura ambiente, fácil síntese e elevada condutividade elétrica (valores que podem alcançar até 10³ S.cm⁻¹), que pode ser controlada pelo grau de dopagem. Devido às suas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e estabilidade ambiental, o PPy vem sendo largamente abordado em diversas pesquisas em aplicações abrangendo biossensores, sensores mecânicos, baterias poliméricas recarregáveis, aditivos de tintas visando o aumento da proteção contra corrosão, blindagem eletromagnética, dentre outras (RAMÔA et al., 2014; YU; DAI; LAN, 2011).

Para contornar as dificuldades de processamento inerentes a essa classe de polímeros, alguns componentes podem ser inseridos durante a

síntese do polipirrol de modo a compatibilizar este polímero em outros meios, como em solventes (LEE et al., 2002) ou em outras matrizes poliméricas (MULLER et al., 2011), facilitando assim, a sua dispersão. Surfactantes são amplamente difundidos para tal finalidade. O ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) é um surfactante com caráter aniônico que pode ser empregado na síntese do PPy com a finalidade de promover uma estabilização em meios orgânicos (SONG et al., 2000; STEJSKAL et al., 2003). Este caráter iônico auxilia também na dopagem do PPy durante a síntese, proporcionando ao polímero sintetizado uma maior condutividade relação ao PPy sem surfactante (ECCO, 2011).

Outra alternativa para auxiliar a dispersão do PPy em matrizes poliméricas consiste na utilização de materiais nanoestruturados como suporte para a síntese do polipirrol devido à elevada área de superfície destes materiais. Desta forma, o polímero condutor resultante apresenta-se finamente distribuído no substrato nanométrico.

2.2.3. Produção de Membranas Eletrofiadas a Partir de Polímeros Condutores

A obtenção de fibras eletrofiadas a partir de polímeros intrinsecamente condutores de eletricidade pode ser conduzida através de várias rotas distintas:

i) Eletrofição do polímero condutor puro: apesar de relatado na literatura (KANG et al., 2005; SRINIVASAN et al., 2010), não é um método usual devido à dificuldade de solubilização dos polímeros condutores, o que impossibilita a formação de uma membrana com fibras contínuas. Além disso, as baixas propriedades mecânicas do polímero condutor limitam suas potenciais aplicações (MACDIARMID, 2001).

ii) Eletrofição Coaxial: outra opção para a obtenção de fibras condutoras é a eletrofição coaxial ou “*core shell*” do polímero condutor e da matriz isolante. Este método necessita de acessório específico, tais como agulhas concêntricas e reservatórios independentes para os fluidos, para que o processo seja conduzido com reprodutibilidade (MACDIARMID, 2001).

iii) Eletrofição de um polímero isolante e posterior recobrimento com um polímero condutor: neste método primeiramente uma membrana eletrofiada do polímero isolante é

obtida e posteriormente recoberta com PIC, a fim de depositar uma camada contínua deste polímero na superfície das fibras. Diversos métodos são utilizados para recobrir a membrana isolante, tal como a deposição química de vapor (LAFORGUE; ROBITAILLE, 2010) ou polimerização oxidativa “*in situ*”. No entanto a rota mais difundida para este fim, devido à facilidade de execução é a polimerização oxidativa “*in situ*” do monômero na presença da membrana eletrofiada (MERLINI et al., 2014). A camada de polímero condutor depositada sobre as fibras pode ser controlada principalmente pela concentração de reagentes inserida no meio reacional (HONG; OH; KANG, 2005), bem como pelo tempo de polimerização (MERLINI et al., 2014a). Membranas eletrofiadas a partir desta rota podem apresentar condutividade elétrica similar ao PIC puro (JI et al., 2010; YU; DAI; LAN, 2011). No entanto, esta técnica depende de fatores como a afinidade química da membrana com os componentes do meio reacional, bem como com o polímero condutor. Dessa forma, se houver incompatibilidade entre o monômero e a membrana, poderá não ocorrer o recobrimento efetivo da membrana ou o deslocamento da camada condutora depositada. Por outro lado, em alguns casos, pode ocorrer a dissolução da membrana em contato com o agente oxidante ou com monômero precursor do polímero condutor.

iv) Eletrofição do polímero condutor sob a forma de dispersão em uma matriz polimérica solubilizada: este método de obtenção é conduzido a partir da solubilização da matriz polimérica e posterior dispersão do polímero condutor sob a forma de pó na solução da matriz. Trata-se de uma alternativa versátil por abranger uma vasta gama de matrizes que podem ser empregadas. A utilização de polímeros como poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) SEBS (JU et al., 2007), poli(óxido de etileno) PEO (CHRONAKIS; GRAPENSON; JAKOB, 2006), policaprolactona (PCL) (WU et al., 2014) e poli(L-ácido láctico) PLLA (PRABHAKARAN et al., 2011) têm sido reportados na literatura para a obtenção de membranas com PICs.

Ao inserir o polímero condutor no sistema buscam-se, principalmente, alterações nas propriedades elétricas das membranas resultantes. No entanto, tais alterações não se têm mostrado tão efetivas, quando comparadas com filmes densos com a mesma quantidade de aditivo condutor. Fatores como a porosidade da membrana e a microestrutura das fibras, bem como a compatibilidade entre os componentes e as propriedades elétricas da matriz, estão entre os fatores que impedem a obtenção de uma membrana condutora com baixa fração mássica de aditivo. Para filmes densos de PVDF com 13 %m de PPy.DBSA, Merlini et al. (2014b) alcançaram condutividades na ordem

de 10^{-1} S.cm⁻¹. Para membranas eletrofiadas de mesma composição, a condutividade alcançada foi na ordem de 10^{-15} S.cm⁻¹ (MERLINI et al., 2014c). Logo, a obtenção de membranas eletrofiadas, cujos valores de condutividade estão na região dos semicondutores e apresentam propriedades mecânicas que permitam sua utilização em dispositivos eletrônicos, apresenta-se como um desafio. Ainda assim, a obtenção de membranas baseadas em polímeros condutores apresentam outras características de interesse tecnológico, tais como, alterações de propriedades elétricas frente a estímulos mecânicos (MERLINI et al., 2014b) e sensores de gases (HAYNES; GOUMA, 2008).

Diferentes valores de condutividade elétrica têm sido reportados na literatura para membranas baseadas em PICs. Choi et al. (2010) produziram membranas de poli(vinil pirrolidona) (PVP) e Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) contendo 5 % de PIC em massa em relação ao PVP, cuja condutividade foi de $2,34 \times 10^{-12}$ S.cm⁻¹. Chronakis e colaboradores (2006) obtiveram membranas eletrofiadas com condutividades de $4,9 \times 10^{-8}$ a $1,2 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ variando a concentração de PPy, de 20 a 80 % em massa, disperso em poli(oxietileno) PEO.

Em casos como os citados nos exemplos acima, elevadas frações de polímero condutor são necessárias para que membranas eletrofiadas com incremento nos valores de condutividade elétrica sejam obtidas. No entanto, vale destacar que a adição de quantidades elevadas de polímero condutor, resulta em um aumento significativo da viscosidade, bem como da condutividade iônica da solução. Estes efeitos, quando pronunciados, podem inviabilizar a eletrofiação. Ainda assim, deve-se lembrar que a inserção de tais materiais pode alterar os parâmetros de solução e de processo, de modo a resultar em efeitos positivos na microestrutura das fibras (diminuição do diâmetro médio, por exemplo). A quantidade de polímero condutor que pode ser incorporada varia para cada sistema. Merlini et al. (2014c) reportaram que para o sistema PVDF/PPy soluções com frações mássicas de PPy superiores a 23 %m não são possíveis de serem eletrofiadas devido à elevada viscosidade do sistema.

Os valores de condutividade alcançados através desta rota são fortemente influenciados não só pelo tipo de aditivo e sua fração presente na mistura, mas também pela sua interação com a

matriz e as propriedades elétricas da matriz. Zhang e colaboradores (2012) alcançaram resultados de condutividade de 10^{-3} S.cm⁻¹ para membranas de PMMA contendo 25 % de Pani e 10^{-2} S.cm⁻¹ para membranas de PEO contendo 20 % de Pani. Segundo os autores, levando em consideração a condutividade intrínseca destas matrizes (PEO~ 10^{-6} S.cm⁻¹ e PMMA~ 10^{-10} S.cm⁻¹)(ZHANG; RUTLEDGE, 2012), pode-se inferir que a condutividade da matriz influenciou no resultado da condutividade da membrana eletrofiada. No entanto, a diferença de condutividade elétrica obtida para as duas membranas (quando comparadas a condutividade da respectiva matriz) pode estar relacionada a outros fatores tais como, a compatibilidade entre o aditivo condutor e a matriz isolante (WEI et al., 2005).

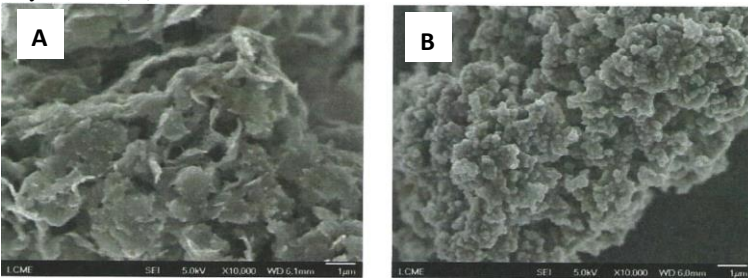
Esta interação do aditivo condutor com a matriz e sua capacidade de manter-se finamente disperso na solução polimérica é outro fator determinante para alcançar valores de condutividade superiores aos da matriz (BRUCK et al., 2013; WANG et al., 2008). Dentro deste contexto, a dispersão adequada dos PICs na solução polimérica apresenta-se como um desafio desta rota, tendo em vista que aglomerados de aditivo condutor tendem a estar isolados, não resultando em propriedades elétricas compatíveis com a fração de aditivo condutor adicionada. Além da dispersão, a microestrutura das membranas dificulta a formação dos caminhos condutores ao longo da membrana, devido ao grande volume livre entre as fibras e ao contato predominantemente isolante nas suas intersecções. Desta forma, a formação de uma rede tridimensional condutora fica limitada ao volume das fibras; necessitando eventualmente, de uma maior quantidade de aditivo condutor para alcançar maiores valores de condutividade.

Uma tendência, a fim de melhorar a dispersão dos PICs em matrizes poliméricas e facilitar a eletrofição é a nanoestruturação destes polímeros em argilominerais. Desta forma, a síntese do polímero condutor é realizada na presença de argilominerais, com estrutura lamelar nanoestruturada, sendo que o polímero condutor deposita-se entre as lamelas do argilomineral, resultando na formação de um aditivo condutor nanoestruturado.

Dentre os argilominerais, a montmorilonita (MMT) possui estruturas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina combinadas, as quais formam uma camada ou lamela (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Entre estas camadas de elevada razão de aspecto, os PICs podem-se depositar durante sua síntese, obtendo-se um aditivo com elevado grau de ordenação e com baixa densidade de defeitos na cadeia. Tais características elevam a mobilidade dos portadores de carga

(BOUKERMA et al., 2006). O interesse na obtenção de aditivos nanoestruturados de montmorilonita com polipirrol (MMT-PPy) advém do efeito sinérgico entre os componentes a nível molecular, permitindo alcançar propriedades que não poderiam ser atingidas a partir dos componentes individuais, tais como: o controle da condutividade elétrica e estabilidade térmica, propriedades eletromagnéticas, de barreira a gases, mecânicas e anticorrosivas, além de melhorar a dispersão do PPy em matrizes poliméricas isolantes. As dimensões nanométricas da MMT e os espaços interlamelares restritos favorecem a obtenção de PPy com elevado grau de ordenação e com baixa densidade de defeitos na cadeia melhorando assim, a mobilidade dos portadores de carga (RAMÔA et al., 2014; RAMÔA et al., 2015). Na Figura 4 estão dispostas as micrografias da MMT-PPy.DBSA (A), onde é possível identificar as lamelas de MMT e o PPy encontra-se no entorno das mesmas; e em (B), o PPy.DBSA, cuja estrutura é composta de pequenos agregados esféricos de PPy.DBSA, arranjados em aglomerados micrométricos.

Figura 4: Micrografia dos aditivos MMT-PPy.DBSA (A) e PPy.DBSA (B). Aumento: 10000x.



Fonte: Adaptado de VARGAS (2016).

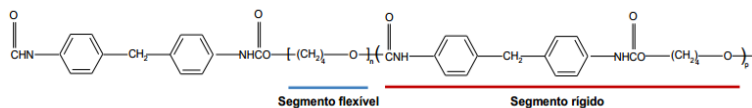
Trabalhos utilizando o sistema argilominerais/PICs na obtenção de filmes densos foram relatados em estudos recentes (CONTRI, 2015; RAMOA, 2015; VARGAS, 2016). Estudos também envolvendo a utilização de argilominerais no processo de eletrofição já foram reportados na literatura (JI et al., 2009; RISTOLAINEN et al., 2006; WANG et al., 2010), no entanto, não têm sido reportados trabalhos utilizando o processo de eletrofição, aliando o uso destes materiais em conjunto com polímeros intrinsecamente condutores. Dentro deste contexto,

destaca-se a importância deste trabalho e a contribuição científica para a área.

2.3.POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)

Diversas matrizes poliméricas podem ser utilizadas para o desenvolvimento de membranas eletrofiadas a partir de misturas com polímeros condutores. Das matrizes poliméricas disponíveis para a preparação de membranas poliméricas eletrofiadas, o poliuretano termoplástico (TPU) é um elastômero termoplástico de engenharia bastante versátil. Trata-se de um copolímero em bloco composto por segmentos rígidos (uretânicos) e segmentos flexíveis, de base poliéter ou poliéster. Os blocos rígidos atuam como ligações cruzadas, ancorando fisicamente os segmentos flexíveis (ilustrado na Figura 5). Este ancoramento é fortemente dependente da proximidade entre as cadeias e de seu rearranjo espacial, fazendo com que estes domínios rígidos sejam anulados com o aumento da temperatura ou utilizando um solvente adequado. O poliuretano à base poliéster possui melhor resistência mecânica, resistência química a hidrocarbonetos (graxas e óleos minerais) e é mais susceptível a hidrólise, enquanto que o de base poliéter apresenta uma melhor flexibilidade a baixas temperaturas, resistência à degradação microbiológica e à abrasão. Possuem biocompatibilidade, o que favorece o uso na área biológica (HUNTSMAN, 2010; RAMÔA, 2011).

Figura 5: Estrutura da unidade de repetição do Poliuretano Termoplástico (TPU) de base poliéter.



Fonte: RAMÔA (2015).

Somada as características citadas acima, o TPU pode ser facilmente solubilizado e sua eletrofição, facilmente conduzida. Devido a estes fatores, diversos estudos envolvendo eletrofição dessa matriz têm sido desenvolvidos nos últimos anos (ALHAZOV et al., 2013; HUANG et al., 2012; PEDICINI; FARRIS, 2003). Além disso, é possível obter, sem dificuldades, membranas com espessuras que chegam a 100 μm (TETTEH et al., 2014).

A utilização do TPU em conjunto com polímeros condutores tornou-se bastante difundida (BARKOULA et al., 2008; FAN; ZHANG; QIN, 2012; KOTAL; SRIVASTAVA; PARAMANIK, 2011; PÉREZ-MADRIGAL et al., 2014; RADHAKRISHNAN; SAINI, 1994), devido às propriedades mecânicas finais alcançadas aliadas à boa processabilidade, com a possibilidade de obterem propriedades elétricas ópticas e magnéticas dos polímeros condutores (NJUGUNA; PIELICHOWSKI, 2004).

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O Poliuretano Termoplástico à base de éter (TPU) Elastollan 1180 A10 (BASF) e a Montmorilonita (MMT) – Bentonita sódica natural, VULGEL CN 45 (Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda) foram utilizados como fornecidos. Os reagentes, cloreto férrico hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA); Tetrahidrofurano (THF) e Dimetilformamida (DMF), fabricados pela Sigma Aldrich, foram utilizados como fornecidos e algumas de suas propriedades podem ser verificadas na Tabela 1. O pirrol (Sigma Aldrich) foi destilado e armazenado em refrigerador.

Tabela 1: Propriedades dos solventes utilizados neste estudo.

Solvente	Tensão superficial (nN.m^{-1})	Constante dielétrica	Temperatura de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade (g.cm^{-3})
THF	26,4	7,5	66	0,886
DMF	37,1	38,3	153	0,994

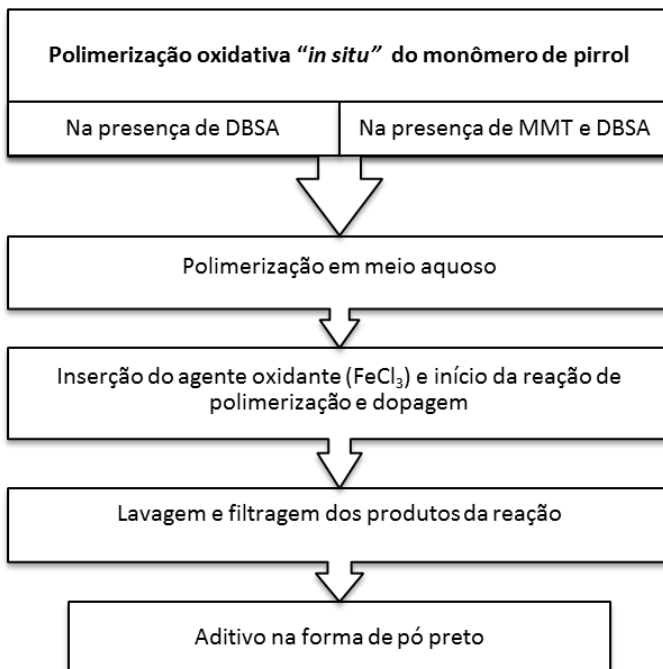
Fonte: Adaptado de BHARDWAJ e KUNDU (2010).

3.2. MÉTODOS

3.2.1.Obtenção dos Aditivos Condutores

Primeiramente, a obtenção dos aditivos condutores utilizados neste trabalho seguiu as etapas descritas no organograma da Figura 6.

Figura 6: Organograma da obtenção dos aditivos baseados em PPy.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.2.1.1. Síntese do Polipirrol

O polipirrol foi sintetizado a partir da polimerização oxidativa do monômero de pirrol na presença de ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), utilizando cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como oxidante, seguindo a rota adotada por Merlini (2014). Inicialmente o DBSA ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) foi solubilizado em 62 mL de água. Em seguida, foi adicionado $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de pirrol e após a completa homogeneização do sistema sob agitação magnética, foi adicionado o agente oxidante (razão molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Py de 2:1) dissolvido em 50 mL de água. A solução permaneceu sob agitação magnética a temperatura ambiente ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) por 6 horas. Ao fim da reação de polimerização, foram obtidas partículas de PPy as quais foram filtradas com o auxílio de uma bomba de vácuo e lavadas com

água destilada. A secagem foi realizada em dessecador a vácuo até não ser observada variação de massa.

3.2.1.2. Síntese dos Aditivos Nanoestruturados de MMT-PPy.DBSA

A síntese dos compósitos de MMT-PPy.DBSA foi conduzida segundo Ramôa (2015). Primeiramente, 2,5 g de argila foram misturadas em 250 mL de água destilada contendo DBSA (razão molar surfactante : Py = 1:5), durante 2 horas sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi dispersa em um processador de ultrassom Sonics (modelo VCX 750), por 20 minutos, com potência de 35% (263 W). Concluída esta etapa, 125 mL de solução aquosa contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados (razão molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Py de 2,3:1) à dispersão de MMT, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Após 15 minutos, foram gotejados na dispersão, 50 mL de solução aquosa contendo concentração molar de $0,26 \text{ mol.L}^{-1}$ de pirrol. A reação ocorreu por 1 hora sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Após 24 horas em repouso, o produto da reação foi lavado e filtrado, obtendo-se então o aditivo condutor nanoestruturado de MMT-PPy com DBSA, que foi seco em estufa a vácuo, a 60°C , até a massa permanecer constante.

3.2.2. Obtenção das Fibras Eletrofiadas de TPU

A eletrofição do TPU puro foi definida variando-se alguns parâmetros a fim de obter uma microestrutura homogênea e com diâmetro das fibras submicrométricas ou nanométricas. Inicialmente, para a obtenção das membranas de TPU, este foi dissolvido em 10 mL de DMF:THF [1:1] sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente, conforme descrito por ERDEM et al (2015). Uma quantidade adequada da solução foi adicionada em uma seringa de 10 mL com uma agulha com diâmetro interno de 0,6 mm. A solução foi então bombeada usando uma bomba de infusão a uma vazão de 1 mL.h^{-1} . As fibras foram coletadas em um coletor fixo (diâmetro de 120 mm) constituído de uma placa de alumínio recoberta com uma folha de alumínio ou em um coletor rotativo a 2500 rpm, também recoberto por uma folha de alumínio. O campo elétrico foi gerado a partir de uma fonte de alimentação de alta tensão (INSTOR), capaz de gerar uma tensão de 0 - 30 kV. O polo positivo foi conectado a agulha da seringa e o polo negativo ao coletor.

As membranas eletrofiadas foram obtidas variando-se parâmetros como tensão elétrica aplicada (11 a 30 kV), distância de trabalho entre a agulha e o coletor (10 a 30 cm), concentração de TPU (5 a 10% em massa) na solução. A eletrofição da solução foi realizada a 23 ± 3 °C e umidade de 55 ± 5 %. O processo de eletrofição foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.3.Obtenção das Fibras Eletrofiadas baseadas em PPy

A eletrofição das misturas TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA foi realizada de acordo com o procedimento descrito anteriormente para o TPU puro. Entretanto, para a obtenção das fibras baseadas em polipirrol, diferentes frações mássicas (5; 7,5 e 10 %m) de PPy.DBSA ou MMT-PPy.DBSA foram adicionadas à solução de TPU. A dispersão resultante foi otimizada em um Dispersor Ultrasonic Processors VCX 500 por 5 minutos e em seguida eletrofiada. Foram utilizados os mesmos parâmetros de processo do que para o TPU, exceto a tensão elétrica que foi reajustada para 24 kV.

Foram obtidas, também, membranas com fibras orientadas com o auxílio de um coletor rotativo, cuja rotação foi fixada em 2500 rpm, a fim de avaliar o efeito da orientação das fibras e a efetividade do acessório no processo de obtenção das membranas.

3.3. CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura das membranas eletrofiadas de TPU, TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA foram observadas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*) (MEV-FEG), em um microscópio da marca Jeol modelo JSM6701F. As amostras foram colocadas sobre suportes, aderidos por fitas de carbono e, posteriormente, recobertas com ouro para então serem observadas. As análises de MEV-FEG foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), situado na Universidade Federal de Santa Catarina.

A partir das imagens de MEV-FEG das membranas eletrofiadas foram calculados os diâmetros médios das fibras, utilizando-se o *software* livre ImageJ, sendo que para cada amostra foram realizadas cerca de 30 medidas. O tratamento estatístico foi feito com o auxílio dos *softwares* MiniTab® e Microsoft Excel®.

3.3.2. Condutividade Iônica da Solução

A condutividade iônica das soluções utilizadas para a eletrofiação foi medida com o objetivo de verificar a influência direta da adição dos aditivos condutores nesta propriedade. As medidas de condutividade iônica das soluções de TPU e de TPU contendo diferentes frações mássica de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA em THF/DMF foram realizadas a 24 °C em um condutivímetro Bante Instrumental 950 no departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.3. Viscosidade

A viscosidade das soluções utilizadas para a eletrofiação foi medida em um Viscosímetro Thermo Scientific HAAKE, modelo Viscotester 550, utilizando a geometria de cilindros concêntricos para baixas viscosidades. Em cada medida, variou-se a taxa de cisalhamento de 0 a 5 s⁻¹ e mediu-se a viscosidade cuja taxa de cisalhamento foi mínima. Como a viscosidade é dependente da temperatura, todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, tal como no processo de eletrofiação. As análises foram realizadas no laboratório CERMAT,

no departamento de Engenharia Mecânica, na Universidade Federal de Santa Catarina.

3.3.4. Análise Elementar (CHN)

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um analisador Perkin-Elmer CHN 2400. O processo de combustão foi realizado a temperatura de 925 °C usando oxigênio puro (99,995 %). A concentração em massa de polímero condutor (C_{PIC}) presente nas membranas de TPU/MMT-PPy.DBSA e TPU/PPy.DBSA foi calculada a partir da interpolação linear entre a quantidade de nitrogênio presente na membrana de TPU sem PIC (N_{TPU}), nas membranas contendo PIC (N_m) e no aditivo condutor (N_{PIC}), em porcentagem, de acordo com a Equação 1:

$$C_{PIC}(\%) = 100 - \left[\left(\frac{N_{PIC} - N_m}{N_{PIC} - N_{TPU}} \right) * 100 \right] \quad (1)$$

3.3.5. Ensaio de Tração

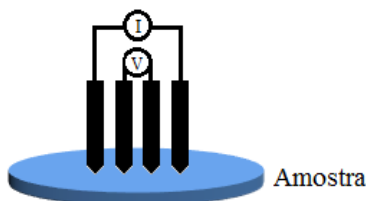
Ensaio de tração das membranas foram realizados em um equipamento de análise dinâmico-mecânico modelo Q-800, da TA Instruments, equipado com o porta-amostras para tração de filmes, situado no Laboratório de Polímeros e Materiais (POLIMAT), do departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Três amostras foram preparadas seguindo as orientações do fabricante para tração de filmes finos, com tamanho aproximado de 5,5 x 35 mm, utilizando-se uma taxa de força de 0,05 N.min⁻¹, em uma faixa de força de 0 a 1 Newton (N), pré-carga de 0,001 N, à temperatura ambiente. Segundo recomendações do fabricante o equipamento não tem suporte para monitorar amostras até a ruptura, então para fins de comparação entre as amostras, utilizou-se a tensão na qual a deformação igual a 100%. O módulo elástico (E) em MPa, foi calculado a partir da razão entre a variação da tensão mecânica ($\Delta\sigma$) em MPa, e a variação da deformação sofrida pela amostra ($\Delta\epsilon$) (%), segundo a Lei de Hooke enunciada na Equação 2:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (2)$$

3.3.6. Determinação da Condutividade Elétrica pelo Método 4 Pontas

O método 4 pontas foi empregado a fim de avaliar a condutividade elétrica dos aditivos condutores, com condutividade superior a $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. As amostras de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA em pó foram prensadas obtendo-se um corpo de prova com geometria circular, com diâmetro de 25 mm e espessura de até 2 mm. Para cada amostra foram realizadas 5 medições. As análises de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (POLICOM), na Universidade Federal de Santa Catarina. Nesse método, a corrente é aplicada entre os terminais externos, com o auxílio de uma fonte de corrente da marca Keithley modelo 6220. A diferença de potencial é medida entre os terminais internos, com um eletrômetro também da marca Keithley modelo 6517A, de acordo com o esquema da Figura 7.

Figura 7: Esquema do dispositivo utilizado para as medidas de resistividade elétrica pelo método quatro pontas.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A fim de obter a condutividade elétrica, utilizou-se a Equação 3:

$$\sigma_e = \frac{I}{V} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{1}{w} \quad (3)$$

onde σ_e é a condutividade elétrica (S.cm^{-1}), I é a corrente elétrica (A); V é diferença de potencial elétrico (V), w a espessura (cm) e $(\ln 2)/\pi$ é um fator de correção.

3.3.7. Determinação da Condutividade Elétrica pelo Método 2 Pontas

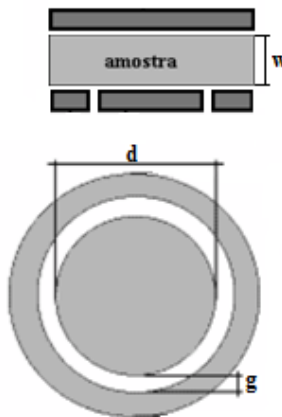
Para amostras com condutividade inferior a $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, as análises foram realizadas utilizando-se um eletrômetro Keithley 6517A conectado a um dispositivo de ensaio Keithley 8009, no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina.

A resistividade elétrica foi calculada de acordo com Equação 4 (GIROTTTO e SANTOS, 2002):

$$\rho = \frac{(d + g)^2 \pi}{4} \cdot \frac{V}{I \cdot w} \quad (4)$$

onde, ρ é a resistividade elétrica (ohm.cm), w é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial elétrico (V), I é a corrente elétrica (A), d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm), conforme identificado na Figura 8.

Figura 8: Esquema do dispositivo para medição da resistividade elétrica, destacando-se o diâmetro do suporte da amostra (d), a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (g) e a espessura da amostra (w).



Adaptado de: GIROTTTO e SANTOS (2002).

A condutividade elétrica (σ_e) em $S.cm^{-1}$, é então obtida a partir do inverso da resistividade elétrica (ρ) em $ohm.cm$, conforme a Equação 5:

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

3.3.8. Espectroscopia de Impedância Elétrica - Solartron

Os ensaios de espectroscopia de impedância elétrica foram executados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em um analisador de impedância/ganho de fase Solartron, modelo SL 1260. Utilizou-se uma tensão elétrica de 1 V na faixa de frequência de 10^{-1} a 10^6 Hz. As amostras utilizadas possuem área circular de $3,14 \times 10^{-4} m^2$, com espessura variando de 15 a $60 \times 10^{-6} m$.

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.ELETROFIAÇÃO DAS MEMBRANAS DE TPU

O estudo envolvendo a obtenção das membranas de TPU foi conduzido a partir de resultados de trabalhos já relatados na literatura (ERDEM et al., 2015; KIM et al., 2009; SAKAMOTO et al., 2014; DASDEMIR; TOPALBEKIROGLU; DEMIR, 2013), associados à testes preliminares e às características do equipamento disponível. Como forma de reduzir a quantidade de variáveis a serem analisadas, optou-se por fixar alguns parâmetros descritos na literatura e tomá-los como ponto de partida, a fim de iniciar os testes. De acordo com Erdem et al. (2015), a melhor razão de solvente THF e DMF para a obtenção de fibras de TPU isentas de defeitos é 50/50 (v/v), sendo esta, adotada neste estudo. Convencionou-se também a vazão de 1 mL.h⁻¹, que é aproximadamente a mesma vazão adotada por Kim et al. (2009) e Alhazov et al. (2013). Os demais parâmetros inicialmente fixados foram: i) distância de trabalho de 25 cm, ii) temperatura ambiente de 23 ± 3 °C e iii) umidade relativa do ar de 55 ± 5 %. Além disso, nesta etapa, utilizou-se o coletor fixo para a deposição das fibras.

4.1.1.Efeito da Concentração de TPU e da Tensão Elétrica Aplicada

A fim de avaliar o efeito da concentração de polímero na solução, variou-se primeiramente a fração mássica de TPU comparativamente de 5 %m, 7,5 %m e 10 %m; bem como a tensão aplicada de 11,5 kV, 15 kV e 17 kV. A faixa de tensão a ser variada foi definida com base em testes preliminares, observando-se a mínima tensão na qual foi possível obter fibras depositadas no coletor. Sendo assim, para o conjunto de parâmetros adotados, não foi possível obter membranas eletrofiadas com tensões inferiores a 11,5 kV, devido ao gotejamento da solução polimérica no coletor.

As micrografias das membranas eletrofiadas a partir de soluções com diferentes concentrações, variando-se a tensão, estão apresentadas na Figura 9. Pode-se observar a ocorrência de defeitos com formato de gota (*beads*) nas membranas eletrofiadas a partir de frações de 5 %m e 7,5 %m de TPU, para todas as tensões. Este tipo de defeito está relacionado ao tempo de relaxação e às propriedades viscoelásticas da solução polimérica, as quais são influenciadas diretamente pela concentração e massa molar do polímero. Dessa forma, quando baixas

frações mássicas do polímero estão presentes na solução, a qual é submetida a um campo elétrico, esta não apresentará uma deformação contínua dos emaranhados das cadeias poliméricas, provocando uma redução da energia livre da superfície, levando à formação de *beads* ao invés de fibras.

Com o aumento da tensão, verifica-se uma maior eficiência na formação de fibras e uma tendência na redução deste tipo de defeito. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que o aumento da tensão elétrica pode induzir um aumento na força que atua no estiramento (alongamento) da solução polimérica, através do carregamento elétrico da solução, o que permite superar mais facilmente as forças viscoelásticas da solução, resultando em maior chicoteamento do jato. No entanto, mesmo com o aumento da tensão, estes defeitos permanecem presentes nas frações de 5 e 7,5 %m, provavelmente devido à menor capacidade de estiramento da solução polimérica (menor fração mássica de polímero) durante a formação de fibras, ou seja, menor viscosidade extensional da solução.

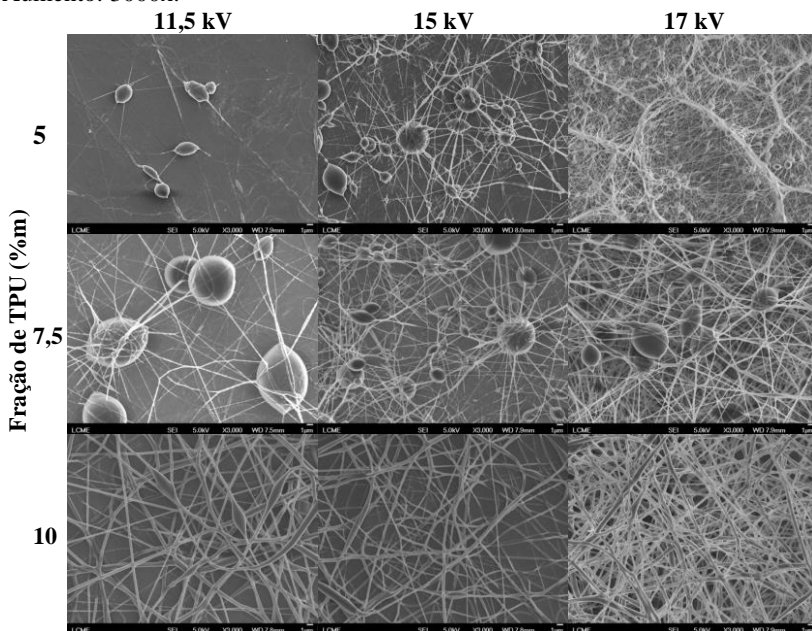
Conforme observado ainda na Figura 9, as fibras obtidas a partir de soluções contendo fração mássica de 10 %m de TPU apresentaram menor quantidade de *beads*. O aumento da tensão de 11,5 kV para 15 kV resultou na formação de fibras uniformes e praticamente sem defeitos do tipo *beads*. Conforme observado nos histogramas apresentados na Figura 10, verifica-se que há uma tendência na redução do diâmetro médio das fibras com o aumento da tensão elétrica aplicada durante o processo. Esse comportamento está relacionado ao maior estiramento sofrido pela solução polimérica, quando maiores tensões são aplicadas, resultando em fibras com menor diâmetro.

No entanto, a partir do tratamento estatístico de análise de variância - ANOVA (APÊNDICE A), conclui-se que o aumento da tensão elétrica de 15 para 17 kV não alterou o diâmetro médio das fibras de modo significativo. Porém, observou-se que as fibras produzidas utilizando-se tensão elétrica de 17 kV, apresentaram maior homogeneidade, isto é, menor variação do diâmetro ao longo das mesmas. Tal resultado deve-se principalmente ao ajuste adequado da tensão elétrica aplicada, aliada a uma fração mássica de polímero capaz de permitir o estiramento da solução polimérica durante a formação das fibras.

A partir da análise da microestrutura das membranas eletrofiadas com diferentes condições, verificou-se que soluções

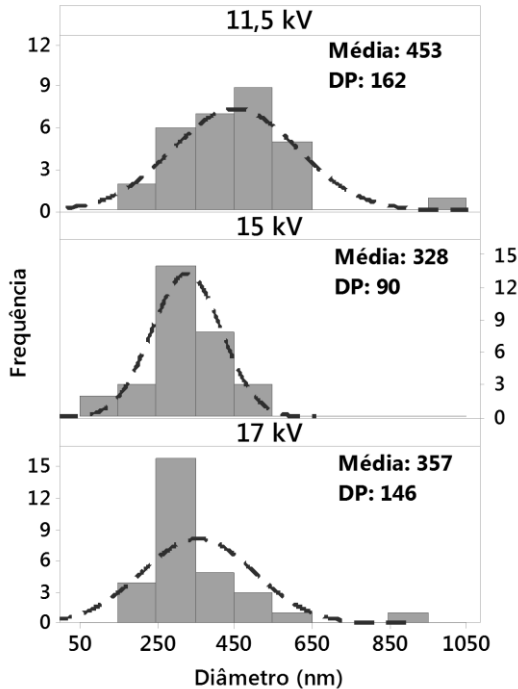
contendo 10 %m de TPU e a aplicação de tensão elétrica de 17 kV, resultaram em membranas constituídas por fibras com maior homogeneidade e menor ocorrência de defeitos.

Figura 9: Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas com diferentes concentrações de TPU e tensões elétricas aplicadas às soluções, com vazão de alimentação de 1 mL.h^{-1} e distância entre agulha e coletor de 25 cm. Aumento: 3000x.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 10: Histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras eletrofiadas a partir da solução contendo 10 %m de TPU, variando-se a tensão elétrica aplicada. A média e o desvio padrão (DP) também estão apresentados.



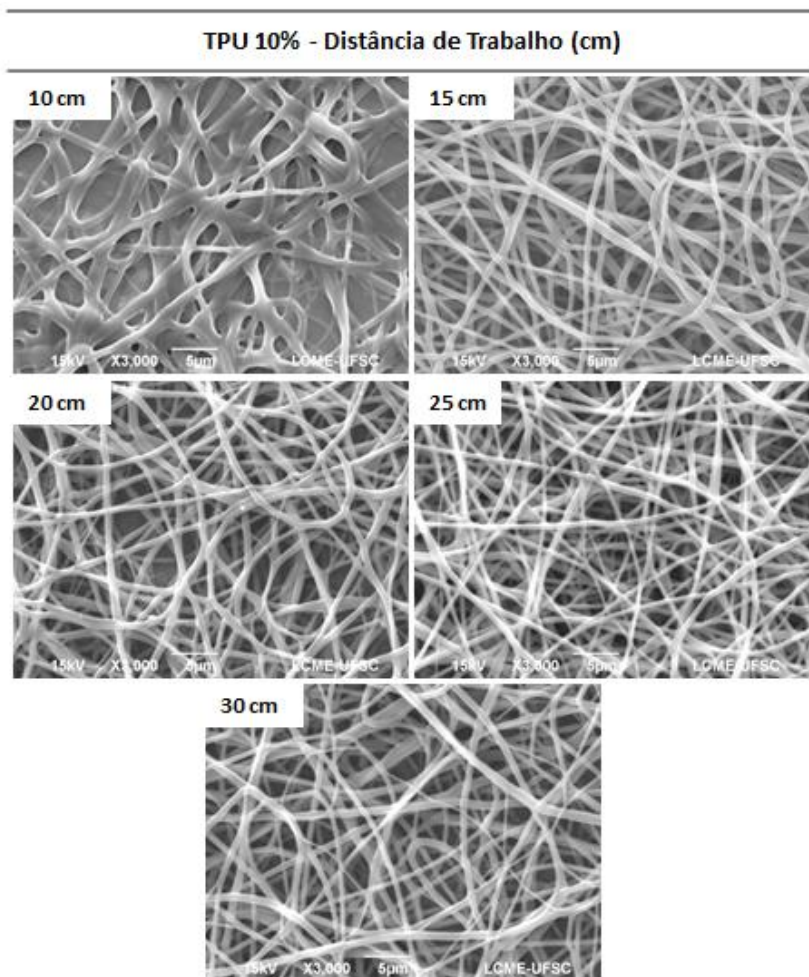
Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.1.2. Efeito da Distância de Trabalho

Tendo-se fixado a vazão de alimentação em 1 mL.h^{-1} , a tensão elétrica e a fração mássica de TPU em 17 kV e 10 %m, respectivamente, deu-se início o ajuste da distância de trabalho, o qual foi realizado variando-se distâncias de 10, 15, 20, 25 e 30 cm.

Conforme ilustrado na micrografia da Figura 11, a membrana eletrofiada a partir da distância de trabalho de 10 cm apresenta fibras unidas umas às outras, tendendo a formar um filme denso.

Figura 11: Micrografia de MEV-FEG das membranas com 10 %m de TPU, eletrofiadas com distância de trabalho de 10, 15, 20, 25 e 30 cm, com vazão de alimentação de 1 mL.h⁻¹ e tensão elétrica de 17 kV.



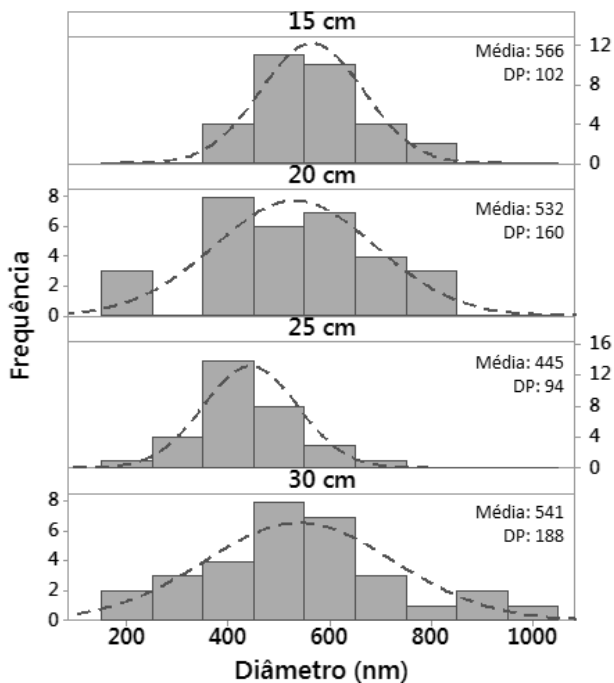
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Esta microestrutura é atribuída à distância de trabalho insuficiente, a qual não permite total evaporação do solvente antes das fibras atingirem o coletor. Dessa forma, a presença de solvente residual, tende a solubilizar a superfície das fibras, resultando na junção das

mesmas. No entanto, aumentando-se a distância de trabalho para 15 e 20 cm pode-se observar a formação de membranas constituídas por fibras separadas entre si, com elevada porosidade. Ainda assim, podem ser observadas algumas regiões em que as fibras estão unidas entre si, sugerindo que estas distâncias de trabalho ainda não são suficientes para que todo o solvente seja evaporado durante o percurso entre a agulha e o coletor. Para a distância de trabalho de 25 cm, verifica-se uma maior uniformidade das fibras (menor variação do diâmetro médio) e pouquíssimas junções nas intersecções entre as mesmas, sugerindo que o solvente foi completamente evaporado durante o percurso da solução polimérica até o coletor. Para distância de 30 cm há a formação de fibras com grande variação no diâmetro médio, tal fato pode estar associado à maior altura, que resulta em um campo elétrico menos intenso. Sendo assim, apesar de haver uma maior distância para que ocorra a evaporação do solvente, o menor campo elétrico reduz o estiramento do jato, causando instabilidades e fibras com diâmetros maiores.

Os histogramas com a distribuição de diâmetros médio das fibras eletrofiadas com diferentes distâncias de trabalho, estão apresentados na Figura 12. Através do tratamento estatístico de análise de variância – ANOVA, observou-se que dentre as alturas testadas, a altura de trabalho de 25 cm exerceu influência significativa no diâmetro médio, diferentemente das demais alturas avaliadas, as quais não apresentaram variação significativa do diâmetro médio entre si (APÊNDICE B).

Figura 12: Histograma da distribuição de diâmetros das fibras, com a média e desvio padrão (DP), para as membranas eletrofiadas com distância de trabalho de 15 cm, 20 cm, 25 cm e 30 cm.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

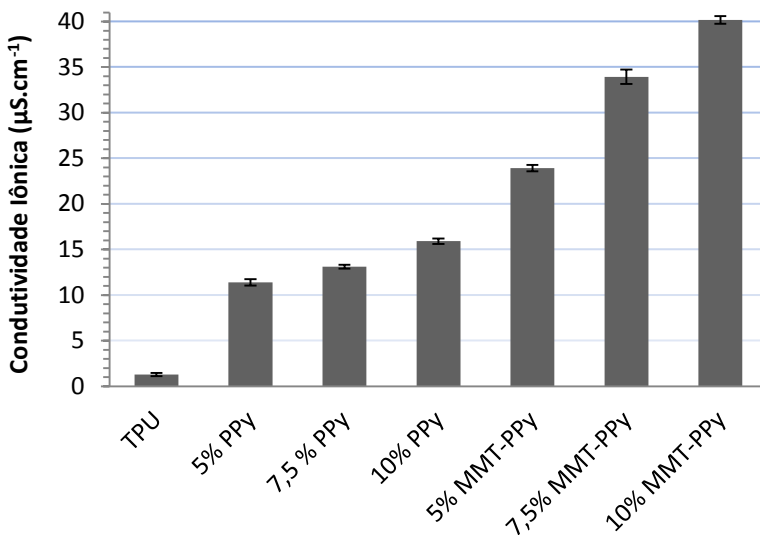
Com o aumento da altura de trabalho há uma tendência em aumentar a zona de estiramento em que o jato da solução polimérica é submetido, aumentando o tempo de evaporação do solvente (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Estima-se, a partir dos resultados obtidos, para o conjunto de parâmetros estabelecidos acima, que a altura de 25 cm proporciona total evaporação do solvente e um grau de estiramento considerado excelente do ponto de vista de uniformidade das fibras, permitindo a obtenção de fibras praticamente isentas de defeitos. Para alturas inferiores a 25 cm, observa-se que as membranas obtidas possuem uma maior quantidade de fibras unidas nas intersecções, devido ao excesso de solvente presente durante a deposição. Para alturas superiores a 25 cm, o longo tempo de evaporação do solvente associado a um menor estiramento, pode resultar em fibras com grande variação no diâmetro.

De um modo geral, observou-se que as condições definidas neste estudo como as mais apropriadas para a obtenção de membranas eletrofiadas de TPU são: i) parâmetros de processo: vazão de 1 mL.h^{-1} ; tensão elétrica de 17 kV e distância entre agulha e coletor de 25 cm; ii) parâmetros de solução: concentração de TPU de 10 %m em solução de [DMF/THF] [1/1] e iii) parâmetros ambientais: temperatura de $23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $55 \pm 5 \%$. Para esse conjunto de parâmetros, foram obtidas fibras com baixa densidade de defeitos e diâmetros reduzidos quando comparados a outros trabalhos envolvendo eletrofição de poliuretano relatados na literatura. Chen et al. (2010) obtiveram fibras de TPU com diâmetro médio de aproximadamente $1330 \pm 289 \text{ nm}$, Tetteh et al. (2014) obtiveram membranas de TPU cujo diâmetro médio das fibras foi superior a 2000 nm para a mesma razão de solvente utilizado neste estudo e Kim et al. (2009) produziram membranas com fibras com diâmetros de $496 \pm 62 \text{ nm}$, utilizando 8 % em massa de poliuretano.

4.2. ELETROFIAÇÃO DAS MEMBRANAS DE TPU COM ADITIVOS PPy.DBSA E MMT-PPy.DBSA UTILIZANDO-SE O COLETOR FIXO

Na Figura 13 estão apresentados os valores de condutividade iônica da solução de TPU contendo diferentes concentrações de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA. Para ambos os aditivos utilizados, verifica-se que a condutividade iônica das soluções aumenta com o aumento da concentração de aditivo condutor. A condutividade iônica das soluções de TPU contendo 10 %m de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA é respectivamente, 31,4 e 12,4 vezes maior do que a da solução de TPU. Além disso, as soluções contendo MMT-PPy.DBSA apresentaram um aumento progressivo mais pronunciado na condutividade iônica, quando comparada com as soluções contendo PPy.DBSA. Este comportamento está associado à maior razão de aspecto e melhor dispersão da MMT-PPy.DBSA na solução de TPU (RAMÔA, 2015).

Figura 13: Condutividade iônica das soluções de TPU contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA, respectivamente.

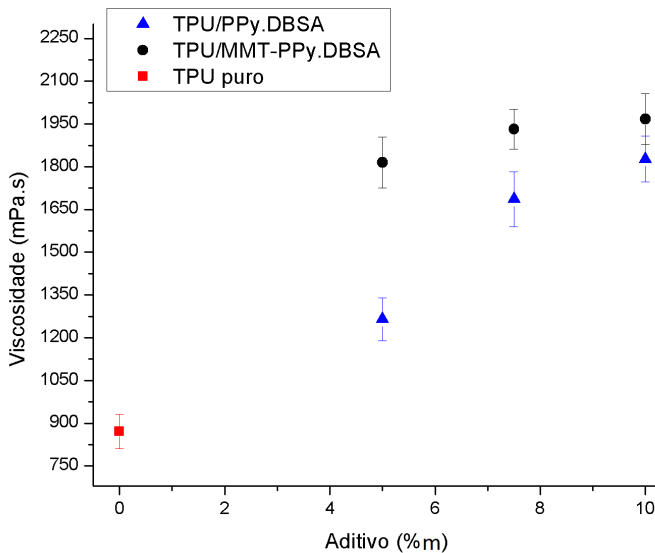


Fonte: Desenvolvido pela autora.

O efeito da adição de diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA na viscosidade pode ser visualizado na Figura 14. O aumento progressivo das frações de PPy.DBSA resultou em um aumento na viscosidade das soluções. Tal comportamento pode estar associado à maior quantidade de material disperso, que resulta em uma restrição no movimento das cadeias de TPU na solução.

O mesmo comportamento foi verificado para as soluções contendo MMT-PPy.DBSA, no entanto, com um aumento mais pronunciado da viscosidade, devido, principalmente a morfologia lamelar do aditivo nanoestruturado e sua dispersão na solução.

Figura 14: Viscosidade aparente das soluções de TPU e TPU contendo 5 %m 7,5 %m e 10 %m de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

É importante destacar que não foi possível produzir membranas eletrofiadas contendo aditivos condutores com os parâmetros predeterminados para a solução de TPU. Este comportamento está relacionado às mudanças de propriedades da solução de TPU (viscosidade e condutividade iônica) com a adição de PPy.DBSA ou MMT-PPy.DBSA, as quais alteram as variáveis do processo. Angammana e colaboradores (2010) reportaram que o aumento da condutividade iônica da solução ocasiona uma redução significativa do campo elétrico aplicado. No entanto, com o aumento da viscosidade, se faz necessária uma maior força para ejetar e esticar a solução (MERLINI et al., 2016).

Dessa forma, optou-se por variar apenas a tensão elétrica do processo, de 17 kV para 24 kV, uma vez que este parâmetro influencia fortemente a estabilidade e formação do jato. Os demais parâmetros pré-ajustados foram mantidos fixos.

Na Figura 15 e Figura 16 estão apresentadas as micrografias de MEV-FEG e os histogramas com a distribuição de diâmetro das fibras para as membranas eletrofiadas a partir de

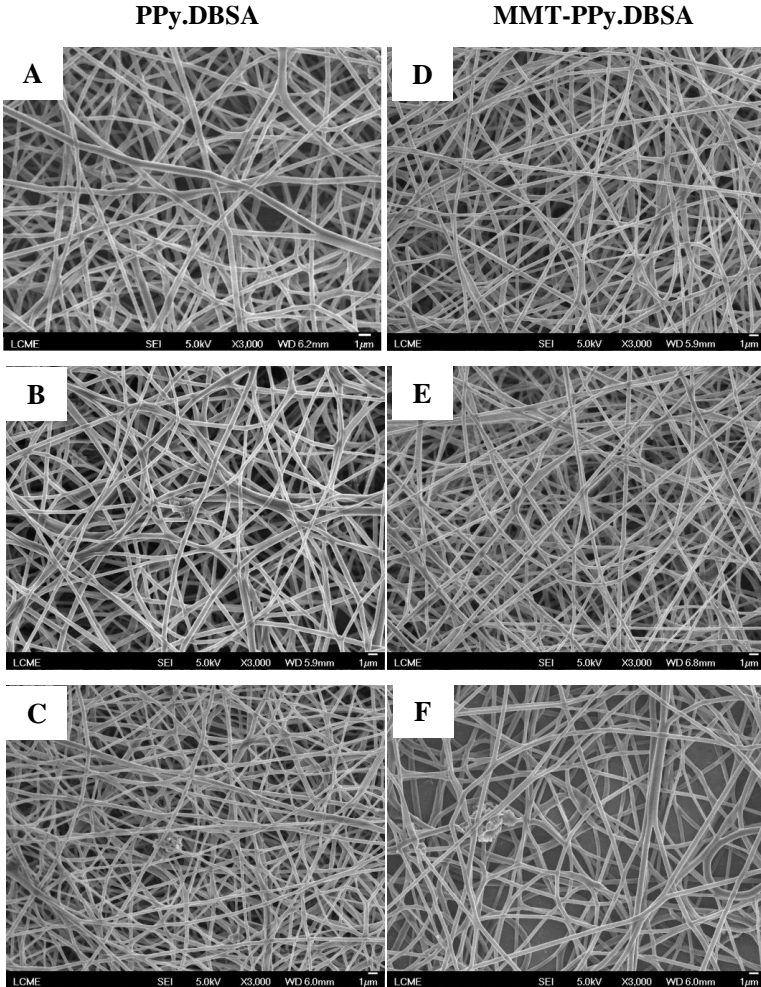
soluções contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA. Analisando-se a influência do tipo de aditivo condutor incorporado na solução, observa-se que as fibras contendo aditivos condutores apresentam-se mais homogêneas em relação às fibras de TPU. Este comportamento pode estar relacionado à mudança de propriedades da solução. Segundo Zong et al. (2002), o aumento da condutividade iônica induz uma maior força de estiramento do jato frente ao campo elétrico aplicado, tornando as fibras mais homogêneas. Além disso, quando se utiliza o aditivo MMT-PPy.DBSA, observam-se fibras com uma homogeneidade ainda maior e com uma distribuição mais estreita de diâmetros.

A adição de diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA não alterou a microestrutura e o diâmetro das membranas eletrofiadas. As membranas contendo menores frações mássicas (5 e 7,5 %m de PPy.DBSA ou MMT-PPy.DBSA) apresentaram poucos aglomerados de aditivos, sugerindo que tanto o PPy.DBSA quanto a MMT-PPy.DBSA estavam bem dispersos na solução de TPU. As membranas obtidas com maiores frações mássicas (10 %m) apresentaram aglomerados de aditivos, uma vez que estes estão presentes em maior quantidade. Tal fato dificulta a dispersão dos mesmos na solução polimérica, tendendo a formar aglomerados nas fibras eletrofiadas.

Com o auxílio do tratamento estatístico de análise de variância (APÊNDICE C) foi possível verificar que não há diferença significativa no diâmetro médio das fibras entre as membranas eletrofiadas com 5 %m e 10 %m de PPy.DBSA, exceto para a membrana eletrofiada com 7,5 %m de PPy.DBSA. Esta variação no diâmetro para a membrana contendo 7,5 %m de PPy.DBSA está possivelmente relacionada a problemas de dispersão ou ainda fatores adversos não detectados.

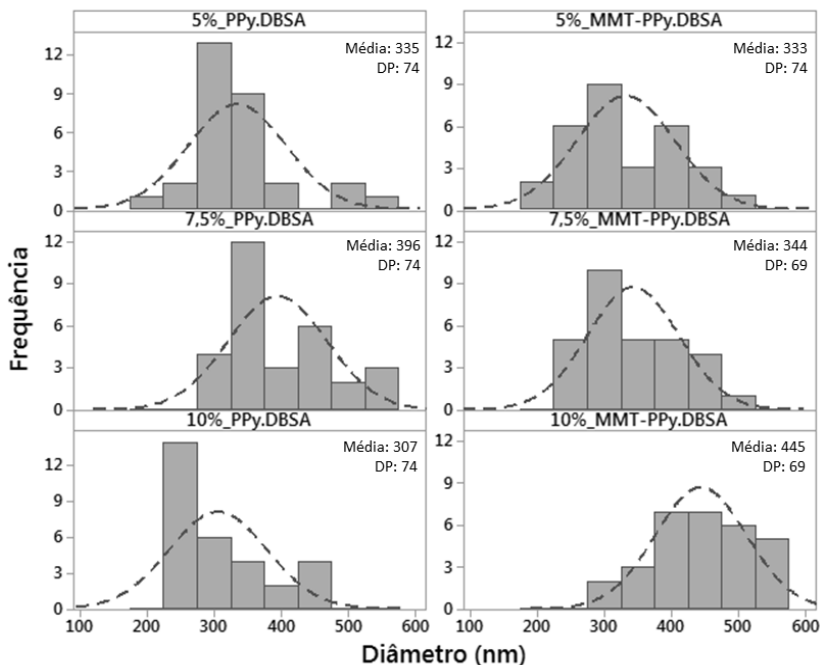
Para as membranas de TPU/MMT-PPy.DBSA, é possível verificar que não há mudanças no diâmetro médio das fibras para menores frações de aditivo. No entanto, há uma tendência no aumento do diâmetro das fibras nas membranas contendo maiores frações mássicas de aditivo. Através da análise de variância (ANOVA), tal observação é confirmada, ou seja, ocorre um aumento significativo no diâmetro médio para a membrana contendo 10 %m de MMT-PPy.DBSA (APÊNDICE D). Tal efeito está relacionado ao aumento da viscosidade da solução com a adição do aditivo, que dificulta o estiramento do jato da solução polimérica durante a eletrofiação, resultando em fibras com maiores diâmetros.

Figura 15: Micrografias de MEV-FEG das membranas eletrofiadas de TPU contendo 5 %m (A), 7,5 %m (B), 10 %m (C) de PPy.DBSA e 5 %m (D); 7,5 %m (E) e 10 %m (F) de MMT-PPy.DBSA. Aumento: 3000x.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 16: Histogramas com a distribuição de diâmetros das fibras, com a média e desvio padrão (DP), nas membranas eletrofiadas de TPU, TPU/MMT-PPy.DBSA e TPU/PPy.DBSA.



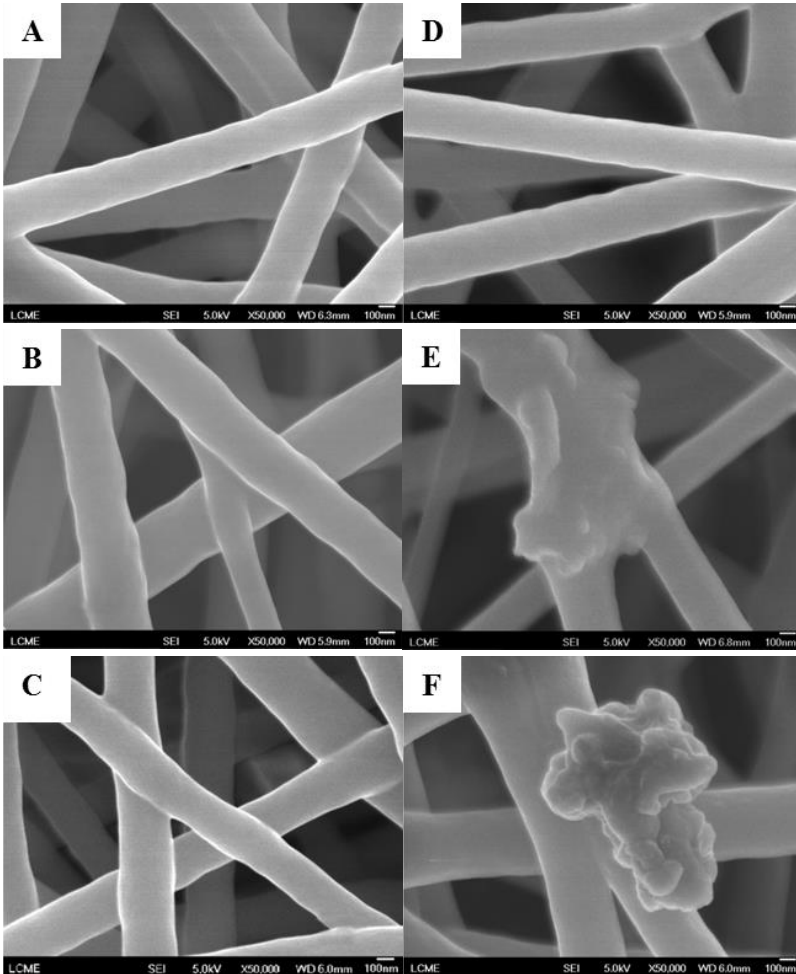
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Nas micrografias apresentadas na Figura 17, não são observadas partículas de aditivo na superfície das fibras, evidenciando que as mesmas estão, em sua maioria, no interior das fibras. Este resultado sugere que as fibras são formadas por uma estrutura do tipo núcleo-casca, em que as partículas condutoras estão envoltas pela matriz de TPU. Na micrografia da membrana contendo 7,5 %m de MMT-PPy.DBSA (Figura 17 (E)), observa-se o encapsulamento de um pequeno aglomerado do aditivo, com formato lamelar, característico da argila presente. Além disso, nas micrografias da membrana contendo 10 %m de MMT-PPy.DBSA (Figura 17 (F)), também pode-se visualizar a formação de um aglomerado de MMT-PPy.DBSA, conforme evidenciado anteriormente.

Figura 17: Micrografias de MEV-FEG das Membranas de TPU contendo 5 %m (A), 7,5 %m (B), 10% m (C) de PPy.DBSA e 5 %m (D); 7,5 %m (E) e 10 %m (F) de MMT-PPy.DBSA. Aumento: 50000x.

PPy.DBSA

MMT-PPy.DBSA



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN), foi realizada com o intuito de calcular a quantidade efetiva de polímero condutor presente nas membranas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA (Tabela 2). Segundo

Vargas (2016), a quantidade efetiva de PPy.DBSA no aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA é de 84,2 %m, sendo os 15,8 %m restantes relativos à MMT presente. A quantidade de polímero condutor nas membranas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA foi calculada a partir de uma interpolação linear, considerando-se a fração de nitrogênio presente no TPU e no PPy. Nota-se que a concentração de polímero condutor presente nas membranas difere da quantidade inserida na solução polimérica. Este resultado evidencia a dificuldade de dispersão dos aditivos, especialmente para maiores quantidades de aditivo na solução de TPU, o que dificulta a obtenção de membranas com uma quantidade de aditivo igual àquela incorporada na solução.

Nas membranas de TPU/MMT-PPy.DBSA, deve-se considerar que o aditivo MMT-PPy.DBSA possui cerca de 15,8 %m de montmorilonita não contabilizados na análise de CHN. Sendo assim, as membranas contendo 5 %m e 10 %m de MMT-PPy.DBSA apresentaram frações efetivas de aditivo de 6,53 %m e 12,97 %m de aditivo, respectivamente. Em todos os casos a quantidade efetiva de aditivo condutor na membrana é superior à adicionada na solução de TPU.

Tabela 2: Análise elementar de CHN do TPU, PPy.DBSA, MMT-PPy.DBSA e quantidade de polipirrol calculada para as membranas de TPU com aditivos condutores.

CHN				
Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	Teor de PPy.DBSA presente (%)
TPU	66,60 ± 0,20	9,05 ± 0,11	3,41 ± 0,02	0
PPy.DBSA*	63,89 ± 0,23	6,75 ± 0,11	9,52 ± 0,08	100,00 ± 0,08
MMT.DBSA*	56,43 ± 0,11	5,82 ± 0,15	8,02 ± 0,08	84,24 ± 0,11
TPU/PPy.DBSA 5% _m	66,59 ± 0,08	8,71 ± 0,11	3,81 ± 0,03	6,54 ± 0,13
TPU/PPy.DBSA 10% _m	66,13 ± 0,14	8,82 ± 0,21	3,92 ± 0,05	8,34 ± 0,15
TPU/MMT-PPy.DBSA 5% _m	66,20 ± 0,23	8,81 ± 0,29	3,67 ± 0,03	5,64 ± 0,13
TPU/MMT-PPy.DBSA 10% _m	65,66 ± 0,01	8,78 ± 0,04	3,93 ± 0,02	11,28 ± 0,12

Fonte: Desenvolvido pela autora; *(VARGAS, 2016).

4.3.ELETROFIAÇÃO COM A UTILIZAÇÃO DO COLETOR ROTATIVO

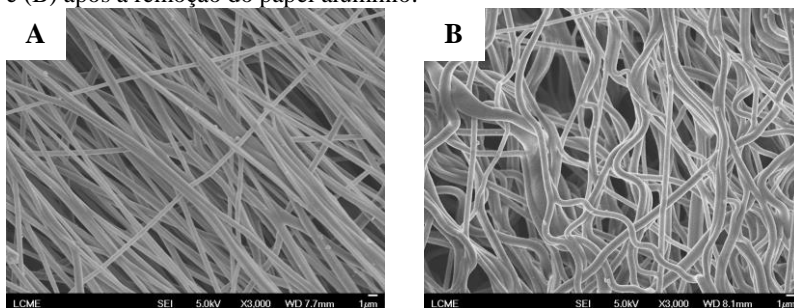
Após o estudo e a definição do conjunto de parâmetros a serem utilizados para a eletrofição do TPU, TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA, ambos utilizando-se um coletor fixo, deu-se início à avaliação do efeito da utilização do coletor rotativo no processo de eletrofição. Os parâmetros adotados nesta etapa mantiveram-se os mesmos utilizados para a eletrofição do TPU com o coletor estático: solução de 10 %m de TPU em DMF/THF [1/1] (v/v), vazão de 1 mL.h^{-1} , tensão elétrica de 17 kV, altura de trabalho de 25 cm, temperatura ambiente de $23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de 55 ± 5 .

Nesta etapa, modificou-se o tipo de coletor, sendo que o parâmetro relacionado ao coletor rotativo a ser estabelecido, é a rotação do mesmo. Dessa forma, essa variável foi definida empiricamente e fixada em 2500 rpm, visto que, em testes preliminares, o uso de menores rotações não se mostrou eficiente na orientação das fibras.

4.3.1.Eletrofição do TPU Utilizando Coletor Rotativo

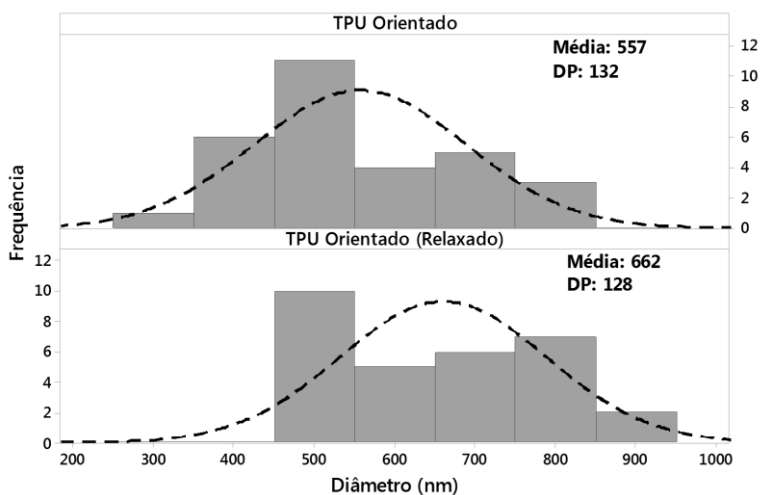
A utilização do coletor rotativo tem como objetivo a obtenção de membranas com uma orientação preferencial das fibras. Dessa forma, a partir das micrografias de MEV-FEG foi possível avaliar qualitativamente a eficiência do dispositivo rotativo em alinhar as fibras. Pode-se verificar que as membranas eletrofiadas utilizando-se o coletor rotativo apresentaram fibras com tendência a se alinharem na direção da rotação do coletor, como pode ser observado na Figura 18 (A). Cabe ressaltar, que a micrografia das fibras apresentadas na Figura 18 (A), foi obtida quando as membranas ainda estavam aderidas ao papel alumínio, que recobre o coletor. No entanto, conforme observado na Figura 18 (B), as membranas destacadas do papel alumínio apresentaram fibras com orientação menos evidente, formas irregulares e com tendência a apresentar um maior diâmetro médio do que as fibras presentes nas membranas aderidas ao papel alumínio (Figura 19). Esse comportamento está relacionado ao TPU, que por ser um elastômero termoplástico, apresentam elevada deformação e recuperação elástica.

Figura 18: Micrografias de MEV-FEG das membranas de TPU obtidas com o auxílio de um coletor rotativo: (A) membrana aderida ao papel alumínio e (B) após a remoção do papel alumínio.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 19: Histograma com a distribuição de diâmetros das fibras de TPU aderidas no papel alumínio (superior) e soltas (inferior), obtidas a partir do coletor rotativo.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Comparando-se a distribuição do diâmetro médio das fibras aleatórias e orientadas, obtidas com coletor fixo e rotativo, respectivamente, observa-se um aumento no diâmetro médio das fibras orientadas. Tal tendência é atípica, visto que é reportada na literatura uma diminuição do diâmetro médio quando se utiliza o coletor rotativo, em relação às fibras obtidas a partir do coletor fixo (MEDEIROS et al.,

2008). Uma hipótese para este comportamento é a diminuição do estiramento das fibras, ocasionada pela restrição na movimentação das mesmas ao serem continuamente enroladas no coletor.

4.3.2. Eletrofição das Misturas de TPU/MMT-PPy.DBSA e TPU/PPy.DBSA Utilizando Coletor Rotativo

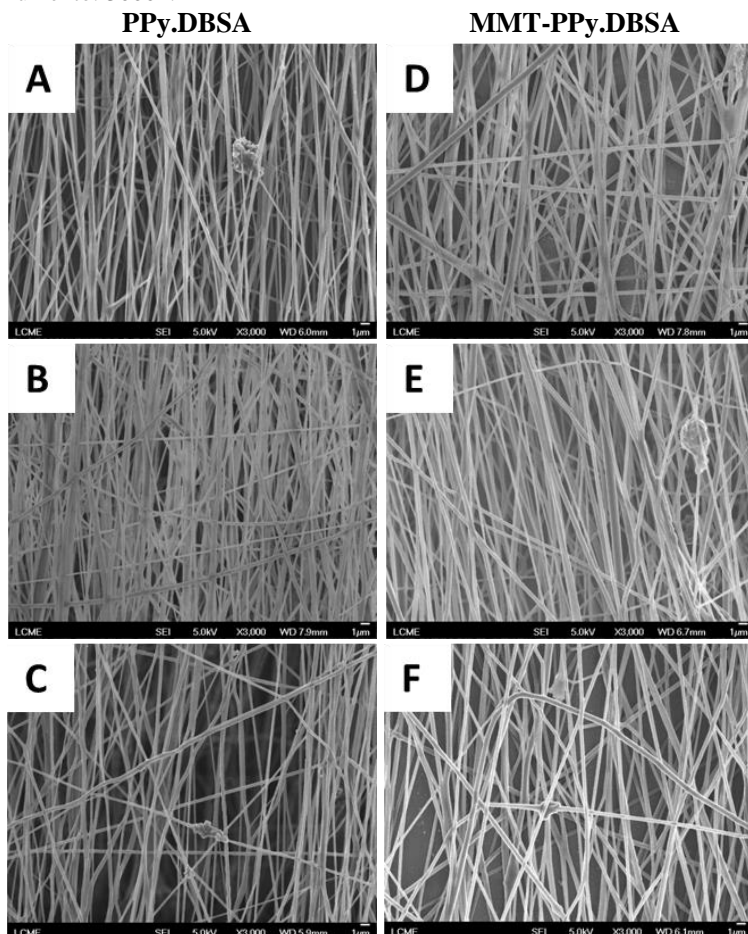
As membranas eletrofiadas a partir de soluções contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA, utilizando-se os mesmos parâmetros pré-ajustados para as membranas aleatórias de mesma composição e com o auxílio de um coletor rotativo, podem ser visualizadas através das micrografias de MEV-FEG que estão apresentadas na Figura 20. Observa-se que as membranas eletrofiadas com diferentes aditivos apresentaram uma microestrutura similar àquelas de TPU, com fibras alinhadas em uma direção preferencial. Nas fibras orientadas, assim como observado nas fibras aleatórias, observa-se uma pequena quantidade ou ausência de aglomerados de PPy.DBSA ou MMT-PPy.DBSA ao longo das fibras. Além disso, não são observadas partículas dos aditivos condutores na superfície das fibras, indicando que estes podem estar no interior das mesmas. Em relação ao TPU, observa-se que as membranas contendo os aditivos estão, assim como as membranas aleatórias, mais uniformes e com distribuição do diâmetro mais estreita e deslocado para menores diâmetros.

Na Figura 21 estão apresentados os histogramas com a distribuição do diâmetro médio das fibras. Observa-se que as membranas obtidas a partir da MMT-PPy.DBSA apresentam um diâmetro médio levemente superior às membranas contendo PPy.DBSA. Tal comportamento pode estar associado tanto ao aumento da viscosidade da solução decorrente da adição da MMT-PPy.DBSA, quanto à forma lamelar do aditivo em questão.

Nota-se, a partir dos histogramas da Figura 21 com o auxílio do tratamento estatístico de análise de variância (APÊNDICE E), que a adição progressiva de 5 %m a 10 %m de PPy.DBSA não influencia de forma significativa no diâmetro médio das fibras obtidas. Comportamento semelhante é verificado para adições de 5 %m a 10 %m de MMT-PPy.DBSA (APÊNDICE F). Da mesma forma, Cramariuc et al. (2013) reportaram através de modelos teóricos que o diâmetro médio

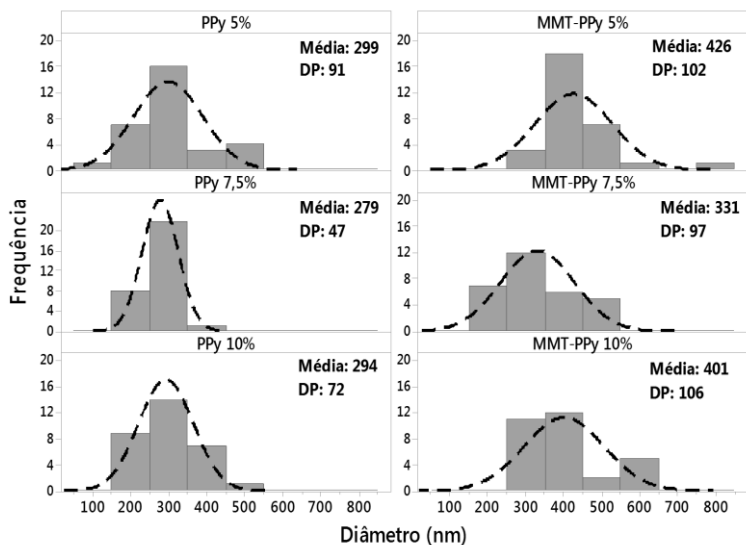
tende a diminuir com o aumento da condutividade até um valor crítico, a partir do qual se verifica novamente o aumento do diâmetro médio com o aumento da condutividade. Comportamento semelhante foi verificado para a obtenção das membranas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA, as quais apresentaram diâmetros médios significativamente menores para as frações de 7,5 %m de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA, respectivamente.

Figura 20: Micrografias de MEV-FEG das membranas de TPU contendo 5 %m (A), 7,5 %m (B), 10 %m (C) de PPy.DBSA e 5 %m (D); 7,5 %m (E) e 10 %m (F) de MMT-PPy.DBSA, obtidas através do coletor rotativo. Aumento: 3000x.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

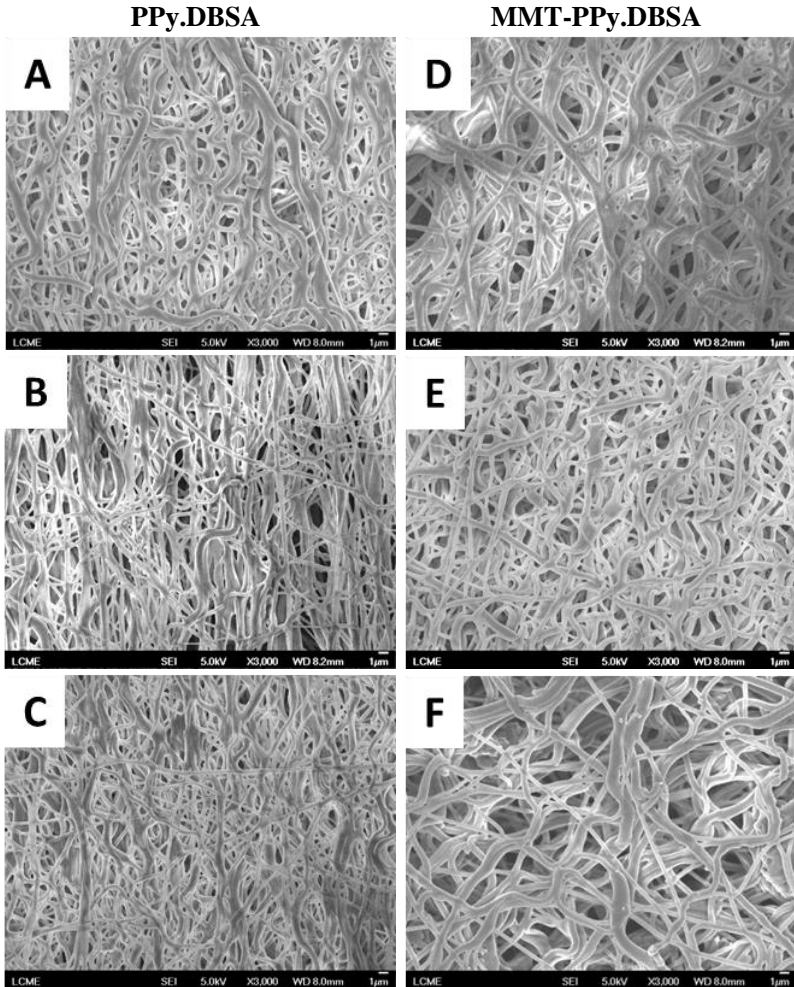
Figura 21: Histograma com a distribuição do diâmetro médio das fibras para as membranas obtidas através do coletor rotativo. A média e desvio padrão (DP) também estão apresentados.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Na Figura 22 estão apresentadas as micrografias de MEV-FEG das membranas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA retiradas do papel alumínio. O efeito é o mesmo observado para as membranas de TPU. Este comportamento sugere que a relaxação das fibras é característico da matriz utilizada e os aditivos adicionados pouco interferem neste efeito. Uma vez que as fibras tendem a relaxar quando separadas do papel alumínio, e as mesmas só retornarão ao alinhamento inicial se forem submetidas às mesmas condições de carregamento iniciais.

Figura 22: Micrografia de MEV-FEG das membranas orientadas e relaxadas de TPU contendo 5 %m (A), 7,5 %m (B), 10 %m (C) de PPy.DBSA e 5 %m (D); 7,5 %m (E) e 10 %m (F) de MMT-PPy.DBSA. Aumento: 3000x.

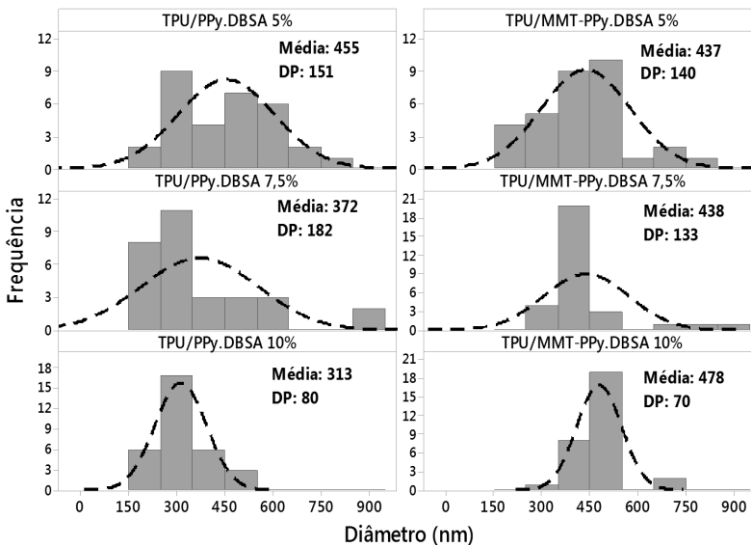


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Em relação à distribuição de diâmetros das fibras das membranas retiradas do papel alumínio (Figura 23), como esperado, há uma tendência no deslocamento da média para maiores diâmetros, quando comparada às fibras aderidas ao papel alumínio (Figura 21), que também pode ser atribuído ao retorno elástico das fibras (relaxação). Em

relação às fibras contendo PPy.DBSA, a partir do tratamento estatístico ANOVA pode-se verificar que as membranas contendo 5 %m de aditivo apresentaram um diâmetro médio significativamente superior às fibras contendo 10 %m (APÊNDICE G). Logo, pode-se inferir que a membrana contendo 5 %m de PPy.DBSA apresentou uma recuperação elástica superior às fibras contendo 10 %m de PPy.DBSA, quando retiradas do papel alumínio. Em relação às membranas contendo MMT-PPy.DBSA retiradas do papel alumínio, não verificou-se diferenças significativas no diâmetro médio das fibras com o aumento da fração mássica de aditivo (APÊNDICE H).

Figura 23: Histograma com a distribuição do diâmetro médio das fibras, após a retirada do papel alumínio, obtidas através do coletor rotativo. A média e desvio padrão (DP) também estão apresentados.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DAS MEMBRANAS ELETROFIADAS

4.4.1. Comportamento Mecânico das Membranas

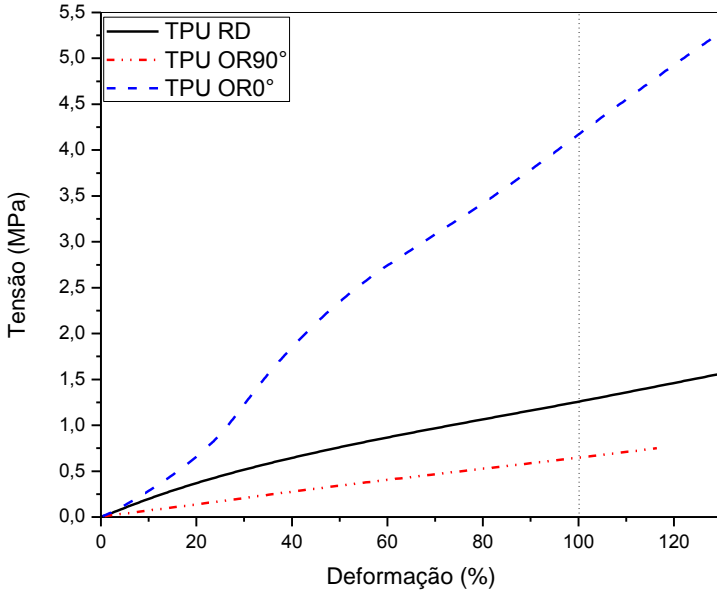
A partir dos ensaios de tensão versus deformação foi possível avaliar a influência da orientação das fibras, bem como o tipo e fração de aditivo frente à aplicação de uma força progressiva, monitorando a resposta em termos de deformação. Devido às limitações do equipamento e da grande deformação sofrida pelas membranas não foi possível observar dados como tensão máxima e na ruptura e alongamento na ruptura.

Na Figura 24 está apresentado o gráfico tensão versus deformação, a partir do qual, é possível observar o efeito da orientação das fibras de TPU no comportamento mecânico das membranas ao serem submetidas a um carregamento de tração. É possível observar que as membranas constituídas por fibras orientadas apresentam anisotropia de propriedades mecânicas, isto é, apresentam comportamento mecânico distinto quando solicitadas na direção das fibras e transversal às mesmas. Quando tracionadas paralelamente à orientação das fibras ($OR0^\circ$), observa-se uma maior resistência ao carregamento e ainda duas regiões com rigidez distintas. Tal comportamento pode estar relacionado à microestrutura das membranas já discutidas anteriormente, as quais apresentam certa relaxação ao serem desprendidas do coletor. A primeira região é relativa à reorientação das fibras outrora relaxadas, sendo que o aumento do módulo pode estar relacionado com o efetivo de estiramento das fibras na direção do carregamento. A segunda região é referente à efetiva restrição das fibras à deformação.

A membrana formada por fibras orientadas, quando submetida a um carregamento perpendicular as fibras ($OR90^\circ$) apresentou menor resistência à deformação e menor rigidez quando comparadas às membranas formadas por fibras com orientação paralela ao carregamento. Este comportamento era esperado uma vez que as fibras estão dispostas perpendicularmente à tensão imposta, sem pontos que restrinjam a movimentação das fibras, de modo que a aplicação de baixas tensões mecânicas na membrana resultam em grandes deformações. O comportamento desta membrana, embora bastante inferior em termos de módulo elástico, apresenta-se linear na faixa de tensão mecânica que foi monitorada. As membranas com orientação

aleatória apresentaram um comportamento mecânico intermediário as das membranas orientadas.

Figura 24: Curvas representativas de tensão versus deformação, evidenciando o efeito da orientação das fibras na resistência a deformação nas membranas de TPU aleatória (RD), orientada submetida a um carregamento axial (OR0°) e orientada submetida a um carregamento transversal (OR90°).



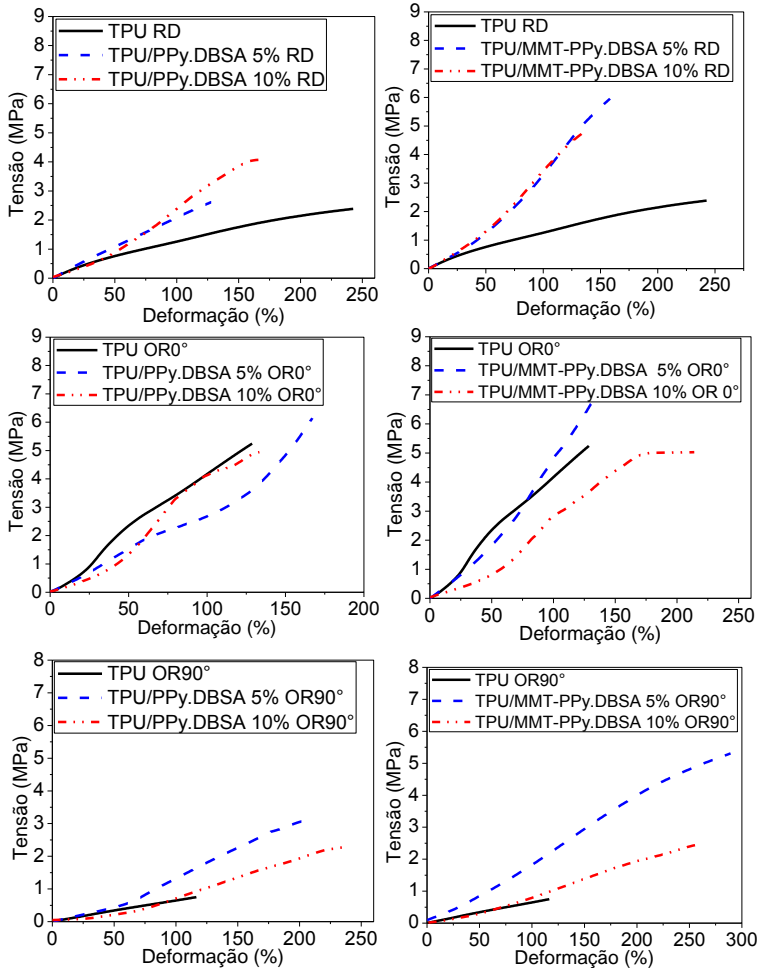
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Com o intuito de comparar as propriedades mecânicas das membranas eletrofiadas, os valores de módulo elástico (E) e os valores de tensão (para uma deformação de 100%) estão apresentados na Tabela 3. Em relação ao mesmo material denso (valores cedidos pelo fornecedor), as membranas eletrofiadas apresentam comportamento diferente, devido à sua microestrutura ser constituída de fibras não tecidas, as quais apresentam poucas junções entre as fibras, que representam pontos de transferência de tensão (PICCIANI et al., 2010). Comparando-se os valores de tensão para uma deformação de 100%, a membrana que mais se aproxima de um filme denso, é aquela cuja orientação das fibras é paralela à tensão aplicada. Isto por que grande parte das fibras

estão orientadas no sentido do carregamento de modo a restringir o movimento relativo da membrana, o que resulta em maior resistência à deformação.

Na Figura 25 é possível observar o efeito da adição do PPy.DBSA e da MMT-PPy.DBSA no comportamento mecânico sob tração das membranas de TPU com orientação RD, OR0° e OR90°. A presença dos aditivos resultou em um aumento na rigidez das membranas em todos os casos, exceto nas membranas com orientação OR0°, possivelmente devido à presença de descontinuidades nas fibras (aglomerações de aditivo, por exemplo). Em trabalhos na literatura é reportado que a presença de polímeros intrinsecamente condutores dispersos em matrizes de elastômeros termoplásticos pode restringir o movimento molecular das cadeias poliméricas da matriz, ocasionando um aumento da rigidez (MULLER et al., 2011; PICCIANI et al., 2010). Além disso, Rosa (2014) reportou em seu estudo uma possível interação entre os grupos amina (-NH-) do PPy.DBSA e a carbonila (C=O) do TPU, os quais podem estar atuando na restrição do movimento molecular. O efeito da rigidez é mais pronunciado com a adição da MMT-PPy.DBSA ao sistema. Tal comportamento está de acordo com trabalhos na literatura que utilizam argilominerais como agentes de reforços em elastômeros termoplásticos (MISHRA et al., 2011; AURILIA et al., 2011). No entanto, com aumento na fração de aditivo não foi verificado uma tendência de aumento do módulo elástico. Este efeito pode estar associado a problemas de dispersão dos aditivos.

Figura 25: Curvas representativas de tensão versus deformação, evidenciando a influência da orientação, da fração e do tipo de aditivo, no comportamento sob tração das membranas eletrofiadas.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 3: Valores obtidos a partir do ensaio de resistência à deformação, valores de módulo elástico (E) e tensão à 100% de deformação ($\sigma_{100\%}$).

Membrana	E (MPa)	$\sigma_{100\%}$ (MPa)
TPU denso*	12,41	6,21
TPU RD	2,11 ± 0,24	1,33 ± 0,09

TPU OR0°	3,28 ± 0,57	5,12 ± 1,32
TPU OR90°	0,87 ± 0,29	1,05 ± 0,57
TPU/PPy.DBSA 5% m RD	2,13 ± 0,19	1,94 ± 0,21
TPU/PPy.DBSA 5% m OR0°	2,49 ± 0,05	2,69 ± 0,01
TPU/PPy.DBSA 5% m OR90°	0,93 ± 0,14	1,50 ± 0,25
TPU/PPy.DBSA 10% m RD	1,06 ± 0,32	2,16 ± 0,33
TPU/PPy.DBSA 10% m OR0°	1,48 ± 0,24	5,26 ± 1,58
TPU/PPy.DBSA 10% m OR90°	0,24 ± 0,14	0,65 ± 0,11
TPU/MMT-PPy.DBSA 5% m RD	2,20 ± 0,12	3,51 ± 0,31
TPU/MMT-PPy.DBSA 5% m OR0°	2,53 ± 0,76	3,74 ± 1,53
TPU/MMT-PPy.DBSA 5% m OR90°	1,07 ± 0,26	1,54 ± 0,42
TPU/MMT-PPy.DBSA 10% m RD	1,70 ± 0,60	2,86 ± 0,81
TPU/MMT-PPy.DBSA 10% m OR0°	1,03 ± 0,50	1,72 ± 1,59
TPU/MMT-PPy.DBSA 10% m OR90°	0,46 ± 0,01	0,65 ± 0,22

*Os valores para o TPU denso foram obtidos a partir de dados fornecidos pelo fabricante.

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Para o caso das membranas, observa-se que os valores de módulo elástico nem sempre descrevem bem o comportamento mecânico das mesmas sob tração, tendo em vista que a estrutura das membranas é diferente de uma estrutura densa. Além disso, o posicionamento da amostra no porta-amostras, bem como os parâmetros adotados exercem forte influência no comportamento sob tração das mesmas.

4.4.2. Propriedades Elétricas das Membranas

As membranas eletrofiadas possuem propriedades que são de interesse na área da eletroeletrônica. A microestrutura das membranas aliada às propriedades elétricas dos aditivos condutores abre uma gama de possibilidades a serem exploradas. Nesta etapa foi avaliada a influência da adição de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA nas propriedades elétricas e dielétricas das membranas.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados de condutividade sob corrente contínua (DC) para as membranas de TPU e TPU com diferentes frações de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA. Com a incorporação dos aditivos condutores, os valores de condutividade elétrica DC alcançados foram em torno de 10^{-11} S.cm⁻¹, cerca de uma ordem de grandeza superior à condutividade elétrica apresentada pela membrana de TPU ($2,36 \times 10^{-12}$ S.cm⁻¹). Comparando com os valores de condutividade elétrica reportados na literatura para filmes densos de

TPU com 10 %m de aditivo condutor, obtidos via solução, verifica-se que as alterações nos valores de condutividade elétrica são maiores, cerca de 8 ordens de grandeza ($10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$), em relação ao TPU (ECCO, 2011). Os baixos valores de condutividade elétrica apresentados pelas membranas eletrofiadas podem estar relacionados à microestrutura das fibras. Devido à elevada área de superfície e quantidade de espaços vazios entre as fibras, os caminhos condutores estão restritos ao volume das mesmas e as suas interseções ao longo da membrana (EICHHORN; SAMPSON, 2010; MATSUMOTO; TANIOKA, 2011). Além disso, os aditivos condutores podem estar encapsulados ao longo das fibras, formando caminhos condutores somente de curto alcance, reduzindo assim o valor de condutividade elétrica.

Tabela 4: Condutividade DC das membranas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA contendo diferentes frações de aditivo condutor.

Fração de aditivo (%m)	Condutividade DC (S.cm^{-1})	
	PPy.DBSA	MMT-PPy.DBSA
0%	2,36E-12	2,36E-12
5%	3,00E-11	2,07E-11
7,5%	8,04E-11	3,95E-11
10%	3,21E-11	1,44E-11
100%	5,81E-01	2,50E00

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Quando submetidas a uma corrente elétrica alternada (AC) na faixa de frequência de 10^{-1} a 10^6 Hz, é possível observar a resposta dielétrica do material. Na Figura 26 é apresentado o diagrama de Bode, onde a impedância absoluta $|Z|$ encontra-se no eixo y e a frequência no eixo x. A impedância absoluta é um valor complexo, constituído de uma componente real (Z'), denominada resistência e um valor imaginário (Z'') denominado reatância. A presença de um platô onde a impedância é independente da frequência, indica que o material tende a ter um comportamento elétrico no qual impera a impedância real e é válida a lei de Ohm, ou seja, a impedância absoluta é igual a

resistência (Z'). Neste caso as contribuições capacitivas (Z'') são desprezadas. Sendo assim, a intersecção do platô com o eixo y em baixas frequências pode ser utilizada para calcular a condutividade elétrica das membranas, conforme a Equação 6 (NUCCI, 2005):

$$\sigma_e = \frac{1}{Z'} \cdot \frac{w}{A} \quad (6)$$

Onde:

σ_e = Condutividade elétrica ($S \cdot cm^{-1}$)

Z' = Impedância real ou resistência (ohm).

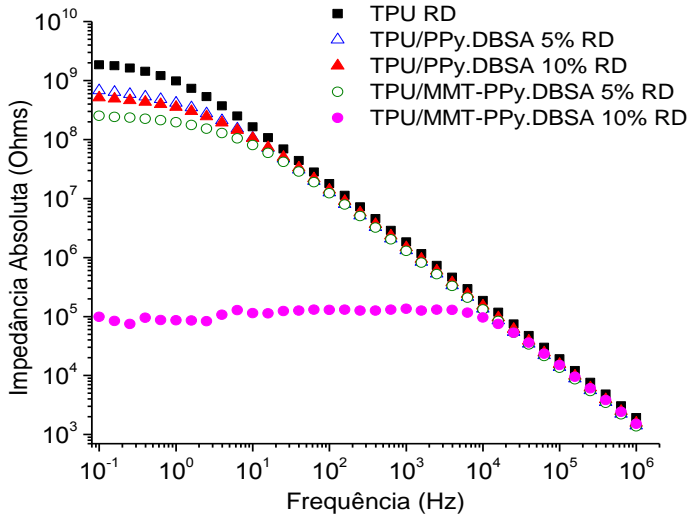
w = Espessura da membrana (cm)

A = Área da membrana (cm^2)

Os valores de condutividade obtidos a partir do diagrama de Bode podem ser visualizados na Tabela 5. A amostra do TPU apresenta um platô a frequências muito baixas (abaixo de 10^{-1} Hz), logo este apresenta comportamento dielétrico a baixas frequências, devido ao decréscimo linear da impedância absoluta com o aumento da frequência. Comportamento semelhante é verificado para as membranas contendo 5 %m e 10 %m PPy.DBSA, as quais apresentaram o platô com valor de impedância sensivelmente mais baixo, o qual se estende até maiores valores de frequência.

As membranas TPU/MMT-PPy.DBSA apresentaram alterações mais expressivas em termos de comportamento dielétrico em relação às de TPU e TPU/PPy.DBSA. Com a adição de 10 %m de MMT-PPy.DBSA é observada uma redução de cerca de quatro ordens de grandeza da impedância absoluta em baixas frequências, quando comparada a membrana de TPU. Observa-se que o platô de impedância tende a se estender até aproximadamente 10^4 Hz, quando a impedância começa a reduzir com o aumento da frequência. O retardo observado no decréscimo da impedância pode estar associado à elevada razão de aspecto da MMT-PPy.DBSA (RAMÔA, 2015), o que demonstra que o material tende a apresentar um comportamento resistivo em maiores frequências. Com o aumento da frequência, o material começa a apresentar um comportamento capacitivo (a impedância absoluta decai com o aumento da frequência, devido ao aumento do ângulo de fase).

Figura 26: Diagramas de Bode das membranas eletrofiadas com fibras aleatórias contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 5: Condutividade AC das membranas eletrofiadas constituídas de fibras aleatórias na frequência de 1 Hz.

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
TPU	$(3,19 \pm 2,58) \times 10^{-12}$
TPU/PPy.DBSA 5 %m RD	$(2,86 \pm 2,34) \times 10^{-12}$
TPU/PPy.DBSA 10 %m RD	$(1,20 \pm 1,42) \times 10^{-11}$
TPU/MMT- PPy.DBSA 5 %m RD	$(1,01 \pm 0,21) \times 10^{-11}$
TPU/MMT- PPy.DBSA 10 %m RD	$(6,35 \pm 1,36) \times 10^{-9}$

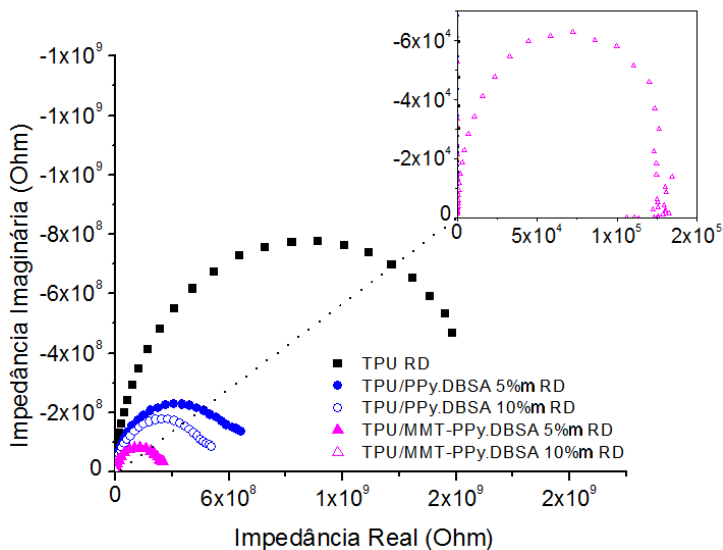
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Outra representação dos resultados apresentados nas curvas de Bode pode ser visualizada a partir das curvas de Cole-Cole ou diagramas de Nyquist (Figura 27). Observam-se as contribuições de Z' e Z'' no comportamento dielétrico das membranas, sob a forma de semi-círculos, denominados arcos capacitivos. A frequência está implícita nos arcos capacitivos, a qual aumenta da direita para a esquerda. Sendo assim, o ponto em que o semicírculo toca a abscissa Z' é relativo ao comportamento da membrana quando a frequência é mais próxima de zero, e é referente ao platô presente no diagrama de Bode anteriormente

citado. O ponto máximo dos arcos capacitivos, presentes no diagrama de Nyquist define a capacidade do material em armazenar energia elétrica sob a forma de polarização (capacitância).

A capacitância das membranas contendo 5 %m e 10 %m de PPy.DBSA é levemente menor em relação ao TPU, ao passo que a membrana contendo 5% m de MMT-PPy.DBSA apresenta uma redução mais expressiva da capacitância. A membrana contendo 10 %m do mesmo aditivo apresenta uma redução de cerca de quatro ordens de grandeza, em concordância com o diagrama de Bode. O decréscimo da capacitância nas membranas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA confirma que os aditivos podem estar, em grande parte, contido no interior das fibras, sendo que o aditivo MMT-PPy.DBSA pode estar melhor disperso do que o PPy.DBSA, além de apresentar maior razão de aspecto.

Figura 27: Diagramas de Nyquist das membranas eletrofiadas constituídas de fibras aleatórias contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Na Figura 28 estão apresentados os diagramas de Bode para as membranas cujas fibras estão orientadas. Observa-se uma redução da impedância a baixas frequências, cerca de 1 ordem de grandeza, para as membranas com fibras orientadas em relação às membranas aleatórias,

exceto para a membrana contendo 10 %m de aditivo nanoestruturado, o qual exibiu valores de impedância superiores à membrana com fibras aleatórias com a mesma composição. No entanto, é possível constatar que a orientação das membranas não influenciou significativamente as propriedades elétricas e dielétricas quando comparadas com as membranas constituídas de fibras aleatórias. Em relação aos valores de condutividade DC, as membranas orientadas não apresentaram incrementos de condutividade em relação ao TPU. Os valores de condutividade AC a baixas frequências das membranas eletrofiadas podem ser melhor visualizados na Tabela 6.

Figura 28: Diagramas de Bode das membranas eletrofiadas com fibras orientadas de TPU contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.

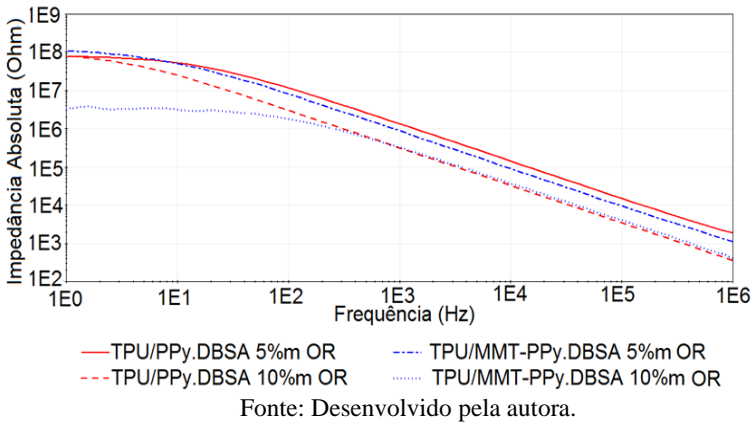


Tabela 6: Condutividade AC das membranas eletrofiadas constituídas de fibras orientadas na frequência de 1 Hz.

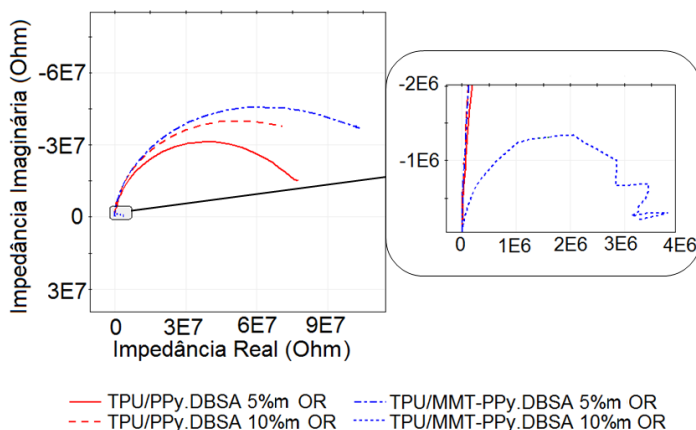
Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
TPU OR	$(3,11 \pm 2,18) \times 10^{-12}$
TPU/PPy.DBSA 5 % m OR	$(3,68 \pm 3,15) \times 10^{-11}$
TPU/PPy.DBSA 10 % m OR	$(6,73 \pm 2,81) \times 10^{-12}$
TPU/MMT- PPy.DBSA 5 % m OR	$(1,91 \pm 3,21) \times 10^{-12}$
TPU/MMT- PPy.DBSA 10 % m OR	$(1,49 \pm 3,06) \times 10^{-11}$

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Na Figura 29 estão os diagramas de Nyquist para as membranas contendo aditivos condutores. Em concordância com

os resultados obtidos, observa-se que a contribuição capacitiva das membranas pouco se altera em relação as membranas eletrofiadas aleatórias. Uma hipótese para a redução de uma ordem de grandeza nos valores de impedância em relação às membranas, que foi melhor visualizado no diagrama de Bode, pode estar relacionado a um possível melhor empacotamento das fibras orientadas, o que favoreceria a contribuição da polarização interfacial (mais fibras e mais aditivo, por unidade de volume, em relação ao denso) em baixas frequências de ensaio.

Figura 29: Diagramas de Nyquist das membranas eletrofiadas constituídas de fibras orientadas de TPU contendo PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Por fim, o estudo das propriedades elétricas e dielétricas das membranas eletrofiadas de TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA, além de caracterizar o seu comportamento, confirma os resultados observados na análise da microestrutura e na análise elementar de CHN. Observou-se ainda que o tipo de aditivo influenciou fortemente propriedades como a capacitância, sendo que a presença da MMT-PPy.DBSA resultou em uma redução expressiva da capacitância, indicando tais membranas apresentaram uma redução na contribuição capacitiva e um aumento na contribuição resistiva. Estando, portanto, mais próxima de alcançar um regime condutor.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar a influência da concentração mássica de TPU na solução, da tensão elétrica aplicada e da distância de trabalho no processo de fabricação de membranas por eletrofição. A quantidade de defeitos tipo *beads* foi reduzida e a uniformidade das fibras melhorada com o aumento da fração mássica de TPU, tensão elétrica aplicada e distância de trabalho até atingir um valor que permitiu a obtenção de uma membrana de TPU constituída de fibras não tecidas uniformes.

A incorporação de diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e MMT-PPy.DBSA alterou as propriedades da solução, elevando os valores de condutividade iônica e viscosidade, de modo que a tensão elétrica aplicada foi reajustada de 17 kV para 24 kV. A presença dos aditivos condutores na solução também promoveu alterações significativas na microestrutura das membranas em relação ao TPU. Verificou-se uma maior uniformidade das fibras e em alguns casos, a diminuição do diâmetro médio. As membranas contendo PPy.DBSA exibiram uma microestrutura cujas fibras presentes apresentaram-se uniformes ao longo das mesmas, com a presença de poucos aglomerados. Por outro lado, as membranas contendo MMT-PPy.DBSA exibiram uma microestrutura semelhante às membranas contendo PPy.DBSA, porém com diâmetros médios de fibras maiores; o que é atribuído à melhor dispersão na solução de TPU e à maior razão de aspecto deste aditivo.

Não foram verificadas alterações das propriedades elétricas e dielétricas das membranas de TPU/PPy.DBSA, no entanto, as membranas contendo 5 %m e 10 %m de MMT-PPy.DBSA apresentaram redução de propriedades, como a capacitância, e um aumento nas condutividades AC e DC. Estes resultados indicaram que a presença de MMT-PPy contribuiu também para alterações significativas no comportamento elétrico das membranas devido à sua elevada razão de aspecto. Ainda assim, a ausência de grandes incrementos nos valores de condutividade AC e DC, mesmo com a adição 10%*m* aditivo condutor, está relacionada à microestrutura característica das membranas eletrofiadas, além do que, os aditivos presentes nas fibras podem estar recobertos pela matriz de TPU, dificultando a formação de caminhos condutores.

A partir da utilização do coletor rotativo foi possível fabricar membranas de TPU, TPU/PPy.DBSA e TPU/MMT-PPy.DBSA com microestrutura constituída de fibras alinhadas em uma direção. A

presença dos aditivos condutores na solução de TPU também alterou a microestrutura e propriedades mecânicas das membranas contendo fibras orientadas.

Observou-se um aumento no módulo elástico das membranas formadas por fibras orientadas longitudinalmente à tensão de tração, enquanto que o mesmo diminuiu para as membranas contendo fibras perpendicularmente dispostas à tensão aplicada. As membranas de TPU contendo aditivos condutores apresentaram maior rigidez do que as membranas de TPU.

O valor de condutividade elétrica DC das membranas contendo fibras orientadas foi semelhante às membranas de TPU, mesmo quando foi acrescentado 10 % em massa de aditivo condutor. Por outro lado, as membranas formadas por fibras aleatoriamente distribuídas apresentaram um decréscimo da impedância complexa cerca de uma ordem de grandeza, à baixas frequências, quando comparada à membrana de TPU. Este resultado é atribuído ao maior empacotamento das fibras devido a sua orientação e a conseqüente aproximação dos aditivos dispersos em fibras adjacentes.

Conclui-se a partir dos resultados obtidos neste trabalho que a concentração mássica de TPU em solução, tensão elétrica aplicada e a distância de trabalho são parâmetros importantes para a fabricação de membranas eletrofiadas com a menor quantidade possível de defeitos. Além disso, a incorporação de aditivos condutores modifica substancialmente as propriedades da solução, e conseqüentemente, alterações nos parâmetros de processo são necessários para a obtenção de membranas eletrofiadas. As membranas de TPU contendo aditivos condutores, em especial as membranas contendo MMT-PPy.DBSA possuem potencial de utilização em sensores mecânicos devido aos resultados alcançados nos testes de espectroscopia de impedância, incluindo a redução da capacitância, aliada à resposta mecânica sob tração das mesmas.

5.1.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo envolvendo o ajuste de parâmetros de processo e solução variando a fração de TPU e a incorporação de MMT-PPy.DBSA.
- Realizar estudo direcionado a aplicações em sensores de compressão das membranas de TPU/MMT-PPy.DBSA com disposição aleatória e orientada das fibras;
- Realizar estudo das membranas de TPU/MMT-PPy.DBSA com disposição aleatória e orientada das fibras, visando aplicações em sensores de gases.

REFERÊNCIAS

- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication : Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15–30, 2015.
- ALHAZOV, D.; GRADYS, A.; SAJKIEWICZ, P.; ARINSTEIN, A.; ZUSSMAN, E. Thermo-mechanical behavior of electrospun thermoplastic polyurethane nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 12, p. 3851–3856, 2013.
- ANDRADY, A. L. **Science and technology of polymer nanofibers**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- ANGAMMANA, C. J.; JAYARAM, S. H. A Modified Electrospinning Method for Conductive and Insulating Materials. **Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics**, v. 3, p. 1–7, 2010.
- AURILIA, M.; PISCITELLI, F.; SORRENTINO, L.; LAVORGNA, M.; IANNACE, S. Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite: The role of the interfaces. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 5, p. 925–936, 2011.
- BAJI, A.; MAI, Y. W.; WONG, S. C.; ABTAHI, M.; CHEN, P. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 703–718, 2010.
- BARKOULA, N. M.; ALCOCK, B.; CABRERA, N. O.; PEIJS, T. Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2008.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325–347, 2010.
- BOUKERMA, K.; PIQUEMAL, J. Y.; CHEHIMI, M. M.; MRAVČÁKOVÁ, M.; OMASTOVÁ, M.; BEAUNIER, P. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 2, p. 569–576, 2006.

BRUCK, H. A.; YANG, M.; KOSTOV, Y.; RASOOLY, A. Electrical percolation based biosensors. **Methods**, v. 63, n. 3, p. 282–289, 2013.

BURGER, C.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Nanofibrous Materials and Their Applications. **Annual Review of Materials Research**, v. 36, p. 333–368, 2006.

CHANG, W. N. **Nanofibers: fabrication, performance and applications**. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2009.

CHEN, R.; HUANG, C.; KE, Q.; HE, C.; WANG, H.; MO, X. Preparation and characterization of coaxial electrospun thermoplastic polyurethane/collagen compound nanofibers for tissue engineering applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, n. 2, p. 315–325, 2010.

CHOI, J.; LEE, J.; CHOI, J.; JUNG, D.; SHIM, S. E. Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 13-14, p. 1415–1421, 2010.

CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. **Polymer**, v. 47, p. 1597–1603, 2006.

CONTRI, G. **Obtenção de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita-polipirrol: avaliação das propriedades físico-químicas**. 2015. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

CRAMARIUC, B.; CRAMARIUC, R.; SCARLET, R.; MANEA, L. R.; LUPU, I. G.; CRAMARIUC, O. Fiber diameter in electrospinning process. **Journal of Electrostatics**, v. 71, n. 3, p. 189–198, 2013.

DASDEMIR, M.; TOPALBEKIROGLU, M.; DEMIR, A. Electrospinning of thermoplastic polyurethane microfibers and nanofibers from polymer solution and melt. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 1901–1908, 2013.

ECCO, L. G. **Efeito do surfactante nas propriedades físico-químicas de blendas tpu/ppy**. 2011. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

EICHHORN, S. J.; SAMPSON, W. W. Relationships between specific surface area and pore size in electrospun polymer fibre networks. **Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society**, v. 7, n. 45, p. 641–9, 2010.

ERDEM, R.; USTA, İ.; AKALIN, M.; ATAK, O.; YUKSEK, M.; PARS, A. The impact of solvent type and mixing ratios of solvents on the properties of polyurethane based electrospun nanofibers. **Applied Surface Science**, v. 334, p. 227–230, abr. 2015.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. De; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. De. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000a.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; DE PAOLI, M.-A. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros**, v. 10, p. 130–137, 2000b.

FAN, Q.; ZHANG, X.; QIN, Z. Preparation of Polyaniline / Polyurethane Fibers and Their Piezoresistive Property. **J. Macromol. Sci. Part B Phys.**, v. 51, p. 736–746, 2012.

GIROTTTO, E. M.; SANTOS, I. a. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

HAN, T.; YARIN, A. L.; RENEKER, D. H. Viscoelastic electrospun jets: Initial stresses and elongational rheometry. **Polymer**, v. 49, p. 1651–1658, 2008.

HAYNES, a. S.; GOUMA, P. I. Electrospun conducting polymer-based sensors for advanced pathogen detection. **IEEE Sensors Journal**, v. 8, n. 6, p. 701–705, 2008.

HONG, K. H.; OH, K. W.; KANG, T. J. Preparation of conducting nylon-6 electrospun fiber webs by the in situ polymerization of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 983–991, 2005.

HUANG, Y. L.; BAJI, A.; TIEN, H. W.; YANG, Y. K.; YANG, S. Y.;

WU, S. Y.; MA, C. C. M.; LIU, H. Y.; MAI, Y. W.; WANG, N. H. Self-assembly of silver-graphene hybrid on electrospun polyurethane nanofibers as flexible transparent conductive thin films. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3473–3481, 2012.

HUANG, Z. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 2223–2253, 2003.

HUNTSMAN. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU). 2010. Disponível em: http://www.huntsman.com/polyurethanes/MediaLibrary/global/files/guide_tpu_screen.pdf.

JI, H. M.; LEE, H. W.; KARIM, M. R.; CHEONG, I. W.; BAE, E. A.; KIM, T. H.; ISLAM, M. S.; JI, B. C.; YEUM, J. H. Electrospinning and characterization of medium-molecular-weight poly(vinyl alcohol)/high-molecular-weight poly(vinyl alcohol)/ montmorillonite nanofibers. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 7, p. 751–758, 2009.

JI, L.; LIN, Z.; LI, Y.; LI, S.; LIANG, Y.; TOPRAKCI, O.; SHI, Q.; ZHANG, X. Formation and characterization of core-sheath nanofibers through electrospinning and surface-initiated polymerization. **Polymer**, v. 51, n. 19, p. 4368–4374, 2010.

JU, Y. W.; PARK, J. H.; JUNG, H. R.; LEE, W. J. Electrochemical properties of polypyrrole/sulfonated SEBS composite nanofibers prepared by electrospinning. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4841–4847, 2007.

KANG, T. S.; LEE, S. W.; JOO, J.; LEE, J. Y. Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning. **Synthetic Metals**, v. 153, p. 61–64, 2005.

KIM, S. E.; HEO, D. N.; LEE, J. B.; KIM, J. R.; PARK, S. H.; JEON, S. H.; KWON, I. K. Electrospun gelatin/polyurethane blended nanofibers for wound healing. **Biomedical materials (Bristol, England)**, v. 4, p. 044106, 2009.

KOTAL, M.; SRIVASTAVA, S. K.; PARAMANIK, B. Enhancements in Conductivity and Thermal Stabilities of Polypyrrole/Polyurethane

Nanoblends. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1496–1505, 2011.

LAFORGUE, A.; ROBITAILLE, L. Production of conductive PEDOT nanofibers by the combination of electrospinning and vapor-phase polymerization. **Macromolecules**, v. 43, p. 4194–4200, 2010.

LANNUTTI, J.; RENEKER, D. H.; MA, T.; TOMASKO, D.; FARSON, D. Electrospinning for tissue engineering scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 504–509, 2007.

LEE, B. S.; CHUN, B. C.; CHUNG, Y.-C.; SUL, K. II; CHO, J. W. Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. **Macromolecules**, v. 34, n. 18, p. 6431–6437, 2001.

LEE, G. J.; LEE, S. H.; AHN, K. S.; KIM, K. H. Synthesis and characterization of soluble polypyrrole with improved electrical conductivity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 14, p. 2583–2590, 2002.

LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? **Advanced Materials**, v. 16, n. 14, p. 1151–1170, 2004.

LI, F.; ZHAO, Y.; SONG, Y. Core-Shell Nanofibers : Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning. **Core-She**, n. February, p. 419–438, 2010.

LONG, Y.; CHEN, H.; WANG, H.; PENG, Z.; YANG, Y.; ZHANG, G.; LI, N.; LIU, F.; PEI, J. Highly sensitive detection of nitroaromatic explosives using an electrospun nanofibrous sensor based on a novel fluorescent conjugated polymer. **Analytica Chimica Acta**, v. 744, p. 82–91, 2012.

MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 40, p. 2581–2590, 2001.

MATSUMOTO, H.; TANIOKA, A. Functionality in electrospun nanofibrous membranes based on fiber's size, surface area, and molecular orientation. **Membranes**, v. 1, n. 3, p. 249–264, 2011.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; ITO, E. N.; GREGORSKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Electrospun nanofibers of poly(vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 2, n. 3, p. 231–242, 2008.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 62–77, 2012.

MERLINI, C. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão**. 2014. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MERLINI, C.; ALMEIDA, R. S.; D'ÁVILA, M. A.; SCHREINER, W. H.; BARRA, G. M. O. Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. **Materials Science and Engineering B**, v. 179, p. 52–59, 2014a.

MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. The effect of compressive stress on the electrically resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole blends. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 186–192, 2014b.

MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A.; MEDEIROS ARAUJO, T.; PEGORETTI, A. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15749, 2014c.

MERLINI, C.; PEGORETTI, A.; ARAUJO, T. M.; RAMOA, S. D. A. S.; SCHREINER, W. H.; BARRA, G. M. de O. Electrospinning of doped and undoped-polyaniline/poly(vinylidene fluoride) blends. **Synthetic Metals**, v. 213, p. 34–41, 2016.

MISHRA, A. K.; CHATTOPADHYAY, S.; RAJAMOCHANAN, P. R.; NANDO, G. B. Effect of tethering on the structure-property relationship of TPU-dual modified Laponite clay nanocomposites prepared by ex-situ and in-situ techniques. **Polymer**, v. 52, n. 4, p. 1071–1083, 2011.

MULLER, D.; GARCIA, M.; SALMORIA, G. V.; PIRES, A. T. N.; PANIAGO, R.; BARRA, G. M. O. SEBS/PPy.DBSA blends: Preparation and evaluation of electromechanical and dynamic mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, p. 351–359, 2011.

NJUGUNA, J. A. K.; PIELICHOWSKI, K. Recent developments in polyurethane-based conducting polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 13, p. 4081–4094, 2004.

NUCCI, A. M. Estudo de propriedades dielétricas de sistema epóxi-anidrido. p. 98, 2005.

PAIVA, L. B. De; MORALES, a. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PAN, H.; LI, L.; HU, L.; CUI, X. Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method. **Polymer**, v. 47, p. 4901–4904, 2006.

PEDICINI, A.; FARRIS, R. J. Mechanical behavior of electrospun polyurethane. **Polymer**, v. 44, n. 22, p. 6857–6862, 2003.

PÉREZ-MADRIGAL, M. M.; GIANNOTTI, M. I.; ARMELIN, E.; SANZ, F.; ALEMÁN, C. Electronic, electric and electrochemical properties of bioactive nanomembranes made of polythiophene:thermoplastic polyurethane. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 1248–1257, 2014.

PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; PAN, Z.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C.; SOARES, B. G. Structural, Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of Electrospun Poly(lactic acid)/Polyaniline Blend Fibers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 7, p. 618–627, 2010.

PRABHAKARAN, M. P.; GHASEMI-MOBARAKEH, L.; JIN, G.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun conducting polymer nanofibers and electrical stimulation of nerve stem cells. **Journal of Bioscience and**

Bioengineering, v. 112, n. 5, p. 501–507, 2011.

QAZI, T. H.; RAI, R.; BOCCACCINI, A. R. Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: A review. **Biomaterials**, v. 35, n. 33, p. 9068–9086, 2014.

RADHAKRISHNAN, S.; SAINI, D. R. Structure and Electrical Properties of Polypyrrole -Thermoplastic Elastomer Blends. v. 34, p. 111–117, 1994.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. [s.l: s.n.]v. 48

RAMÔA, S. D. A. S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. 2011. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

RAMÔA, S. D. A. S. **Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética**. 2015. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

RAMÔA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O.; MERLINI, C.; SCHREINER, W. H.; LIVI, S.; SOARES, B. G. Production of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites through in situ oxidative polymerization of pyrrole: Effect of anionic and cationic surfactants on structure and properties. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 160–167, 2015.

RAMÔA, S. D. A. S.; MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; SOARES, B. G. Obtenção de Nanocompósitos Condutores de Montmorilonita / Polipirrol: Efeito da Incorporação do Surfactante na Estrutura e Propriedades. **Polímeros**, v. 24, p. 57–62, 2014.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, p. 216–223, 1999.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, p. 2387–2425, 2008.

RISTOLAINEN, N.; HEIKKILÄ, P.; HARLIN, A.; SEPPÄLÄ, J. Poly(vinyl alcohol) and polyamide-66 nanocomposites prepared by electrospinning. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 2, p. 114–122, 2006.

ROGINA, A. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 221–230, 2014.

ROSA, B. S. **Estrutura e propriedades de misturas de poliuretano termoplástico com aditivos condutores**. 2014. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

SAKAMOTO, H.; ASAKAWA, H.; FUKUMA, T.; FUJITA, S.; SUYE, S. Atomic force microscopy visualization of hard segment alignment in stretched polyurethane nanofibers prepared by electrospinning. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 15, p. 15008, 2014.

SHARMA, H. J.; JAMKAR, D. V.; KONDAWAR, S. B. Electrospun Nanofibers of Conducting Polyaniline/Al-SnO₂ Composites for Hydrogen Sensing Applications. **Procedia Materials Science**, v. 10, n. Cnt 2014, p. 186–194, 2015.

SHARMA, Y.; TIWARI, A.; HATTORI, S.; TERADA, D.; SHARMA, A. K.; RAMALINGAM, M.; KOBAYASHI, H. Fabrication of conducting electrospun nanofibers scaffold for three-dimensional cells culture. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, n. 4, p. 627–631, 2012.

SRINIVASAN, S. S.; RATNADURAI, R.; NIEMANN, M. U.; PHANI, A. R.; GOSWAMI, D. Y.; STEFANAKOS, E. K. Reversible hydrogen storage in electrospun polyaniline fibers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 225–230, 2010.

STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M.; FEDOROVA, S.; PROKEŠ, J.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: A comparative conductivity study. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1353–1358, 2003.

TAO, S.; LI, G.; YIN, J. Fluorescent nanofibrous membranes for trace

detection of TNT vapor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 26, p. 2730, 2007.

TEO, W.-E.; INAI, R.; RAMAKRISHNA, S. Technological advances in electrospinning of nanofibers. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 12, p. 013002, 2011.

TETTEH, G.; KHAN, a. S.; DELAINE-SMITH, R. M.; REILLY, G. C.; REHMAN, I. U. Electrospun polyurethane/hydroxyapatite bioactive Scaffolds for bone tissue engineering: The role of solvent and hydroxyapatite particles. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 39, p. 95–110, 2014.

THERON, S. a; ZUSSMAN, E.; YARIN, a L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. **Polymer**, v. 45, p. 2017–2030, 2004.

UTTAYARAT, P.; PERETS, A.; LI, M.; PIMTON, P.; STACHELEK, S. J.; ALFERIEV, I.; COMPOSTO, R. J.; LEVY, R. J.; LELKES, P. I. Micropatterning of three-dimensional electrospun polyurethane vascular grafts. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 11, p. 4229–4237, 2010.

VARGAS, P. C. **Desenvolvimento de compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol para utilização em blindagem eletromagnética**. 2016. UFSC, 2016.

WANG, C. C.; SONG, J. F.; BAO, H. M.; SHEN, Q. D.; YANG, C. Z. Enhancement of electrical properties of ferroelectric polymers by polyaniline nanofibers with controllable conductivities. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 8, p. 1299–1306, 2008.

WANG, L.-X.; LI, X.-G.; YANG, Y.-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive and Functional Polymers**, v. 47, p. 125–139, 2001.

WANG, N.; BURUGAPALLI, K.; SONG, W.; HALLS, J.; MOUSSY, F.; RAY, A.; ZHENG, Y. Electrospun fibro-porous polyurethane coatings for implantable glucose biosensors. **Biomaterials**, v. 34, n. 4, p. 888–901, 2013.

WANG, P. C.; YU, J. Y. Dopant-dependent variation in the distribution of polarons and bipolarons as charge-carriers in polypyrrole thin films synthesized by oxidative chemical polymerization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 5, p. 311–316, 2012.

WEI, M.; LEE, J.; KANG, B.; MEAD, J. Preparation of core-sheath nanofibers from conducting polymer blends. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 1127–1132, 2005.

WONG, S.-C.; BAJI, A.; LENG, S. Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 49, p. 4713–4722, 2008.

WU, J. C.; RAY, S.; GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M.; UY, B.; SWIFT, S.; JIN, J.; COONEY, R. P. Nanostructured bioactive material based on polycaprolactone and polyaniline fiber-scaffolds. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 41–50, 2014.

YU, Q. Z.; DAI, Z. W.; LAN, P. Fabrication of high conductivity dual multi-porous poly (l-lactic acid)/polypyrrole composite micro/nanofiber film. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 12, p. 913–920, 2011.

ZHANG, Y.; CHWEE, T. L.; RAMAKRISHNA, S.; HUANG, Z. M. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, p. 933–946, 2005.

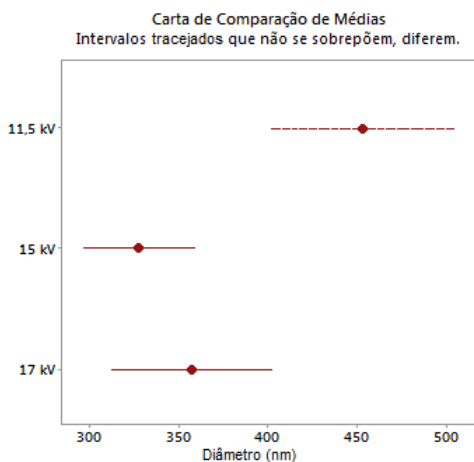
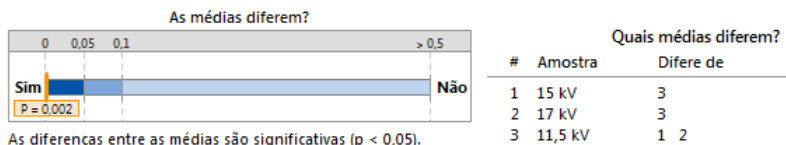
ZHANG, Y.; RUTLEDGE, G. C. Electrical conductivity of electrospun polyaniline and polyaniline-blend fibers and mats. **Macromolecules**, v. 45, n. 10, p. 4238–4246, 2012.

ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. **Polymer**, v. 43, p. 4403–4412, 2002.

ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 560–568, 1993.

APÊNDICE A - Análise de Variância (ANOVA) para influência da Tensão elétrica (kV) aplicada no processo, na distribuição de diâmetros (nm) das fibras de TPU resultantes.

Relatório Resumo



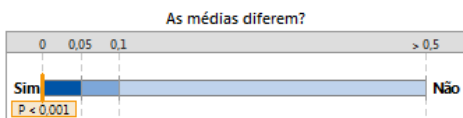
Estatísticas

Amostra	Tamanho da Amostra	Média	Desvio Padrão	IC de 95% Individual para a Média
11,5 kV	30	453,30	161,48	(393,00; 513,60)
15 kV	30	327,80	89,628	(294,33; 361,27)
17 kV	30	357,23	145,73	(302,82; 411,65)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

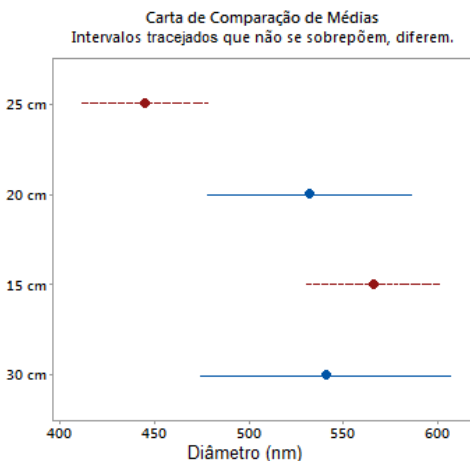
APÊNDICE B - Análise de Variância (ANOVA) para influência da distância de trabalho na distribuição de diâmetros (nm) das fibras de TPU resultantes.

Relatório Resumo



As diferenças entre as médias são significativas ($p < 0,05$).

#	Amostra	Quais médias diferem? Difere de
1	25 cm	3
2	20 cm	
3	15 cm	1
4	30 cm	

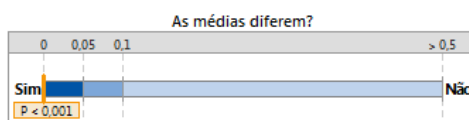


Amostra	Tamanho da Amostra	Média	Desvio Padrão	IC de
				95% Individual para a Média
15 cm	30	565,93	101,95	(528,53; 603,33)
20 cm	30	531,84	159,60	(473,30; 590,38)
25 cm	30	444,90	93,817	(410,49; 479,32)
30 cm	30	540,66	188,15	(471,64; 609,67)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Apêndice C - Análise de Variância (ANOVA) para influência da adição de PPy.DBSA (%m) na distribuição de diâmetros (nm) das fibras aleatórias de TPU/PPy.DBSA resultantes.

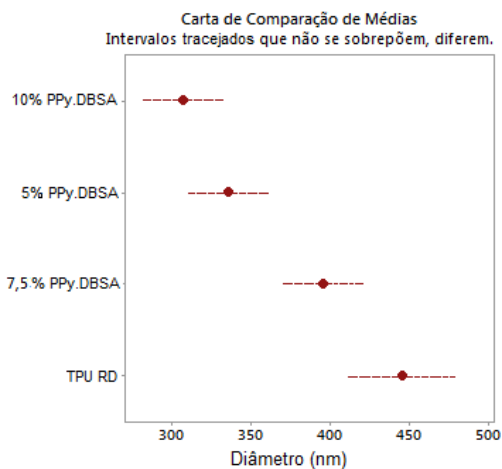
Relatório Resumo



As diferenças entre as médias são significativas ($p < 0,05$).

Quais médias diferem?

#	Amostra	Difere de
1	10% PPy.DBSA	3 4
2	5% PPy.DBSA	3 4
3	7,5% PPy.DBSA	1 2
4	TPU RD	1 2



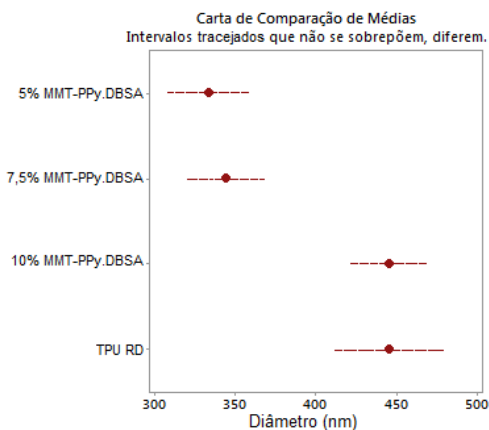
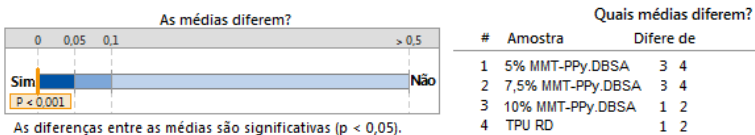
Estatísticas

Amostra	Tamanho da Amostra	Média	Desvio Padrão	IC de
				95% Individual para a Média
TPU RD	30	444,90	93,817	(410,49; 479,32)
5% PPy.DBSA	30	335,29	73,497	(307,85; 362,74)
7,5% PPy.DBSA	30	395,50	74,124	(367,82; 423,18)
10% PPy.DBSA	30	306,95	73,688	(279,44; 334,47)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Apêndice D - Análise de Variância (ANOVA) para influência da adição de MMT-PPy.DBSA (%m) na distribuição de diâmetros (nm) das fibras aleatórias de TPU/MMT-PPy.DBSA resultantes.

Relatório Resumo

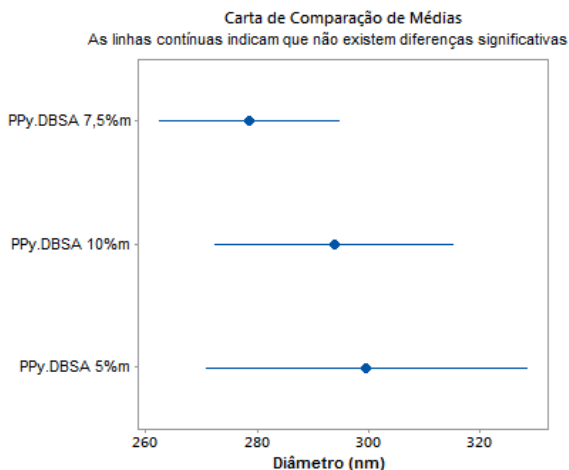
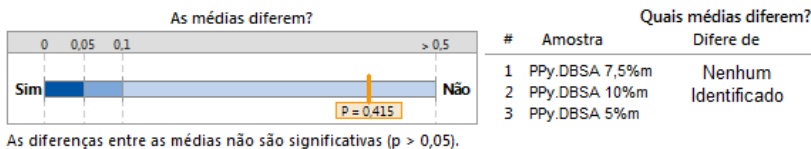


Amostra	Tamanho da Amostra	Estatísticas		IC de
		Média	Desvio Padrão	95% Individual para a Média
TPU RD	30	444,90	93,817	(410,49; 479,32)
5% MMT-PPy.DBSA	30	333,01	73,662	(305,50; 360,51)
7,5% MMT-PPy.DBSA	30	343,91	68,572	(318,31; 369,52)
10% MMT-PPy.DBSA	30	445,11	68,636	(419,48; 470,74)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Apêndice E - Análise de Variância (ANOVA) para influência da adição de PPy.DBSA (%m) na distribuição de diâmetros (nm) das fibras orientadas de TPU/PPy.DBSA. resultantes.

Relatório Resumo
(Membranas com fibras Orientadas)

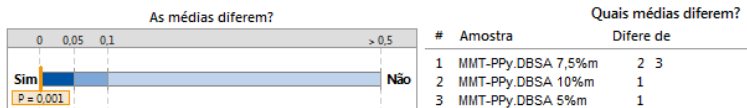


Amostra	Tamanho da Amostra	Estatísticas		
		Média	Desvio Padrão	IC de 95% Individual para a Média
PPy.DBSA 5% _m	30	299,55	90,800	(266,24; 332,85)
PPy.DBSA 7,5% _m	30	278,56	47,469	(261,15; 295,97)
PPy.DBSA 10% _m	30	293,75	71,936	(267,37; 320,14)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

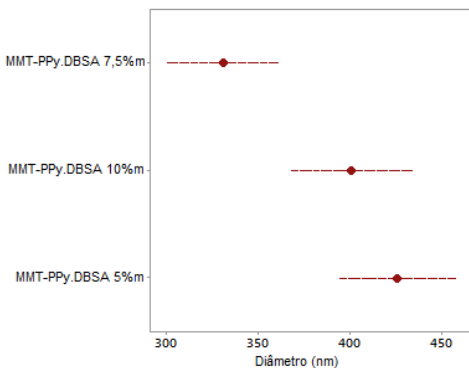
Apêndice F - Análise de Variância (ANOVA) para influência da adição de MMT-PPy.DBSA (%m) na distribuição de diâmetros (nm) das fibras orientadas de TPU/MMT-PPy.DBSA resultantes.

Relatório Resumo
(Membranas com fibras Orientadas)



As diferenças entre as médias são significativas (p < 0,05).

Carta de Comparação de Médias
Intervalos tracejados que não se sobrepõem, diferem.



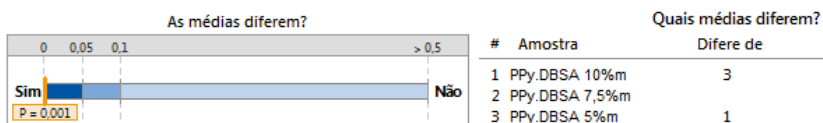
Amostra	Tamanho da Amostra	Estatísticas			IC de 95% Individual para a Média
		Média	Desvio Padrão		
MMT-PPy.DBSA 5% m	30	425,98	101,89	(387,93; 464,03)	
MMT-PPy.DBSA 7,5% m	30	330,65	97,294	(294,32; 366,98)	
MMT-PPy.DBSA 10% m	30	400,77	105,64	(361,32; 440,22)	

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Apêndice G - Análise de Variância (ANOVA) para influência da adição de PPy.DBSA (%m) na distribuição de diâmetros (nm) das fibras orientadas de TPU/PPy.DBSA após a retirada do papel alumínio.

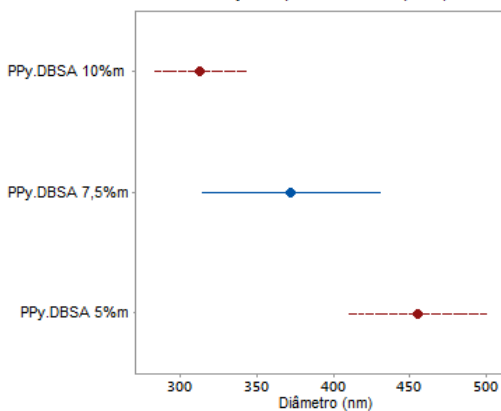
Relatório Resumo

(Membranas eletrofiadas orientadas - soltas)



As diferenças entre as médias são significativas ($p < 0,05$).

Carta de Comparação de Médias
Intervalos tracejados que não se sobrepõem, diferem.

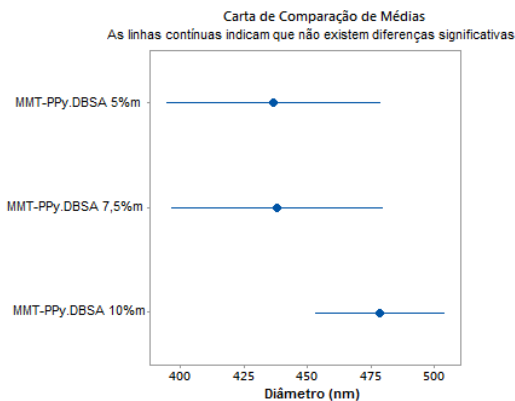
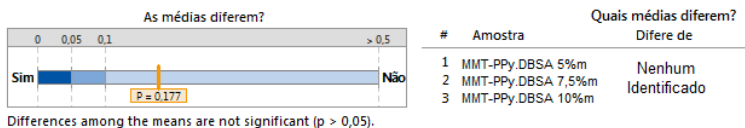


Amostra	Estatísticas			IC de
	Tamanho da Amostra	Média	Desvio Padrão	95% Individual para a Média
PPy.DBSA 5% _m	30	455,42	150,46	(400,23; 510,61)
PPy.DBSA 7,5% _m	30	372,33	181,47	(304,57; 440,09)
PPy.DBSA 10% _m	30	312,88	80,261	(283,94; 341,82)

Fonte: Desenvolvida pela autora.

Apêndice H - Análise de Variância (ANOVA) para influência da adição de MMT-PPy.DBSA (%m) na distribuição de diâmetros (nm) das fibras orientadas de TPU/MMT-PPy.DBSA após a retirada do papel alumínio.

Relatório Resumo
(Membranas com fibras Orientadas)



Amostra	Tamanho da Amostra	Estatísticas		
		Média	Desvio Padrão	IC de 95% Individual para a Média
MMT-PPy.DBSA 5% <i>m</i>	30	436,52	140,00	(386,05; 487,00)
MMT-PPy.DBSA 7,5% <i>m</i>	30	438,06	133,25	(388,30; 487,81)
MMT-PPy.DBSA 10% <i>m</i>	30	478,36	70,418	(452,07; 504,65)

Fonte: Desenvolvido pela autora.