

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO – FATEC-SP
CURSO DE MATERIAIS, PROCESSOS E COMPONENTES
ELETRÔNICOS

LUANA SAYURI NISHIDA

CARACTERIZAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE PARTICULAS
EM FIBRAS POLIMÉRICAS

SÃO PAULO

2013

LUANA SAYURI NISHIDA

**CARACTERIZAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE
PARTÍCULAS EM FIBRAS POLIMÉRICAS**

**Trabalho de conclusão do Curso, apresentado para
obtenção do grau de TECNÓLOGO no Curso de
Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes
Eletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo,
FATEC-SP.**

Orientadora: Prof^ª. Ana Nilde Rodrigues da Silva

SÃO PAULO

2013

"Lute com determinação, abrace a vida com paixão,
perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo
pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser
insignificante"

Charlie Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Prof^a Dra Ana Neilde Rodrigues da Silva pelo apoio, compreensão, confiança, colaboração, incentivo e dedicação no decorrer das atividades.

Aos meus amados pais, Emiko Mizuno e Hisanori Nishida por estarem ao meu lado durante toda esta caminhada.

A minha querida amiga Raissa Nayara Dias pelos bons momentos e pela ajuda na realização deste trabalho.

As instituições, Laboratório de sistemas integráveis (LSI) e a Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec-SP) por fornecerem a infraestrutura e a oportunidade para o desenvolvimento deste projeto.

Ao amigo Felipe Lucas e a Prof^a Dra Maria Lúcia Pereira da Silva pelas sábias palavras e por possibilitar o uso de um dos seus instrumentos (QCM) que foi de essencial importância nas medidas obtidas.

Aos meus amigos e professores do curso de Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos (MPCE) pela ajuda e trocas de informações durante as aulas.

A minha amiga Aline Marques por me incentivar no término deste trabalho.

E a todos os responsáveis, direta ou indiretamente, pela finalização deste projeto, meus sinceros agradecimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) fórmula do PAN ; b) fórmula do DMF.....	3
Figura 2: Estrutura do amido.....	4
Figura 3: Vulcan XC-72.....	5
Figura 4: Estrutura química do negro de fumo.....	6
Figura 5: Desenho esquemático do sistema de deposição eletrostática, <i>electrospinning</i>	7
Figura 6: Esquema óptico do interferômetro de Michelson.....	12
Figura 7: Viscosidade relativa das dispersões PAN/amido, a) 0 a 1% em massa, b) 1 a 5% em massa.....	15
Figura 8: Imagens MEV das fibras obtidas com diferentes concentrações de amido adicionadas a solução polimérica.....	16-17
Figura 9: Fotos das fibras incorporadas com partículas de amido tiradas no microscópio óptico.....	17
Figura 10: Exemplo da medida do diâmetro das fibras PAN/amido 1:3.....	18
Figura 11: Variação do diâmetro em função da razão PAN/amido.....	19
Figura 12: Espectro FTIR para as fibras feitas com PAN e PAN/amido.....	20
Figura 13: Medidas QCM.....	21
Figura 14: Imagens MEV das fibras obtidas com diferentes concentrações de negro de fumo adicionadas a solução polimérica.....	24
Figura 15: Foto das fibras com partículas de Vulcan depositadas no coletor pelo processo de <i>electrospinning</i>	25
Figura 16: Imagem do filme precursor da solução polimérica com partículas de Vulcan, sobreposto em lâminas de vidro.....	26
Figura 17: amostra preparada para medir a condutividade da mistura PAN/Vulcan.....	26
Figura 18: Relação de diferentes concentrações PAN/Vulcan com suas devidas condutâncias.	

.....	27
Figura 19: Exemplo do aparato adaptado, tipo copo Ford, usado para medir a viscosidade relativa.....	28
Figura 20: Variação da viscosidade relativa em função da concentração de Vulcan adicionado a solução polimérica.....	29
Figura 21: Imagens SEM das fibras com partículas de Vulcan.....	29
Figura 22: Imagens das fibras com partículas de Vulcan incorporadas obtidas através do microscópio óptico Carl Zeiss. a) 1000X; b)500X.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela I: razões PAN/amido em massa (10 ml de solução com 6% concentração PAN em massa)	13
Tabela II: Proporções de PAN/Vulcan usadas no experimento (240 mg de PAN)	22
Tabela III: Diâmetros das fibras em função da razão PAN/Vulcan para a 1ª série de experimentos.....	25
Tabela IV: Medida de resistência e sua respectiva condutância para cada concentração de PAN/Vulcan.....	27
Tabela V: Medidas de Viscosidade de dispersões de Vulcan.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

PAN - Poliacrilonitrila (*polyacrylonitrile*)

DMF - N,N dimetilformamida (*N,N dimethylformamide*)

VOCs – Compostos Orgânicos Voláteis

UV - Ultravioleta

CC – Corrente Contínua

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EIVTF - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FTIRS - *Fourier transform infrared spectroscopy*

QCM - *Quartz Crystal Microbalance*

LISTA DE SÍMBOLOS

$\eta_{\text{solução}}$ – Viscosidade da solução

$t_{\text{solução}}$ – Tempo de escoamento da solução

$\rho_{\text{solução}}$ – Densidade da solução

η_{solv} – Viscosidade do solvente

t_{solv} – Tempo de escoamento do solvente

ρ_{solv} – Densidade do solvente

η_{rel} – Viscosidade relativa

$t_{\text{dispersão}}$ – Tempo de escoamento da dispersão

G – Condutância

R – Resistência

K Ω – Quilohms

mS – Milisiemens

nm – Nanômetro

min – Minutos

mg - Miligramas

cm^{-1} - 1/centímetro

Hz - Hertz

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Apresentação.....	1
1.2 Objetivo.....	2

CAPÍTULO 2

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Componentes da solução polimérica.....	3
2.2 As partículas de amido.....	4
2.3 As partículas de carbono – Vulcan.....	5
2.4 O sistema de deposição eletrostática.....	7
2.5 A viscosidade relativa.....	8
2.6 Microscopia ótica.....	9
2.7 Microscopia eletrônica varredura (MEV)	10
2.8 FTIRS	11

CAPÍTULO 3

3. INCORPORAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE AMIDO NAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS.....	13
3.1 Introdução.....	13
3.3 Metodologia.....	13
3.3 Resultados e discussões.....	14
3.3.1 Viscosidade relativa.....	14
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	16
3.3.3 Análise do diâmetro.....	17

3.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIRS)	19
3.3.5 QCM.....	20
3.4 Conclusões parciais.....	21
CAPÍTULO 4	
4. INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE CARBONO NAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS.....	22
4.1 Introdução.....	22
4.2 Metodologia.....	22
4.3 Resultados e discussões.....	23
4.3.1 1º série de experimentos.....	23
4.3.2 2º série de experimentos.....	26
4.3.2.1 Medidas de condutância.....	26
4.3.2.2 Medida da viscosidade relativa.....	28
4.3.2.3 MEV.....	29
4.4 Conclusões parciais.....	31
CAPÍTULO 5	
5. CONCLUSÕES.....	32
CAPÍTULO 6	
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	33
CAPÍTULO 7	
7. TRABALHOS APRESENTADOS.....	34
CAPÍTULO 8	
8. REFERÊNCIAS.....	35

RESUMO

Com uma solução constituída por um polímero sintético como a poliacrilonitrila (PAN) dissolvida em um determinado solvente - dimetilforamida (DMF) - e depositada a partir do processo de deposição eletrostática (*electrospinning*) há a formação das fibras poliméricas.

Partículas de diferentes materiais podem ser incorporadas as tais fibras, sendo que dois tipos de partícula com propriedades diferentes foram testadas neste trabalho: o amido e o negro de fumo ou Vulcan.

Tendo em vista o estudo do comportamento das partículas incorporadas nas fibras, uma série de análises de caracterização foi empregada, como: a viscosidade relativa da solução polimérica e a avaliação do diâmetro das fibras poliméricas com adição de partículas, através de fotos pelo MEV (microscópio eletrônico de varredura).

No caso das fibras com partículas de amido foram feitas medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIRS) e também em sensores como cristais piezelétricos de quartzo ou *Quartz Crystal Microbalance* (QCM) e no caso das fibras com partículas de Vulcan foi medido a possível condutância.

As dispersões foram feitas em diferentes concentrações de PAN/partículas para comparação de qual interação de PAN com partícula obteve-se uma fibra mais adequada para o estudo.

As fibras com partículas de Vulcan ou de amido podem ser depositadas em dispositivos sensores miniaturizados que necessitam de uma pequena quantidade de amostra para fazer uma análise.

Palavras chave: deposição eletrostática, fibras com partículas, amido e Vulcan.

ABSTRACT

The formation of polymeric fibers can be obtained from a solution prepared using an synthetic polymer such as polyacrylonitrile (PAN) dissolved in a solvent such as dimetilforamida (DMF) - and deposited from the electrospinning process.

Particles of different materials can be incorporated into these fibers, two types of particles with different properties were tested in this work: starch and carbon black or Vulcan.

Aiming at to study the behavior of the particles incorporated in the fiber, a series of characterization processes were conducted such as relative viscosity of the polymer solution, the diameter of the fibers with added particles obtained from SEM images (scanning electron microscopy).

The incorporation of the starch particles into the polymeric fibers were characterized with Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIRS) and Quartz Crystal Microbalance (QCM). In the fibers with carbon particles the possible conductance were measured.

The dispersions were made with different concentrations of PAN / particles in order to understand how the interaction between PAN and the different particles are suitable for the study.

The resulting polymeric fibers with carbon particles or of starch could be electrospun in miniaturized sensor devices allowing the analysis if small amount of sample.

Keywords: electrospinning, fiber with particles, starch and Vulcan.

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

As nano e microfibras poliméricas despertam interesse por possuírem uma razão área/superfície maior que a de um filme, sendo aplicáveis em diversas áreas, como na engenharia - na filtração de partículas micrométricas em tecidos especiais, em sensores - atuando como membranas finas que devido as suas pequenas dimensões apresentam adsorção e dessorção rápida, podendo ser utilizado para a detecção de elementos gasosos e também na medicina - em enxertos de pele artificial, suportes para crescimento celular de órgãos *in situ*, crescimento de vasos capilares, liberação de fármacos e filtração de vírus e bactérias. [1]

Para a produção das nanofibras são utilizadas diversas técnicas, porém a técnica mais simples e econômica é o método de deposição eletrostática – *electrospinning* – que consiste na aplicação de uma tensão na ponta da agulha, esta, ejeta a solução polimérica contida em uma seringa hipodérmica que atua como um reator. As forças eletrostáticas se sobrepõem a tensão superficial do fluido e um fino jato é expelido da agulha em direção ao coletor. As fibras, assim obtidas, possuem maiores superfícies de contato, são contínuas e seu diâmetro pode também variar em larga escala. [2]

No processo *electrospinning* utilizam-se soluções de diferentes polímeros. Para que as nanofibras sejam bem formadas há a dependência da viscosidade, da concentração e da tensão superficial da solução, do potencial elétrico aplicado e da distância entre a agulha e o coletor. [3]

As nanofibras são propícias à incorporação de partículas e a importância da incorporação de diferentes partículas, além de aumentar ainda mais a razão área/superfície, beneficia as propriedades das fibras, como a condutividade no caso da incorporação de partículas condutoras como, por exemplo, as de carbono, ou que sejam sensíveis a VOC's (compostos orgânicos voláteis) como no caso da incorporação de partículas de amido.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a caracterização da incorporação de partículas de amido e de carbono em nanofibras poliméricas, obtidas por deposição eletrostática (*electrospinning*) a partir de uma solução de poliacrilonitrila (PAN) e N,N,dimetilformamida (DMF).

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada a revisão teórica e uma breve descrição dos materiais usados na produção de nanofibras bem como do processo de deposição eletrostática e das técnicas de análise usadas na caracterização das fibras. Como mencionado anteriormente as fibras usadas neste trabalho foram produzidas por *electrospinning* a partir de uma dispersão polimérica de poliacrilonitrila (PAN) dissolvida em N,N dimetilformamida (DMF). A essa dispersão dois diferentes tipos de partículas foram adicionadas: amido e negro de fumo comercial (Vulcan), com o objetivo de modificar a estrutura das fibras e torná-las adequadas para serem usadas na forma de membranas em dispositivos sensores.

2.1 Componentes da solução polimérica

A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero sintético, semicristalino com fórmula $(C_3H_3N)_n$ – figura 1 a), que não se funde em condições normais e se degrada antes de fundir. Por isso para a sua utilização é necessário dissolvê-lo em solvente adequado.

PAN é usado em uma ampla gama de produtos incluindo a produção de fibras em escala micro e nanométrica a partir do processo de deposição eletrostática ou *electrospinning*. As fibras de PAN obtidas a partir desse processo, quando submetidas a tratamento térmico adequado, são precursoras de fibras de carbono. Partículas de diferentes materiais podem ser misturadas na solução de PAN para serem incorporadas nas fibras poliméricas. [4]

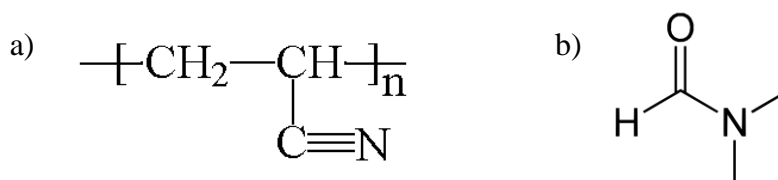


Figura 1: a) fórmula do PAN [5]; b) fórmula do DMF [6]

PAN, por ser um composto polar (o radical nitrila é bastante polar), pode ser dissolvido em poucos solventes, dentre eles a dimetilformamida (DMF), cuja fórmula é $(CH_3)_2NC(O)H$ – figura 1 b).

A N,N Dimetilformamida é um líquido aquoso, incolor, inflamável, possui um baixo ponto de ebulição (153°C) e é miscível em água e em diversos compostos orgânicos.

Dimetilformamida pura é inodora, enquanto que o grau técnico ou a dimetilformamida quando degradada tem, geralmente, um cheiro de peixe devido a impurezas de dimetilamina. Seu nome é originário do fato de ser um derivado da formamida ou a amida do ácido. [7]

Para obtenção de nanofibras poliméricas utilizamos uma solução de poli(acrilonitrila) (PAN) dissolvida em dimetilformamida (DMF) em diferentes concentrações em peso.

2.2 As partículas de amido

As partículas de amido utilizadas foram produzidas a partir de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) de acordo com a sequência de produção: após ser lavada e descascada a raiz foi picada em pedaços entre 3 e 5 cm, transformada em pasta, peneirada para separar as fibras, seca e transformada em pó. O pó obtido foi peneirado novamente para a obtenção de partículas com dimensões de 5 microns e seco novamente. O amido resultante não foi hidrolisado. Os grãos de amido obtidos da mandioca possuem dimensões variando em intervalos entre 8-15 microns e 11-18 microns. O conteúdo de amilose, que juntamente com a amilopectina forma a mistura resultante da estrutura do amido (figura 2), é de aproximadamente 14% e índice de cristalinidade de 0,50. [8]

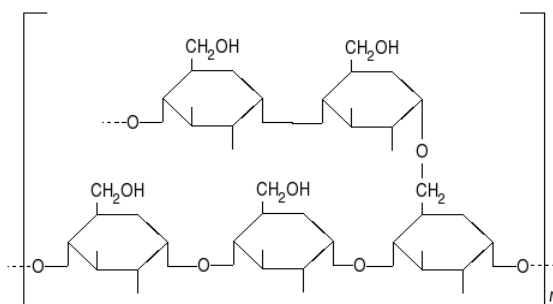


Figura 2: Estrutura do amido [9]

As principais características do amido são:

- É praticamente insolúvel em água fria.
- Quando aquecido:
 - Aumenta a quantidade de água adsorvida;
 - Aumenta o volume dos grânulos;

- Aumenta a viscosidade e da transparência do sistema
- Pode alterar ou controlar:
 - Textura
 - Aparência
 - Umidade
 - Consistência

Amido é um material biológico que, devido às suas propriedades únicas, possui uso em inúmeras finalidades, que variam da simples alimentação até a proteção de superfícies. Recentemente, devido a sua biocompatibilidade, amido vem sendo usado para desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, tais como blendas [10] e nanosensores [11].

Um modo barato de produzir nanosensores é pela fabricação de nano/microfibras, normalmente pela técnica de *electrospinning* [12]. Para o uso de amido nesses dispositivos, contudo, faz-se necessário, de modo geral, sua compatibilização com distintas soluções e/ou interfaces.

Portanto, é importante compreender a interação de amido com dispersões que podem ser utilizadas para produção de fibras. Foi objetivo deste trabalho a caracterização de dispersões de amido em solução polimérica de PAN/DMF.

2.3 As partículas de carbono - Vulcan

O Vulcan XC-72 (figura 3), nome comercial do negro de fumo, é uma variedade de carvão das mais puras, leve e finamente pulverizado. É obtido por decomposição térmica (pirólise) ou da combustão incompleta de compostos orgânicos. [13]



Figura 3: Vulcan XC-72 [14]

Sua estrutura química está apresentada na figura 4, é amorfa e suas propriedades são:

- Hidrofóbico;
- Confere pigmentação;
- Absorvedor de UV;
- Doador de carbono;
- Possui condutividade térmica e elétrica.

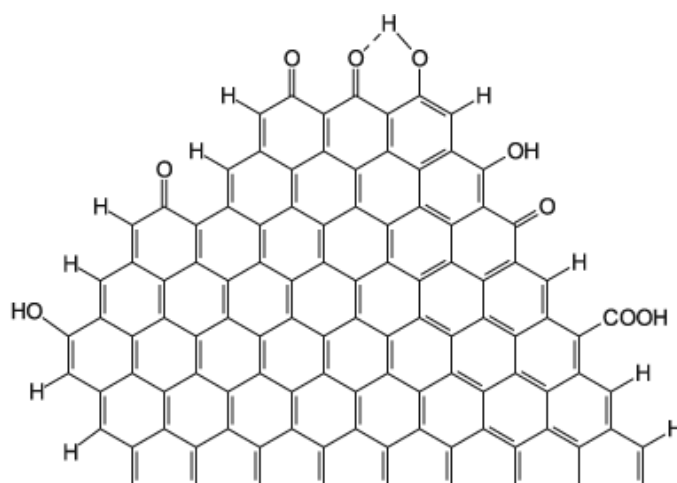


Figura 4: Estrutura química do negro de fumo. [15]

Para utilização em polímeros, quanto menor o tamanho da partícula, maior o poder tintorial, porém maior a dificuldade de dispersão do pigmento. Outra aplicação é como agente condutivo. Nas aplicações para polímeros (poliolefinas, por exemplo) dependendo do tamanho de partícula, estrutura e concentração no produto acabado, pode ter a função de material condutivo, semi-condutivo e de resistividade [16].

Das propriedades apresentadas, a que define a preferência adotada para as aplicabilidades do negro de fumo é a condutividade, pois a partir desta propriedade é possível a obtenção de uma membrana de fibras condutoras que podem ser usadas como eletrodo poroso. [17]

2.4 O sistema de deposição eletrostática

O sistema de deposição eletrostática ou *electrospinning*, mostrado esquematicamente na figura 5, consiste em um aparato composto de:

- Fonte de alta tensão em Corrente Contínua (CC), de 0 à 50 kvolts;
- Coletor aterrado, geralmente placa de alumínio, onde pode ser sobreposto qualquer receptor das nanofibras;
- Uma seringa hipodérmica que funciona como uma bomba de infusão para realizar a injeção do fluido.

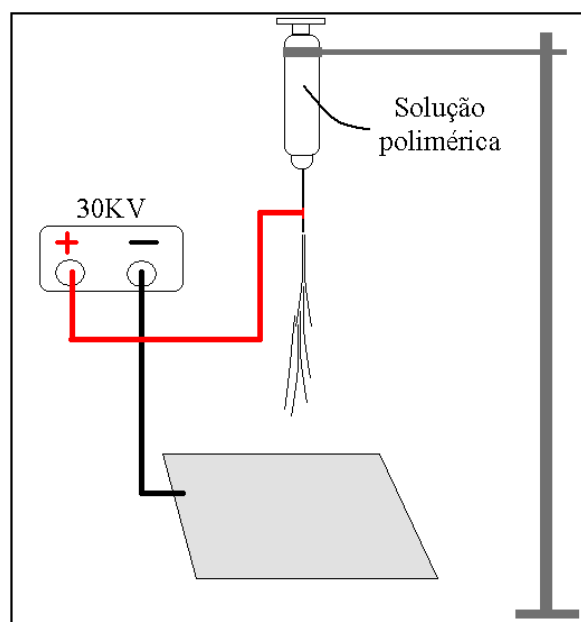


Figura 5: Desenho esquemático do sistema de deposição eletrostática, *electrospinning*.

Em uma seringa, dotada de uma agulha hipodérmica na ponta, é inserida uma solução polimérica. A seringa é utilizada como uma bomba, de modo a forçar uma taxa contínua da solução escoada na agulha. Após obter um escoamento contínuo é aplicado um potencial elétrico entre a ponta da agulha e a placa de alumínio aterrada.

Quando o campo é criado, a gota se torna fortemente eletrificada e o polímero da solução é atraído para a placa receptora, o solvente é evaporado e as fibras são obtidas. A gota se deforma numa forma cônica formando o chamado Cone de Taylor [18]. Isso ocorre, pois

quando a tensão aplicada na ponta da agulha ultrapassa a tensão superficial, as forças eletrostáticas tornam-se superiores forçando o fluido a ejetar-se devido as repulsões entre as cargas de mesmo sinal na superfície do fluido e a atração diante das cargas de sinal oposto no coletor aterrado. [2]

Durante esse processo o solvente da solução polimérica evapora rapidamente, reduzindo o diâmetro da fibra, formando assim fibras ultrafinas, podendo chegar a escala nanométrica. Dependendo das propriedades da solução e do controle de outros parâmetros para obtenção das fibras, é possível manipular o diâmetro das fibras a partir da distância entre a agulha e a placa coletora, a tensão elétrica aplicada e a composição da solução polimérica. [18]

2.5 A viscosidade relativa

A viscosidade é uma medida de resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes de um fluido, se esse fluido for constituído por moléculas mais complexas, como polímeros e biopolímeros, a viscosidade estará relacionada à velocidade de escoamento deste fluido, pois ao aplicarmos uma tensão de cisalhamento sobre um corpo sujeito a forças constantes, este, irá se deformar ou escoar. Sendo o estudo do comportamento mecânico da ação de deformação ou escoamento chamado de reologia. [19]

No caso das dispersões de PAN com amido e de PAN com Vulcan as partículas afetam a viscosidade da solução conforme a mudança de concentrações das partículas. Como a viscosidade dos fluidos é dependente do tempo de escoamento, foi possível fazer as medidas adimensionais de viscosidade relativa.

Sabendo que densidade (ρ) é a razão de viscosidade (η) pelo tempo de escoamento (t), então temos:

$$\eta_{\text{solução}} = t_{\text{solução}} \times \rho_{\text{solução}}$$

e

$$\eta_{\text{solv}} = t_{\text{solv}} \times \rho_{\text{solv}}$$

E sendo a viscosidade relativa dada pela razão da viscosidade da solução pela viscosidade do solvente puro: [19]

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solução}}{\eta_{solv}}$$

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solução} \times \rho_{solução}}{t_{solv} \times \rho_{solv}}$$

Como a solução em questão está diluída, consideramos $\rho_{solução}/\rho_{solv} \sim 1$, então:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solução}}{t_{solv}}$$

Esta relação é válida também para o que chamamos de dispersão, que é o caso da dispersão de PAN/amido e PAN/Vulcan. O estudo da viscosidade relativa destas dispersões, é feito em relação à solução de PAN pura (sem adição de partículas).

$$\eta_{dispersão} = \frac{t_{dispersão}}{t_{solução}}$$

A viscosidade, por ser uma propriedade que corresponde à transferência de quantidade de movimento de uma molécula para outra, é uma excelente técnica de caracterização para a análise do comportamento de moléculas e partículas e de suas interações em uma solução. Quanto maior a viscosidade, menor é a quantidade de movimento, pois menor é a velocidade de movimentação do fluido.

2.6 Microscopia ótica

O microscópio óptico tem como característica ampliar imagens de uma determinada amostra que, a olho nu, não é possível de ser visualizada. É constituído por dois sistemas: óptico e mecânico.

O sistema óptico é composto por uma fonte de luz e por três sistemas de lentes (ocular, objetivas e o condensador). A finalidade do condensador é a de projetar um cone de luz uniforme sobre o objeto. Após a passagem pelo objeto, o feixe de luz penetra na objetiva que proporciona uma visão panorâmica de aumento e a imagem é ajustada pelo seu limiar de resolução, resultando em uma maior riqueza de detalhes. A imagem projetada pela lente objetiva que foi aumentada chega então no plano focal da ocular, que novamente a amplia, fazendo com que uma imagem virtual se forme, ampliada e invertida em relação ao objeto. O sistema mecânico do microscópio óptico é constituído pela estrutura que suporta os elementos

do sistema óptico, e inclui os elementos de focagem. [20]

Para um melhor estudo da morfologia das fibras, foram usados dois diferentes microscópios óticos, o primeiro da Leica S8APO modelo que permite ampliações até 200X e o segundo um microscópio metalúrgico da Call Zeiss que permite ampliações até 1000X.

A presente técnica foi, principalmente, usada para analisar se realmente foi realizada a incorporação das partículas nas fibras poliméricas. As fibras com partículas foram depositadas tanto sobre lâminas de silício como em anéis de metal pertencentes às estruturas sensoriais.

2.7 Microscopia eletrônica varredura (MEV)

As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual e são obtidas a partir da transcodificação da energia emitida pelos elétrons. [21] Os elétrons são emitidos através de um filamento capilar geralmente de tungstênio que devido à aplicação de uma diferença de potencial é aquecido e acelera os elétrons que são atraídos pelo anodo, e logo após, passa por uma série de três lentes eletromagnéticas. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. O sinal do detector é transmitido a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal da imagem é resultante da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. [22]

Esta técnica possibilita a visualização de imagens com alta resolução, em ordens de grandeza de micro e nanômetro, devido à utilização da emissão de feixe de elétrons que são capazes de captar ponto a ponto uma imagem, além de atingir grandes amplitudes. Por isso, para uma análise da incorporação de partículas nas fibras e também de seus respectivos diâmetros foi necessária a utilização do MEV.

Para que o MEV exiba uma imagem de alta qualidade é preciso que a amostra analisada seja condutiva ou esteja recoberta com algum material condutor, de forma que os elétrons ao colidir na amostra possam levar a informação para que seja transcodificada em imagem. Em materiais que não possuem propriedades condutoras, como é o caso das fibras poliméricas deve-se depositar uma fina camada de um material condutor como, por exemplo,

ouro ou carbono.

Nas amostras de fibras com partículas de amido foi necessário depositar uma fina camada de ouro, por *sputtering*. No caso das amostras com partículas de Vulcan, não foi necessário devido à propriedade de condutividade do carbono.

Para a análise das fibras pelo MEV, foi utilizado o baixo vácuo para que não houvesse o deslocamento das fibras depositadas em uma lâmina de silício, além de poder adquirir uma melhor imagem das partículas a serem incorporadas.

2.7 FTIRS

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF) ou *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIRS) consiste na análise da composição de elementos em uma amostra, a partir dos níveis de energia de átomos ou moléculas que são dependentes da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações e se houver uma variação no momento dipolar elétrico da molécula, então a radiação infravermelha será absorvida [23]

As frequências de vibrações das moléculas são detectadas na região de infravermelho, por isso os espectros são formados através da incidência de um raio infravermelho que passa por um interferômetro Michelson. No interferômetro, o raio é dividido em dois através do divisor de feixe, passando um feixe para um espelho fixo e outro para um espelho móvel, após refletir em seus respectivos espelho, os feixes se combinam, deixando o interferômetro para interagir com a amostra e irem em direção ao detector como mostrado na figura 6. Dependendo do ângulo em que o espelho móvel se encontra, a interferência pode ser construtiva ou destrutiva.

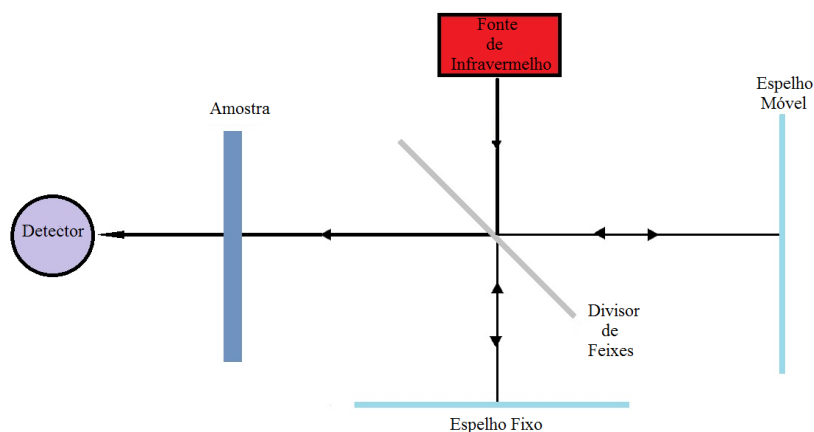


Figura 6 : Esquema óptico do interferômetro de Michelson.[24]

O espectro é obtido de acordo com o teorema desenvolvido por Fourier, qualquer função matemática pode ser expressa em uma soma de ondas senoidais, no caso, representada pelo interferograma que contém informações as quais são convertidas em um espectro de intensidades relacionadas com suas respectivas frequências. [24]

Esta técnica foi utilizada para verificação da incorporação de partículas nas fibras poliméricas, comparando as amostras de fibras com partículas e a amostra de fibras sem partículas introduzidas e analisando suas respectivas composições.

3. INCORPORAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE AMIDO NAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

3.1 Introdução

O amido por ser um polissacarídeo que apresenta características como a biocompatibilidade e a porosidade, fato que implica na capacidade de adsorção de compostos orgânicos em sua superfície, é um polímero apropriado para a introdução em fibras poliméricas. Tendo como objetivo analisar e caracterizar a possível incorporação de partículas de amido nas fibras poliméricas, uma vez sabendo que há a possibilidade de alteração nas estruturas físicas e químicas das fibras, proporcionando à possibilidade de serem uma membrana sensorial ou até mesmo qualitativas. Os procedimentos a seguir correlacionam métodos para possível incorporação e análises que irão comprovar se há partículas de amido ou não nas fibras poliméricas depositadas.

3.2 Metodologia

As fibras foram produzidas por *electrospinning* a partir de uma dispersão de grânulos de amido de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz, 5µm, obtenção caseira) e poliácridonitrila (PAN) em N,N dimetilformamida (DMF), com razões PAN/amido variando de 0 a 7 em massa. Na tabela I estão resumidas as proporções de polímero e amido usadas no experimento. Foi preparada inicialmente 10 ml de solução com 6% de PAN em massa. Foram adicionadas quantidades de amido proporcionais a massa de PAN, como descrito na tabela.

Tabela I: razões PAN/amido (com 6% concentração PAN em massa)

PAN/Amido	1:0	1:0,3	1:0,5	1:0,7	1:1	1:2	1:3	1:5	1:7
Amido (mg)	0	180	300	420	600	1200	1800	3000	4200

Devido à facilidade que as partículas de amido possuem em adsorver compostos orgânicos na superfície, as partículas foram adicionadas à solução polimérica imediatamente antes do processo de deposição eletrostática. Observou-se durante o processo que se as

dispersões forem armazenadas por tempo longo, tende-se formar precipitados no fundo do recipiente, o que influencia na produção das fibras e o processo de produção é dificultado.

A fim de relacionar a concentração com as características e a morfologia das fibras, foi feita a medida de viscosidade relativa das dispersões PAN/amido. Conforme descrito no item 2.5, a viscosidade relativa é a relação entre o tempo de escoamento da dispersão de PAN/amido e o tempo de escoamento da solução referencial (PAN/DMF), mantendo-se o volume constante.

Para obter o diâmetro, observar e caracterizar a morfologia das fibras, estas foram depositadas sobre substrato de silício e posteriormente avaliadas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para comprovar a efetiva incorporação das partículas e avaliar a interação entre o polímero e as partículas foram realizadas análises de infravermelho nas fibras depositadas sobre substratos de silício.

E finalmente para verificar se as fibras feitas com PAN/amido servem como material ativo para a detecção de VOC's e água, como proposto, fibras foram eletrodepositadas sobre a superfície de cristal de quartzo para medidas na QCM e também em anéis metálicos funcionando como uma membrana sensorial.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 *Viscosidade relativa*

A variação da viscosidade relativa apresenta um comportamento diferente do observado anteriormente na incorporação de partículas em soluções de PAN [25].

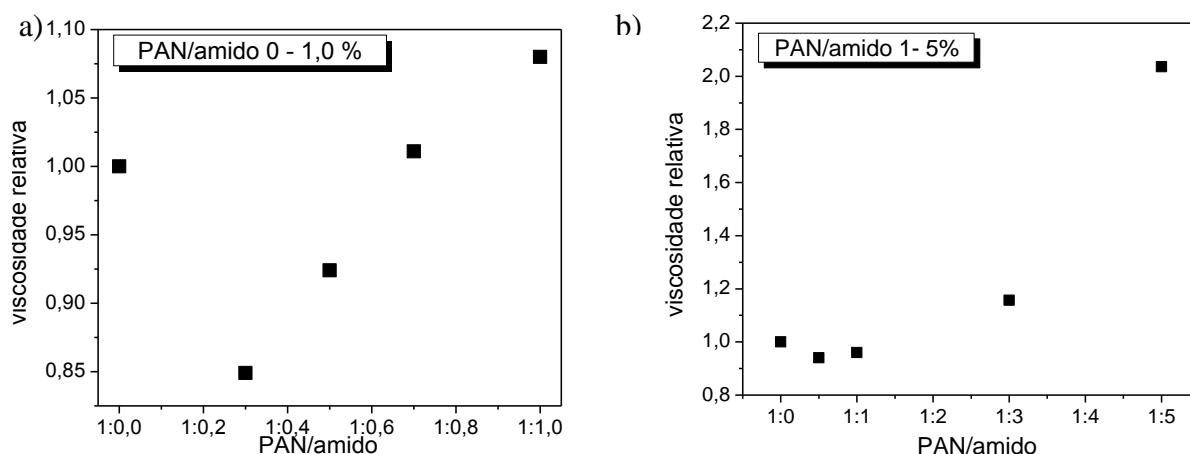


Figura 7: Viscosidade relativa das dispersões PAN/amido, a) 0 a 1% em massa, b) 1 a 5% em massa

Considerando as premissas observadas na figura 7: a) viscosidade relativa de soluções de PAN/amido apresenta aumento [11]; b) adição de partículas de amido à solução de PAN/DMF diminui a viscosidade relativa [25], amido e PAN devem apresentar interações fortes, do tipo ponte de hidrogênio, devido à presença de nitrogênio no polímero, podemos propor um modelo qualitativo e simples como segue.

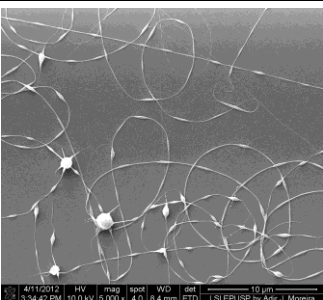
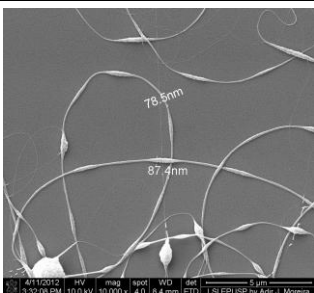
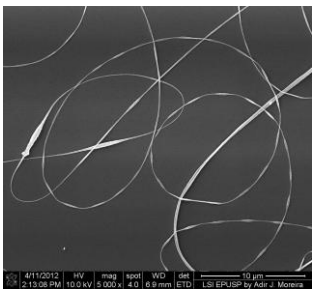
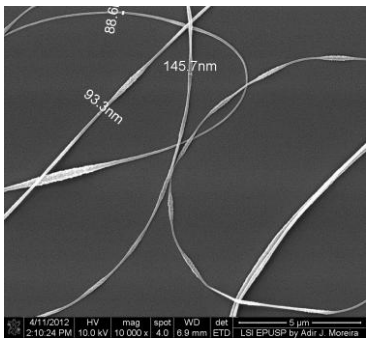
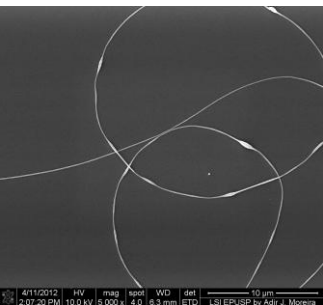
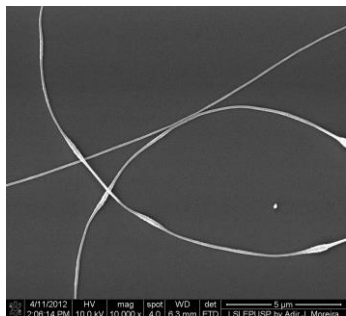
Inicialmente, nas dispersões com composição PAN/amido até 1:0,3 em massa, a adição de amido favorece a remoção da molécula de PAN do meio da solução, devido à uma das características da partícula do amido que é ser porosa e à sua alta capacidade de adsorção na superfície. Essa observação indica que inicialmente há uma interação entre a partícula do amido e a molécula do PAN, ou seja, a partícula do amido adsorve as moléculas de PAN até que sua superfície sature, neste intervalo a viscosidade relativa tende a cair devido a esta interação. Após a saturação da superfície da partícula ocorrer, nas dispersões com composição PAN/amido até 1:1, a molécula de PAN terá maior interação com a própria molécula de PAN (molécula/ molécula) do que com a superfície (molécula/partícula), o que fará com que a viscosidade tenda a aumentar.

Após essa faixa, nas dispersões com composição de PAN/amido acima de 1:1, as interações se tornam complexas, com as partículas de amido estando próximas o suficiente uma das outras e passa a não ter somente interação entre as moléculas de PAN como também interação ente as partículas de amido na dispersão, ocorrendo a interação não somente entre as moléculas mas também interações entre partículas, o que resulta em um aumento significativo da viscosidade relativa no intervalo de concentração em massa de PAN/Amido de 1:1 até 1:5.

Em razões acima de 1:5 as interações são tão fortes que a dispersão muda de propriedade e não é mais possível avaliar a viscosidade, pois a interação das partículas se tornam tão fortes que a formação de precipitados impede a medição da viscosidade da dispersão, o que caracteriza ser inviável obtenção de fibras com dispersão com concentrações de amido maior que 1:5.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fibras resultantes foram analisadas por MEV, para obter as dimensões e a superfície das fibras. A seguir, fotos das fibras nas proporções de PAN/amido de 1:0; 1:1; 1:3; 1:5 e 1:7, respectivamente:

Concentração de amido	Imagens MEV	
	5000 X	10000 X
0		
1		
3		

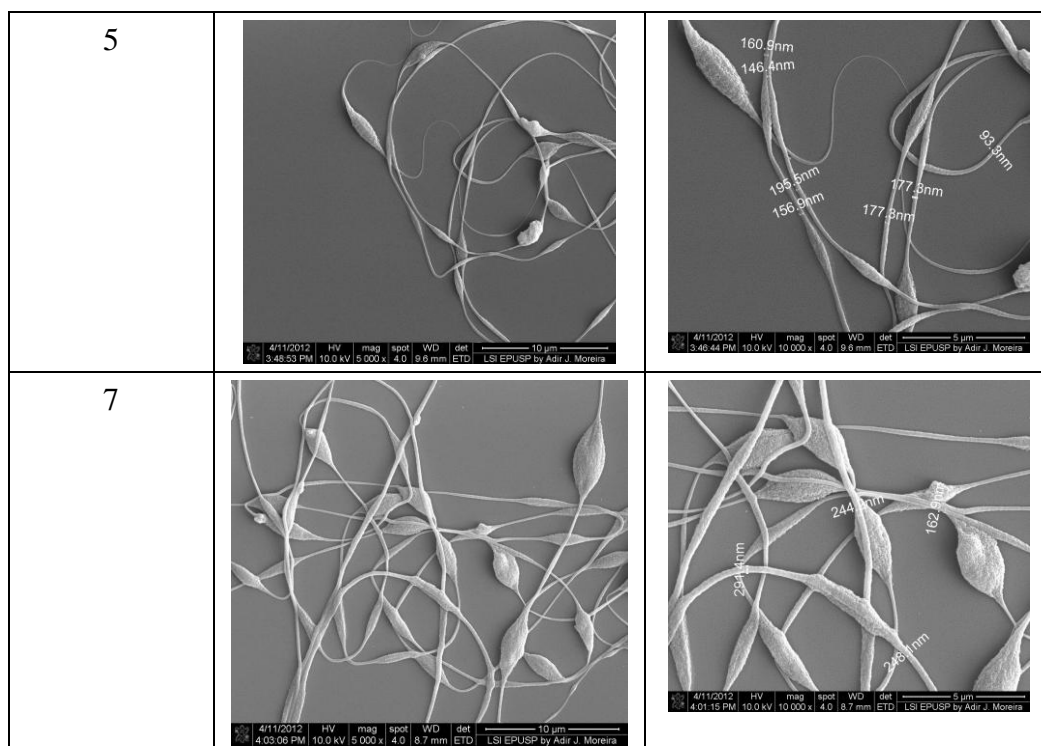


Figura 8: Imagens MEV das fibras obtidas com diferentes concentrações de amido adicionadas a solução polimérica.

Análises por microscopia ótica confirmam a incorporação das partículas nas fibras, conforme demonstrado na figura 9:

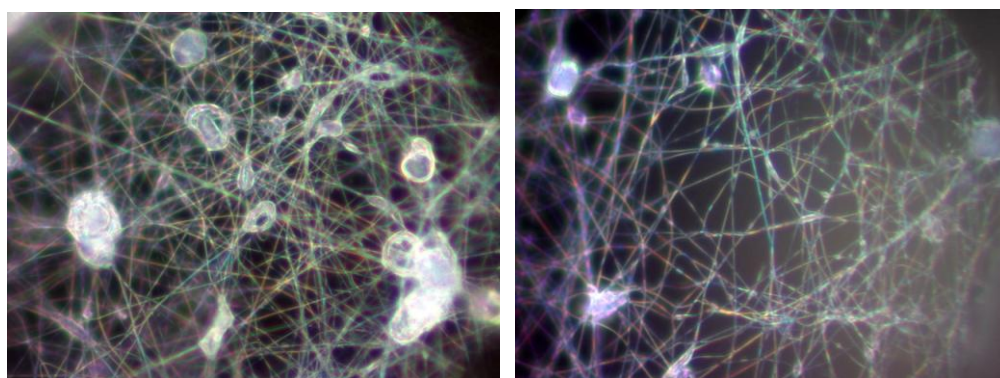


Figura 9: Fotos das fibras incorporadas com partículas de amido tiradas no microscópio óptico.

3.3.3 *Análise do diâmetro*

As imagens obtidas por MEV das fibras obtidas por dispersões de PAN/Amido,

mostram variações no diâmetro, que por serem semelhantes a contas em um colar são chamados na literatura de “beads” como visto na figura 10. Os “beads” podem tanto ser resultantes de variações nos parâmetros de processo da deposição eletrostática (*electrospinning*) (viscosidade da solução, potencial elétrico aplicado), como também comprovar a incorporação das partículas de amido nas fibras.

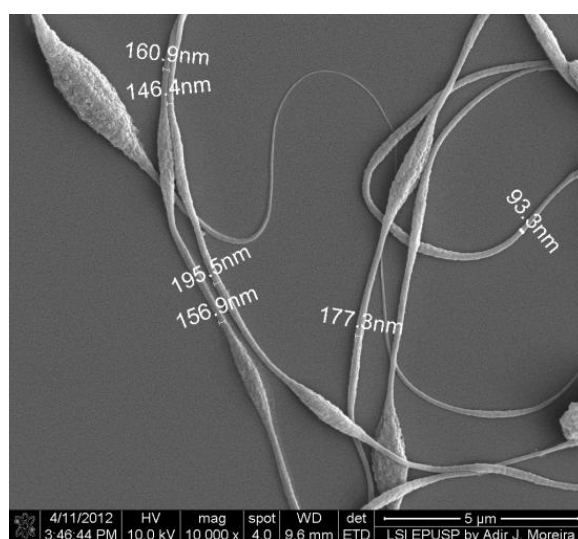


Figura 10: Exemplo da medida do diâmetro das fibras PAN/amido 1:3

Os diâmetros das fibras foram medidos nas porções contínuas das fibras, pois seria incoerente fazer medições aonde há “beads”, uma vez que eles podem variar de forma incerta. Para cada razão de PAN/Amido foram feitas diversas medidas dos diâmetros para obter uma média de variação de diâmetro para cada proporção. A partir desta média foi plotado um gráfico da relação do diâmetro com a concentração de amido. Observa-se na figura 11 que o diâmetro da fibra aumenta exponencialmente em relação a concentração de amido, o que reforça a hipótese de incorporação de partículas.

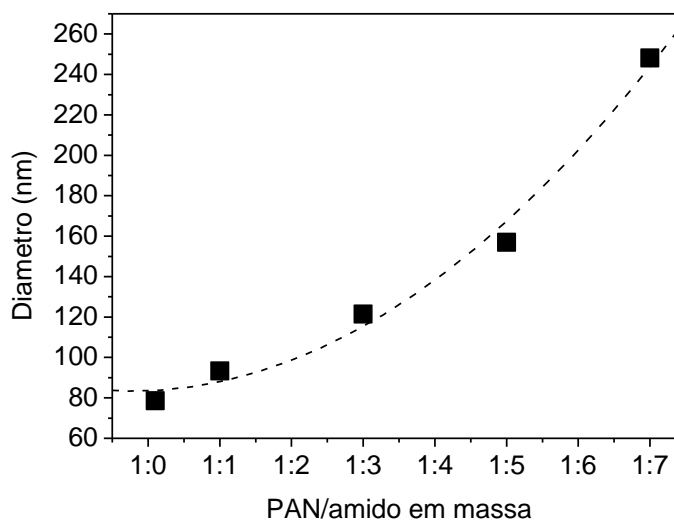


Figura 11: Variação do diâmetro em função da razão PAN/amido

3.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIRS)

Para entender melhor as interações químicas entre PAN/amido foram feitas análises FTIRS (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier). Os resultados obtidos são mostrados na figura 12. Nesta figura são mostrados os espectros obtidos para fibras de PAN e para as fibras de PAN/amido com razões entre 0,1 e 7. As bandas referentes ao PAN confirmam as observações dadas por Serkov [25], as bandas são bem definidas indicando um polímero com estrutura bem organizadas. No entanto mesmo para razão em massa de 1:0,1 a inclusão das partículas de amido causam alargamento das bandas mostrando que há interação entre os compostos. As bandas atribuídas às espécies CO ($1190-950\text{ cm}^{-1}$) e OH ($3600-3000\text{ cm}^{-1}$) ao características do amido de mandioca [26]. A banda CH_n bands (2933 and 2881 cm^{-1}) aparece alargada provavelmente devido a fortes interações do amido com a cadeia de PAN.

As interações do polímero com os radicais nitrila não são importante já que a banda em 2245 cm^{-1} praticamente desaparece e a banda em 1590 cm^{-1} se desloca para números de onda menores. Em outras palavras, as ligações de hidrogênio com os radicais do amido predominam. Estes resultados estão de acordo com as análises de microscopia eletrônica de varredura.

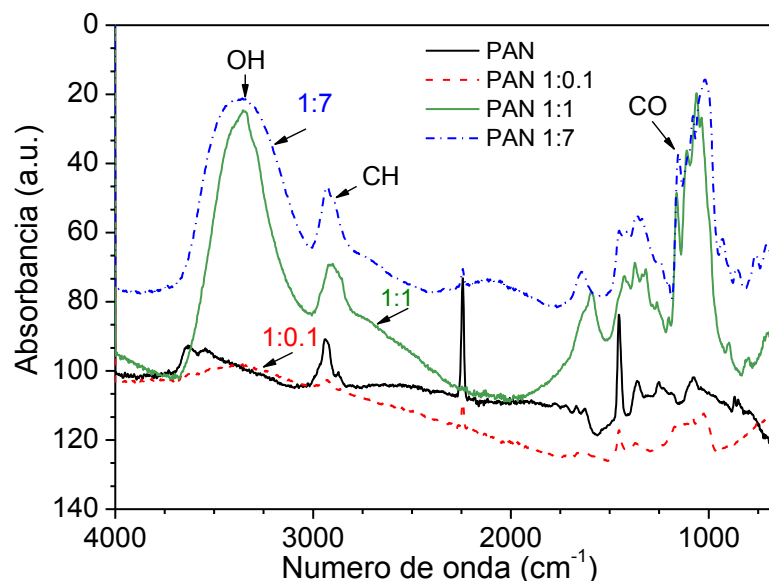


Figura12: Espectro FTIR para as fibras feitas com PAN e PAN/amido

3.3.5 Quartz crystal microbalance (QCM)

Com o objetivo de verificar se as fibras feitas com PAN/amido servem realmente como material ativo para a detecção de VOCs e água, como era objetivo inicial deste trabalho, fibras foram eletrodepositadas sobre a superfície de cristal de quartzo para medidas de QCM e também em anéis metálicos.

A exposição do cristal de quartzo recoberto com as fibras a vapores de n-hexano e 2-propanol não resultaram em modificação do sinal, entretanto, quando o sistema é exposto a 10% de umidade relativa uma variação irreversível do sinal de aproximadamente 10 Hz foi observada. Este resultado sugere que as moléculas de água podem permear as cadeias de PAN, provavelmente devido a formação de ligações de hidrogênio, enquanto que as moléculas de 2-propanol e n-hexano não conseguem permear, muito provavelmente devido ao tamanho destas últimas. Na figura 13 mostramos um resultado obtido para a variação de umidade.

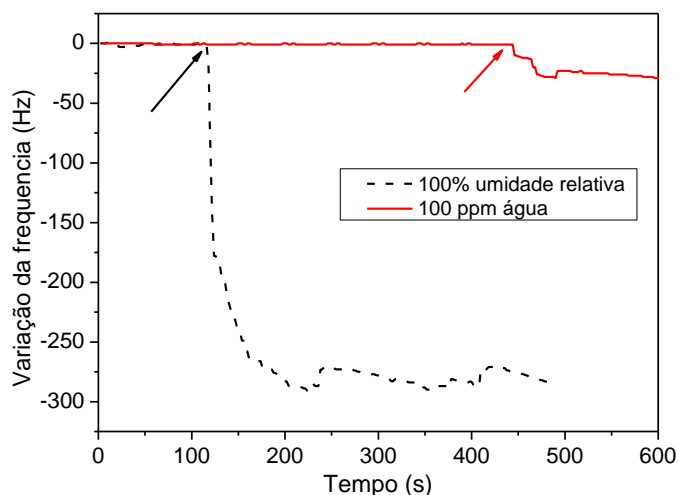


Figura 13: medidas QCM

A permeação seletiva da água através do PAN pode ser explicada da seguinte forma: dentro da fibra a presença do amido atua como um suporte que irá reter um grande número de moléculas de água o que explica a variação de 10 Hz na frequência de oscilação para 100ppm de água. Este fenômeno pode ser aplicado de diferentes formas como por exemplo, na pré-concentração em microTAS ou como camada sensível em sensores. [27]

O comportamento das partículas de amido em fibras é diferente do em filmes poliméricos depositados por plasma. Em filmes poliméricos que possuem radicais fluorados obtidos por Lima [10] o filme é permeável e permite a adsorção de 2-propanol. O uso das fibras é mais vantajoso por evita os efeitos de difusão que causam atraso na medida de QCM.

3.4 Conclusões parciais

Comprovou-se que é possível incorporar partículas de amido a fibras de PAN, pois há fortes interações entre as partículas de amido e moléculas poliméricas, onde forma-se ponte de hidrogênio, estabelecendo uma ligação forte.

Ao longo do procedimento observou-se que se obtêm dispersões com propriedades variáveis o que é importante na fabricação de sensores, tendo em vista a característica do amido, que por ser tem a propriedade de adsorção, o que pode ser essencial na fabricação de sensores e blendas.

4. INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE CARBONO NAS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

4.1 Introdução

O Vulcan XC-72 que foi utilizado nos experimentos é um dentre mais de 50 tipos de negro de fumo comerciais disponíveis [28], tendo como características: ser muito pigmentado, apresentar propriedades modificadoras de resistência mecânica e propriedades condutivas, motivo pelo qual se estudou a incorporação de tais partículas em fibras poliméricas obtidas a partir de uma solução de PAN/DMF e pelo processo de *electrospinning*. As partículas do Vulcan são constituintes de um determinado alótropo do carbono elementar, em sua forma não combinada, conhecido como negro de fumo ou negro de carbono (*carbon Black*). Este capítulo tem como objetivo a análise das propriedades das fibras obtidas de soluções poliméricas puras ou adicionadas de negro de fumo, e a sua aplicação em sensores, atuando como membranas que possuem a função de interagir com contaminantes em um fluxo gasoso.[29]

4.2 Metodologia

As fibras foram produzidas por deposição eletrostática (*electrospinning*) a partir de uma dispersão de partículas de carbono comercial (Vulcan XC 72) e poliacrilonitrila (PAN) dissolvidos em N,N dimetilformamida (DMF), os dois últimos reagentes obtidos da Sigma-Aldrich. Foram realizadas duas séries de experimentos, na primeira as razões entre polímero (PAN) e as partículas de carbono nas dispersões foram de 0 a 2% em massa e na segunda de 0 a 1%. Na tabela II estão resumidas as massas proporcionais de polímero e negro de fumo usado nos experimentos. Na primeira série foram preparadas 4 amostras com 2 mL cada. Na segunda série foram preparadas 6 amostras, cada uma com 4 mL. Todas com 6% em massa de PAN.

Tabela III: Proporções de PAN/Vulcan usadas no experimento (240 mg de PAN).

PAN/Vulcan	1:0,1	1:0,3	1:0,5	1:0,7	1:1
Vulcan (mg)	24	72	120	168	240

No sistema PAN/amido observou-se que o amido devia ser adicionado à solução polimérica após se fazer a mistura PAN/DMF, para evitar a formação de aglomerado. No caso do sistema PAN/Vulcan, devido alta hidrofobicidade que as partículas de carbono possuem, os dois sólidos (PAN e Vulcan) foram pesados e misturados antes da adição do solvente. Se as partículas de carbono são adicionadas a solução polimérica após a mistura, observa-se a formação de aglomerados de carbono. Se for armazenada por tempo longo a dispersão pode precipitar e a produção das fibras é dificultada.

Da mesma forma que no estudo da incorporação de amido, as fibras foram depositadas sobre substrato de silício e avaliadas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar a morfologia da fibra e obter os diâmetros. Foi medida a viscosidade relativa das dispersões a fim de relacionar a concentração com as características e a morfologia das fibras. Conforme descrito no item 2.5 a viscosidade relativa é a relação entre o tempo de escoamento da dispersão de PAN/amido e o tempo de escoamento da solução pura (PAN/DMF), mantendo o volume constante.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 1ª série de experimentos

As imagens na figura 14, obtidas no MEV, mostram as fibras depositadas com dispersões PAN/Vulcan nas proporções de 1:0,5; 1:1 e 1:2. Para a dispersão PAN/Vulcan com proporções acima de 1:2, as partículas ficam extremamente aglomeradas dificultando o processo de deposição eletrostática e a consequente obtenção de fibras.

Observa-se na Figura 14 a presença de clusters, provavelmente resultantes da aglomeração do polímero e das partículas de carbono que são eletrodepositadas juntamente com as fibras durante o processo. Provavelmente aparecem entre as partículas de carbono e o polímero interações fortes devido à pequena dimensão da partícula e ao grande volume da molécula de polímero. Esses aglomerados são extremamente importantes para entendermos que a fibra possui uma razão área superfície maior que a de um filme.

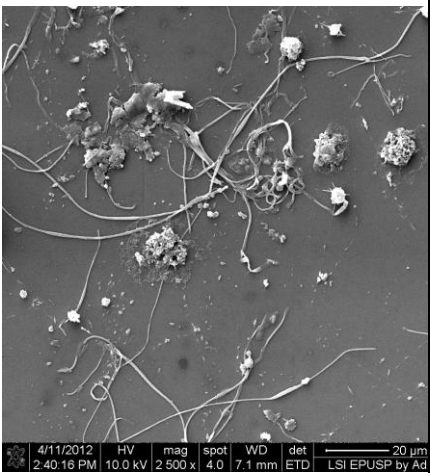
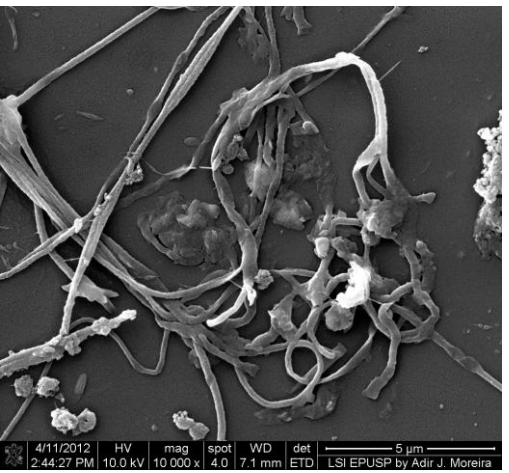
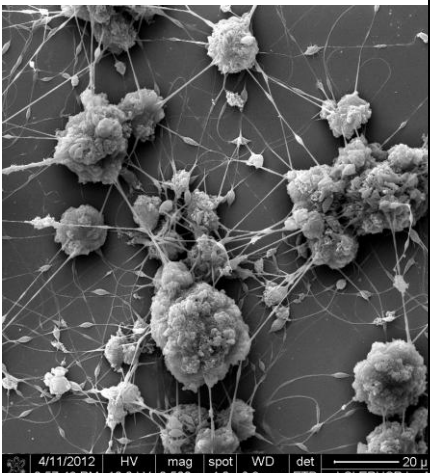
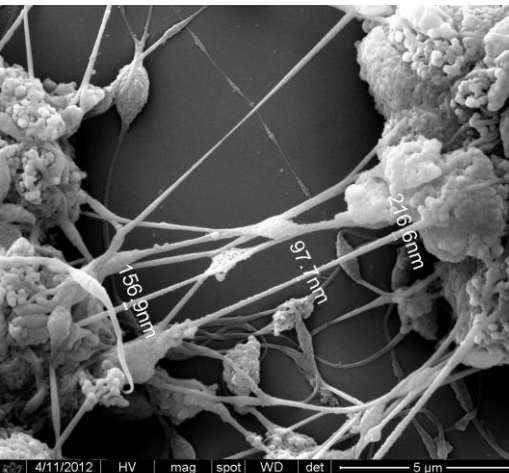
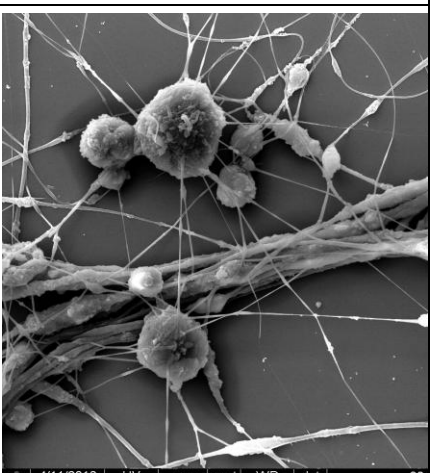
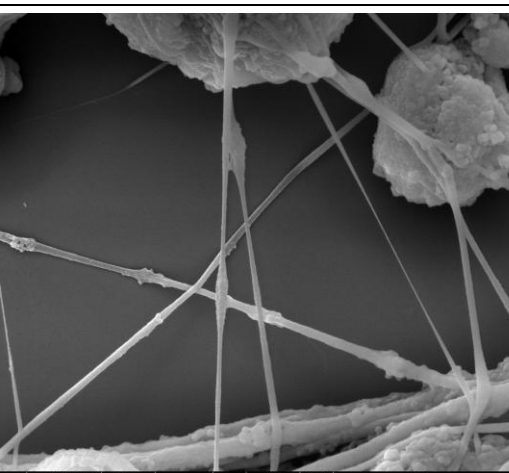
PAN/Vulcan	Imagens MEV	
	2500 X	10000 X
1:0,5		
1:1		
1:2		

Figura 14: Imagens MEV das fibras obtidas com diferentes concentrações de negro de fumo adicionadas a solução polimérica.

Durante o processo de *electrospinning* observa-se na figura 15 que o Vulcan é “espirrado” juntamente com as fibras, demonstrando que está incorporado na solução, mas as medidas MEV mostram que parte das partículas aglomeram e não formam fibras.



Figura 15: Foto das fibras com partículas de Vulcan depositadas no coletor pelo processo de *electrospinning*.

Na tabela III estão os valores dos diâmetros das fibras obtidos das imagens MEV. Os valores foram obtidos nas porções contínuas das fibras. Através do diâmetro das fibras verificado pode-se observar uma comprovação da incorporação de partículas de carbono na fibra.

Tabela III: Diâmetros das fibras em função da razão PAN/Vulcan para a 1ª série de experimentos

PAN/Vulcan	Diâmetro (nm)
1:1	159,9
1:2	208,3

As medidas de condutividade foram feitas em quadrados com 1x1 cm desenhadas sobre substrato de vidro. As amostras foram secas em prato quente a aproximadamente 100°C. Neste caso não foi possível obter os valores de condutividade, pois após secar os filmes descolavam do substrato de vidro.

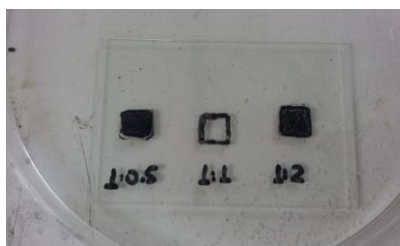


Figura 16: Imagem do filme precursor da solução polimérica com partículas de Vulcan, sobreposto em lâminas de vidro.

Com objetivo de confirmar os resultados observados nesta série de experimentos, uma nova série com mais amostras, mas com concentrações até 1:1 em massa foi feita. Alguns cuidados na preparação da dispersão foram observados tais como controlar a temperatura de aquecimento, velocidade e tempo de agitação.

4.3.2 2ª série de experimentos

4.3.2.1 Medidas de Condutância

A medida de condutância foi obtida a partir da medida de resistência, que foi feita usando-se um multímetro convencional em um filme depositado a partir da mesma dispersão usada para fazer as fibras, sobre substrato de vidro e seco sobre prato quente.

Foi analisado que o filme conduzia, observou-se variações nos valores de condutividade para as diferentes concentrações estudadas. Observou-se também, que após uma semana de armazenamento ao ar, os filmes descolam do substrato, o que reforça a hipótese de interação partícula-partícula. Na figura 17 são mostradas as imagens das estruturas usadas para as medidas de condutância no momento da medida e uma semana depois.



Figura 17: amostra preparada para medir a condutividade da mistura PAN/Vulcan

O cálculo dos valores de condutância em função da quantidade de Vulcan adicionado a dispersão foi feito considerando a expressão:

$$G = \frac{1}{R}$$

Pode-se dizer que conforme a proporção de Vulcan aumenta nas amostras, há um aumento da condutância, visto que entre a solução PAN/Vulcan 1:0,5 e 1:0,7 há um aumento no valor de **G** de uma ordem de grandeza. Já a partir da razão 1:0,7, o valor começa a ficar constante sugerindo que se mais Vulcan for adicionado, a condutância não mudará.

Os resultados obtidos estão resumidos na tabela IV a seguir:

Tabela IV: Medida de resistência e sua respectiva condutância para cada concentração de PAN/Vulcan

PAN/Vulcan	R (K Ω)	G (mS)
1:0,1	-	-
1:0,3	17,40	0,057
1:0,5	3,80	0,26
1:0,7	1,85	0,54
1:1	1,81	0,52

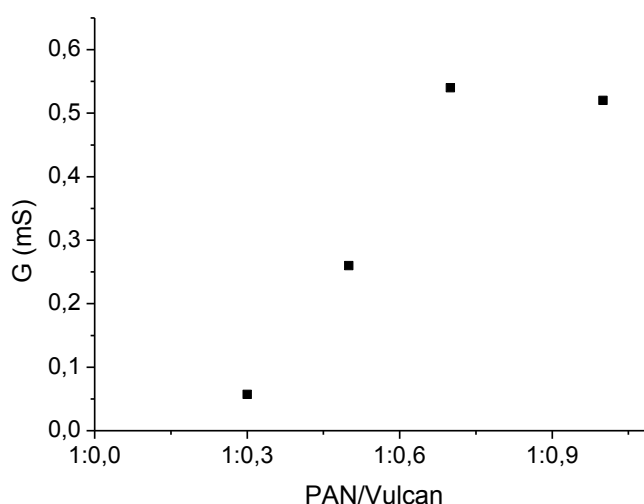


Figura 18: Relação de diferentes concentrações PAN/Vulcan com suas devidas condutâncias.

Portanto, a condutância das estruturas se dá através das partículas de carbono,

conforme a quantidade de partículas aumenta, mais próximas ficam umas das outras, resultando em aumento da condutância. No entanto, há uma saturação acima da qual os valores de condutância não mais variam.

4.3.2.2 Medida da viscosidade relativa

Figura 19: Exemplo do aparato adaptado, tipo copo Ford, usado para medir a viscosidade relativa.



Foram feitas medidas de viscosidade relativa, em soluções com concentrações em massa de: 1:0,1; 1:0,3; 1:0,5; 1:0,7 e 1:1,0. Para realizar as medidas usamos um viscosímetro adaptado semelhante a copo Ford como mostrado na figura 19 e os valores foram obtidos a partir da relação:

$$\eta_{dispersão} = \frac{t_{disp. vulcan}}{t_{solução}}$$

Todas as medidas foram repetidas 3 vezes e tirada a média. Os valores da viscosidade relativa apresentados na Tabela IV foram obtidos dividindo-se os tempos medidos para cada concentração pelo tempo de escoamento da dispersão sem adição de Vulcan. Na figura 20 observa-se que a viscosidade relativa aumenta linearmente com a concentração sugerindo que a interação partícula-partícula é o efeito predominante neste sistema.

TabelaV: Medidas de Viscosidade de dispersões de Vulcan

PAN/vulcan	Tempo 1 (min)	tempo 2 (min)	tempo 3 (min)	média (min)	viscosidade Relativa
1:0	2:25.10	2:26.41	2:25.51	2:25.67	1
1:0,1	3:05.88	3:03.55	3:05.06	3:04.83	1,329
1:0,3	3:56.75	4:00.61	4:03.61	04:26.99	1,728
1:0,5	4:32.94	4:31.01	4:35.04	4:32.96	1,963
1:0,7	5:12.88	5:13.02	5:11.96	5:12.62	2,249
1:1	8:15.10	8:14.03	8:22.57	8:17.23	3,577

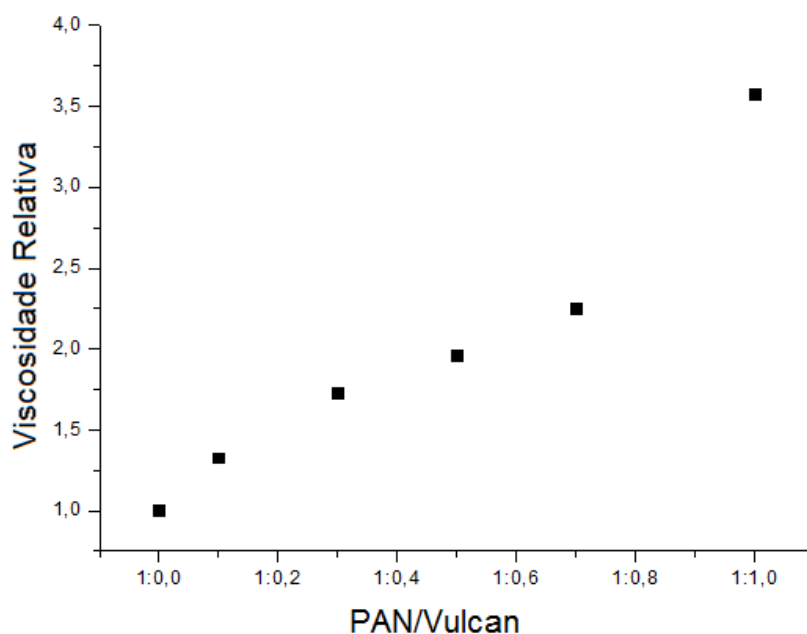
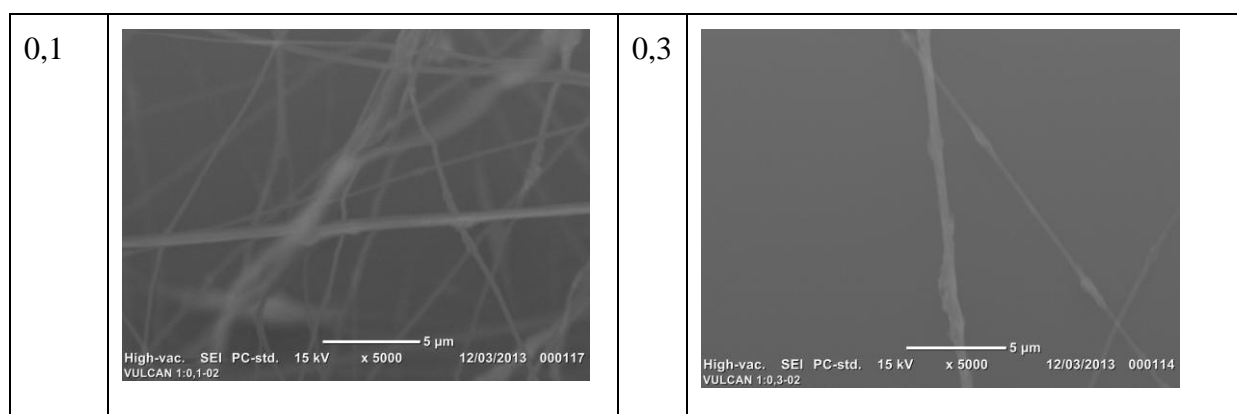


Figura 20: Variação da viscosidade relativa em função da concentração de vulcan adicionado a solução polimérica.

4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



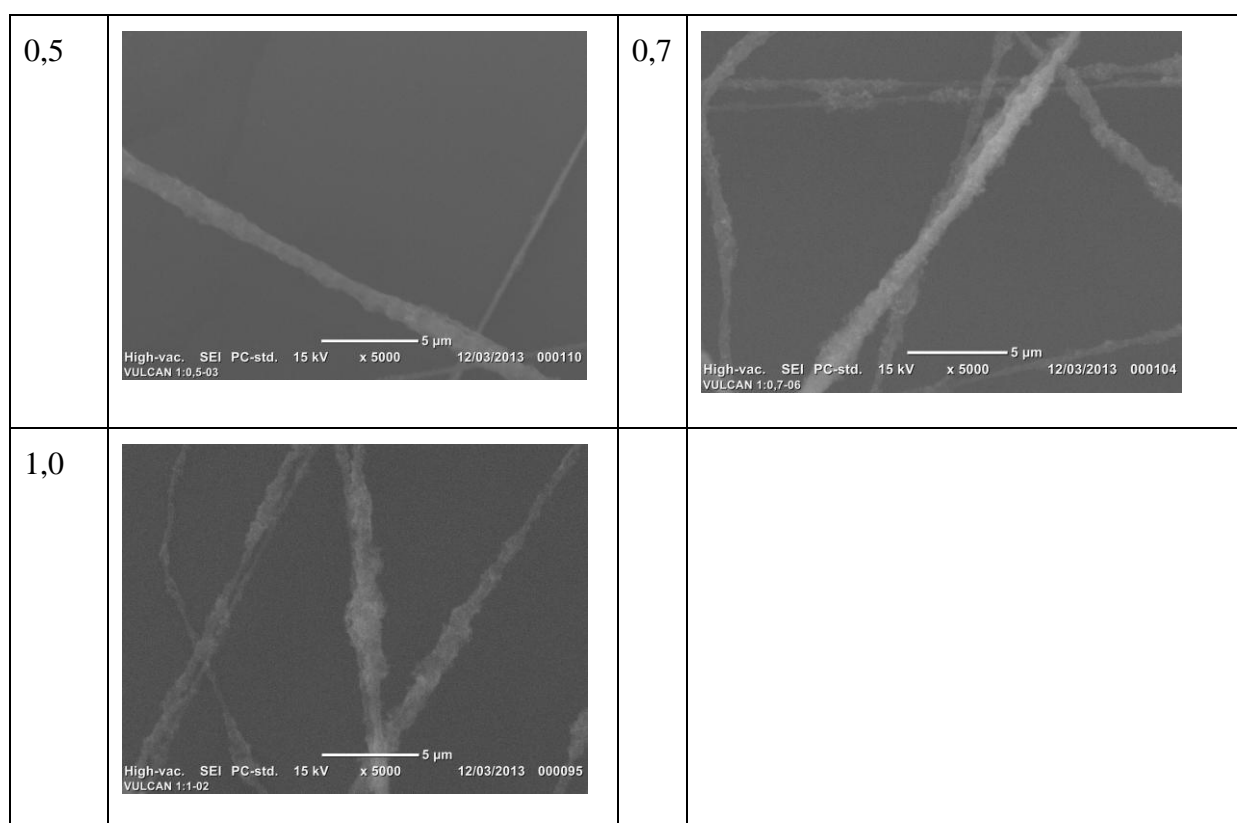


Figura 21: imagens SEM das fibras com partículas de Vulcan

As imagens MEV da figura 21 foram obtidas no microscópio Jeol SEI e não foi depositado ouro sobre as amostras. As imagens relativamente claras obtidas no microscópio sugerem que as fibras com partículas de Vulcan incorporadas são condutivas, confirmando os resultados obtidos na medida de condutividade dos filmes feitos com a mesma dispersão. Observa-se também nessas imagens que a rugosidade da superfície das fibras aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de partículas, confirmando os resultados anteriores.

As análises por microscopia óptica confirmam a incorporação das partículas. Na figura 22 são mostradas imagens obtidas de fibras depositadas sobre uma folha de alumínio onde havia um furo, permitindo visualizar as fibras sem a interferência do substrato. Nas imagens obtidas é possível visualizar as partículas de Vulcan dentro das fibras confirmando a efetiva incorporação das mesmas. Na figura 22 b) observamos também alguns clusters de Vulcan. Como as membranas não são planas, os clusters aparecem ligeiramente fora de foco.

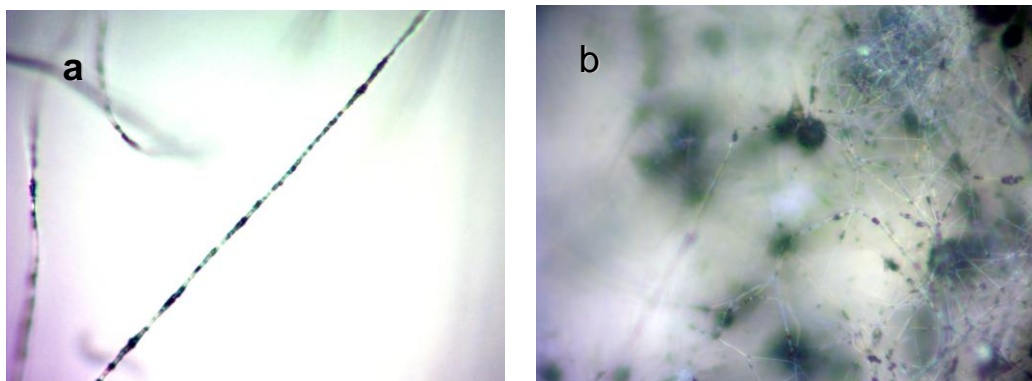


Figura 22: imagens das fibras com partículas de Vulcan incorporadas obtidas através do microscópio óptico Carl Zeiss. a) 1000X; b)500X

4.4 Conclusões parciais

Os resultados demonstram que partículas de carbono são incorporadas na dispersão e nas fibras. Interações fortes entre as partículas e o polímero favorecem a formação de aglomerados que aumentam a viscosidade da dispersão e consequentemente o diâmetro das fibras.

O filme da solução de PAN+DMF com partículas de Vulcan são condutivos e quando armazenados por longo tempo podem descolar.

5. CONCLUSÕES

Comprovou-se que é possível incorporar partículas tanto de amido como de carbono em fibras poliméricas a base de PAN, pois aparecem fortes interações entre as partículas e as moléculas de polímero. Foram obtidas dispersões com propriedades variáveis o que é importante na fabricação de camadas sensíveis para aplicações em sensores. O amido por ser poroso tem a propriedade de adsorção, o que pode ser essencial na fabricação de sensores e blends.

Fibras de PAN/amido depositadas sobre cristal de quartzo, quando expostas a 10% de umidade relativa apresentam uma variação irreversível do sinal de aproximadamente 10 Hz, sugerindo que as moléculas de água podem permear as cadeias de PAN. O comportamento das partículas de amido em fibras é diferente do comportamento em filmes poliméricos depositados por plasma. Sugerindo que o uso das fibras é mais vantajoso por evita os efeitos de difusão que causam atraso na medida de QCM.

As partículas de carbono incorporadas na dispersão e nas fibras favorecem a formação de aglomerados que aumentam a viscosidade da dispersão e conseqüentemente o diâmetro das fibras. Demonstrou-se que as partículas são efetivamente incorporadas nas fibras e que essas são condutivas. A condutividade depende da quantidade de Vulcan adicionado solução polimérica. Membranas produzidas com as fibras atuaram como filtro para vapores orgânicos [30].

Desta forma, pode-se concluir que é possível incorporar diferentes tipos de partículas a soluções poliméricas e que os mecanismos envolvendo na interação entre o polímero e as partículas dependem do tipo de partícula.

Este foi um estudo prospectivo da possibilidade de incorporação de partículas. Estudos, mais detalhados e envolvendo diferentes polímeros e diferentes partículas devem ser feitos baseados nos resultados aqui obtidos.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para a continuidade deste trabalho são apresentadas a seguir:

Fibras adicionadas com partículas de amido:

- ❖ Melhor avaliar o desempenho das membranas feitas com as fibras sobre cristal piezelétrico e com sensores para VOCs.

Fibras adicionadas com partículas de Vulcan:

- ❖ Melhor avaliar desempenho das membranas com partículas de Vulcan em sensores de VOCs.
- ❖ Investigar a contribuição da presença das partículas na formação de fibras de carbono.
- ❖ Verificar a condutividade e correlacionar com as concentrações de Vulcan adicionadas.
- ❖ Investigar a adsorção de ftalocianina a fibras adicionadas com Vulcan.

7. TRABALHOS APRESENTADOS

1. Silva, Ana N. R.; Silva, M. L P.; Fachini, Esteban; Dias, R. N; Nishida, Luana S.; “PAN/Starch Composite Nanofibers as a Selective Membrane For Sensor and MicroTAS” Anais do 8th Ibero-American Congress on Sensors (Ibersensor 2012), 2012. p. 107-108.
2. Dias, R. N; Nishida, Luana S; Silva, Ana N. R.; “Caracterização Da Interação Amido Em Solução Polimérica De PAN/DMF” 14º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica FATEC-SP, 2012, Sao Paulo. Boletim Técnico Da Faculdade De Tecnologia De São Paulo, 2012. v. 34. p. 36.
3. Nishida, Luana S; Dias, R. N; Silva, Ana N. R., “Caracterização De Soluções Com Partículas De Vulcan Incorporadas” 14º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica FATEC-SP, 2012, Sao Paulo. Boletim Técnico Da Faculdade De Tecnologia De São Paulo, 2012. v. 34. p. 38.
4. Nishida, Luana S; Dias, R. N; Silva, Felipe L.; Silva, Ana N. R.; Silva, M L P “Water adsorption on PAN/starch fiber composites” Anais do XI Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais SBPMat, 2012. Florianopolis, SC.
5. Nishida, Luana S; Dias, R. N; Silva, Ana N. R.; Silva, M L P; “Incorporação De Nanopartículas De Carbono Em Nanofibras Poliméricas” Anais do 20º SIICUSP, Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 2012, São Paulo.

8. REFERÊNCIAS

- [1]<<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=nanofibras-produzidas-por-eletrofiacao-sao-patenteadas-por-brasileiros&id=010165090501>> acessado em 14/01/13.
- [2] HUANG, Z.M., et al., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, *Composites Science and Technology* 63, 2003, p.2225.
- [3]GOMES, D.S.; SILVA, A.N.R., Obtenção de Nanofibras Poliméricas pelo Processo de Deposição Eletrostática, São Paulo:EPUSP, 2005 – Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP.
- [4] WANG, C., et al, *Preparation and characterization of a PAN nanofiber containing Ag nanoparticles via electrospinning*, *Synthetic Metals*, 137, 2003, p.973-974.
- [5] <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/181315?lang=pt®ion=BR>> acessado em 16/04/2013.
- [6] <<http://es.wikipedia.org/wiki/N,N-dimetilformamida>> acessado em 21/03/13.
- [7]<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=DIMETILFORMAMIDA> acessado em 21/03/13.
- [8]GUINESI, L.S., da ROZ, A.L., CORRADINI, E., MATTOSO, L.H.C., de TEIXEIRA, E., da S. CURVELO, A.A, *Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures*, *Thermochim, Acta* 447 (2), 2006, p.190–196.
- [9] <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Amido>> acessado em 22/07/12.
- [10]RODRIGUEZ-PEREZ, M.A., et.al., *Characterization of the structure, properties, and biodegradability*, *Polymer Eng. & Sci*, v.52, 1, 2012, p. 62–70.
- [11]STAR, A., et al, *Nanoelectronic Carbon Dioxide Sensors*, *Advanced Materials*, 16, No 22, 2004, p.2049-2052.
- [12] SILVA, A N R; et. al.; *Mat. Research*, 8,1 (2005) p.105-108.
- [13] <<http://www.cabot.com.br/negro-fumo.html>> acessado em 02/11/12.
- [14]<<http://www.paintshow.com.br/edicao/paintpintura/156/files/assets/seo/page96.html>>

acessado em 06/08/12.

[15] SARON, C.; FELISBERTI, M.I., Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros, *Quím. Nova* [online], vol.29, n.1, 2006.

[16] <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Fuligem>> acessado em 22/07/12

[17] GOMES, D.S., Obtenção de Nanofibras Poliméricas pelo Processo de Deposição Eletrostática, São Paulo, 2005.

[18] COSTA, R.G.F, et al, Eletrofiação de Polímeros em Solução – Parte I: Fundamentação Teórica, *Polímeros*, vol. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

[19]<http://www1.univap.br/spilling/FQE1/FQE1_EXP4_ViscosidadeLiquidos.pdf>
acessado em 02/11/12

[20]<<http://biomedicinaemacao-unip.blogspot.com.br/2012/02/microscopia-optica.html>>
acessado em 19/02/13

[21]< <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>> acessado em 04/04/13

[22]DEDAVID, B.A., GOMES, C.I.; MACHADO, G., Microscopia eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007, edição CEMM – IDEIA-PUCRS

[23] <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0114349_03_cap_03.pdf> acessado em 15/03/13

[24] SMITH, B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press LLC,1996.

[25] SERKOV, A.T., *Fibre Chemistry* **39**, 1, 2007,p. 60-3.

[26] RIBEIRO, R.F., Caracterização de fibras e filmes de poliacrilonitrila extrusada, São José dos Campos-SP, 2010, p.81-84.

[27] SILVA, F.L.; DA SILVA, A.N.R.; DA SILVA, M.L.P., Análise por microbalança de *quartzo* das características de adsorção de nanofibras com amido incorporado, São Paulo, 2012, SICT.

[28]<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/negro.pdf> acessado em 08/03/13

[29] TANAKA, R.; PINTO, L.F; da SILVA, M.L.P., Simulação de fabricação de fibras compósitas em pequenas dimensões, São Paulo, 2012, SICT.

[30] KAEWTATIP, K., TANRATTANAKUL, V., *Carbohydrate Polymers*, 73, 4, 2008, p.647–55.